

Л.К.ЯХОНТОВА А.П.ГРУДЕВ

**МИНЕРАЛОГИЯ
ОКИСЛЕННЫХ
РУД**

СПРАВОЧНОЕ ПОСОБИЕ



Л.К.ЯХОНТОВА А.П.ГРУДЕВ

МИНЕРАЛОГИЯ ОКИСЛЕННЫХ РУД

СПРАВОЧНОЕ ПОСОБИЕ



МОСКВА "НЕДРА" 1987



4894

Яхонтова Л. К., Грудев А. П. Минералогия окисленных руд: Справочное пособие.— М.: Недра, 1987, 198 с.: ил.

На основе современных данных о составе и строении гипергенных минералов систематизировано около 800 минералов окисленных руд. Приведено краткое описание наиболее распространенных или важных с точки зрения типоморфизма минералов. В систематизированном виде дана информация, используемая при расшифровке процессов гипергенеза и оценке рудных месторождений по окисленным выходам. Изложены основные факторы, регулирующие гипергенные процессы; уделено внимание биогенезу и техногенезу. Рассмотрены зоны гипергенеза месторождений.

Для минералогов, геохимиков, изучающих рудные месторождения.

Табл. 51, рисунок, список лит.— 48 назв.

Рецензент: *Ю. Е. Саг*, д-р геол.-минер. наук (Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Продолжая работу по исследованию минерального состава и условий формирования зоны гипергенеза рудных месторождений, начатую 35 лет назад, и обобщив некоторые ее итоги [43], авторы убедились, что истекшее десятилетие ознаменовалось ускорившимся накоплением принципиально новых минералогических данных и интенсивной разработкой генетических концепций, подводящей к возможности конструирования комплексной модели рудного гипергенеза. Все это — актуальная задача современной минералогии. Детальный анализ новых материалов и идей, нередко развивающих гипотезы-провидения В. И. Вернадского, убеждает в необходимости их неотложного освоения, а также требует определенного пересмотра и уточнения ранее имевшегося фактографического и теоретического базиса минералогии гипергенеза. Это и послужило основной причиной составления настоящего справочного пособия.

При написании книги авторы использовали имеющийся у них опыт исследовательской, тематической и преподавательской работы. Сложность проблемы минералогии гипергенеза, хорошо известная специалистам, и новые данные экспериментальных работ будут требовать дальнейшего совершенствования знаний в этой области. Однако авторы надеются, что в предлагаемом виде настоящее пособие может быть полезно специалистам и будет способствовать повышению эффективности исследований в области зоны гипергенеза рудных месторождений.

Предлагаемая книга является справочным изданием необычного плана. Это не справочник по минералам, в котором приводятся константы для минералов и составление которого для гипергенеза остается важнейшей задачей будущего, а справочное пособие, содержащее обзор гипергенных минералов, а также идей и направлений современной гипергенной минералогии.

Авторы хотели бы подчеркнуть, что завершению данной книги во многом способствовали классические работы предшественников и общение со специалистами по минералогии гипергенеза, среди которых хотелось бы отметить в первую очередь Н. В. Белова, А. И. Гинзбурга и Е. К. Лазаренко. Кроме того, авторы признательны за советы и содействие в работе Г. П. Барсанову, И. Д. Савинскому, Г. А. Сидоренко.

Необходимость составления настоящего справочного руководства, дополняющего материал, частично изложенный в ранее вышедшей книге [43], не вытекает из произвольного решения авторов. Скорее, ее следует рассматривать как неизбежное и в известной мере вынужденное звено в цепи работ многих геологов, связанных с освоением рудных месторождений и посвятивших себя изучению гипергенных систем.

В процессе выполнения полевых, лабораторных и экспериментальных исследований авторы в полной мере ощутили, что научное и не в меньшей степени народнохозяйственное значение изучения зоны гипергенеза рудных месторождений к настоящему времени значительно возросло, поэтому попытка определенной систематизации материалов по минеральному составу окисленных руд и их генезису, накопившихся за последние 2—3 десятилетия, не только оправдана, но и необходима.

Классические работы В. Эммонса, С. С. Смирнова, Т. Н. Шадлун, Ф. В. Чухрова, В. В. Щербины, С. А. Юшко в свое время (в основном в первую половину века) явились доказательством плодотворности детального изучения минерального состава и условий формирования зоны гипергенеза рудных месторождений. В последующем (приблизительно в 1950—1975 гг.) эти труды получили достаточно эффективное развитие на новой инструментальной и методической основе. В настоящем справочном руководстве авторы на основе новых данных считали необходимым осветить вопросы, связанные с проблемами вещества и процессов становления и преобразования окисленных руд.

Казалось бы, проведено немало исследований и получены весомые результаты. Тем не менее в самой последней, юбилейной (двухтомной), сводке (1984) журнала «Economic geology» по генезису рудных месторождений проблемы гипергенеза практически (исключая латериты) не затронуты. Даже исходя только из этого весьма характерного факта, неудивительно, что цельного учения о зоне гипергенеза рудных месторождений в настоящее время все еще нет. Более того, не будет преувеличением сказать, что нет и общепризнанного представления о необходимости неотложного формирования такого учения. В связи с этим целесообразно подчеркнуть, что освоение недр показало, как недостаточное, формальное внимание к процессам и продуктам гипергенеза, занимающим, как многими принято считать, крайне небольшой, в относительном выражении, объем и являющимся, скорее всего, не более чем занятой «рудной экзотикой», оборачивается такими

крупными вещественно-балансовыми, соответственно технологическими и в конечном итоге экономическими просчетами, которые уже нельзя назвать словом потери.

Не служит пока достаточным стимулом для создания учения о зоне гипергенеза и давно известный факт наличия важных месторождений собственно окисленных руд (железные руды КМА и Кривого Рога, медные руды Удокана и др.). Курьезно, но именно необычная яркость и мощное развитие гипергенных продуктов в таких образованиях оказывают даже обратное впечатление, возводя такие объекты в разряд неповторимых, а поэтому и неперспективных в будущем.

Не в достаточной мере осознается и тот несомненный факт, что техногенные процессы, возникающие при современной широко-масштабной эксплуатации месторождений полезных ископаемых и относящиеся к разряду гипергенных, с неизбежностью и с весьма существенной результативностью изменяют минеральный состав товарной руды по сравнению с формально запроектированным. Гипергенные преобразования руд к тому же не заканчиваются техногенными процессами при добыче; они, как показывают специальные исследования, проведенные по настоятельным практическим запросам, весьма интенсивно могут продолжаться при складировании и транспортировании товарной руды. Напомним, что в международном масштабе уже вырабатываются проблемы мониторинга качества подземных вод в связи с хозяйственной деятельностью общества. Представляется своевременным привлечение внимания к разработке систем мониторинга качества товарной руды, включающего меры по выявлению технических воздействий на руду, их характеристик, а также разработки мероприятий, направленных на целесообразное регулирование.

Наконец, современные исследования окисленных руд и процессов окисления недопустимо мало учитывают акцентирование В. И. Вернадским [6] того обстоятельства, что все без исключения гипергенные процессы протекают в границах биосферы. Рассмотрение этих процессов без учета биогенного фактора чревато неполным, а зачастую и неправильным пониманием гипергенеза. Новые данные, получением и интерпретацией которых в числе других исследователей занимались авторы настоящего справочного руководства, позволяют также считать совершенно необходимым создание современного учения о зоне гипергенеза рудных месторождений, в котором, наконец, проявилось бы и заняло соответствующее место представление об этой зоне, как о биокосной системе [27, 44].

Сказанного достаточно, чтобы не сомневаться в том, что в современной минералогии с полной очевидностью начался новый этап в изучении зоны гипергенеза, который неминуемо должен завершиться созданием достаточно полной и цельной системы научных концепций с развитой, неизбежно автоматизированной базой знаний и важными практическими рекомендациями. Понятие этого этапа (ориентировочно с 1975 г.) не является искусственным предложением авторов настоящей работы, но имеет в основе

объективные обстоятельства и факты, главнейшие из которых следующие:

1. Заметно усилился интерес минералогов к гипергенным минералам и процессам их образования на рудных месторождениях.

2. В качестве средств исследования на определяющее место выдвигаются современная аппаратура и новые методики, среди которых назовем микрозондовые анализаторы, современные экспериментальные и рентгенструктурные методы, широкое внедрение ЭВМ. Существенно перерабатываются методологическая и философская основы минералогии [44 и др.].

3. Качественный скачок произошел в разработке и использовании в генетических интерпретациях гипергенеза диаграмм состояния (применение сводок типа атласа М. Пурбэ [47]), а также объективных критериев составления уравнений гипергенных процессов [45].

4. В дополнение и развитие классической гидрохимической модели формирования зоны гипергенеза интенсивное развитие получили представления об электрохимической природе гипергенных процессов, о существенной роли кинетических параметров в формировании зоны гипергенеза [43].

5. Найдены факты и сформулированы научные концепции учения о зоне гипергенеза как о биокосной системе [27, 44].

6. Вовлечены в область исследований техногенные минеральные образования и процессы в рудных месторождениях [1, 30, 37].

Появились и первые результаты, связанные с рассматриваемым этапом в изучении зоны гипергенеза. Здесь хотелось бы обратить внимание только на одну категорию этих результатов, но в наибольшей степени существенную, а именно: на минеральный состав окисленных руд, точнее на список минеральных видов, известных в настоящее время в зоне гипергенеза рудных месторождений. Если в первой половине XX в. главнейшие явления гипергенеза почти полностью описывались сотней названий минералов окисленных руд, то в предыдущей сводке авторов [43] зафиксировано уже около 500 минеральных видов. К настоящему времени их число приближается к тысяче¹. К сожалению, открытие новых гипергенных минералов и появление существенно новых данных для ранее установленных не подвергаются серьезному периодическому обобщению и систематизации. В результате в минералогии зоны гипергенеза рудных месторождений практически трудно говорить о наличии системы стандартных справочных данных, необходимых для эффективного проведения работ, связанных с изучением окисленных руд. Авторы, желая оказать возможную практическую помощь исследователям, сочли бы свою очередную задачу выполненной, если бы предлагаемое вниманию читателей справочное пособие, обобщающее последние достижения в исследовании минерального состава окисленных руд, способствовало в известной мере решению задачи создания такой системы.

¹ Здесь так же, как и в предыдущей сводке, не учтены гипергенные минералы радиоактивных элементов.

Окисленные руды месторождений характеризуются чрезвычайно разнообразным минеральным составом и по числу минералов обычно заметно превосходят первичные (гипергенные) рудные ассоциации. К примеру, при окислении пирита дистиллированной водой, содержащей кислород, можно получить десятки различных гипергенных минералов. Одних только сульфатов железа может образоваться в этом случае около 40. А если в растворе окажутся добавочные анионы (CO_3 , PO_4 , AsO_4 и др.), то возможное число гипергенных минералов железа возрастает в несколько раз.

Причины отмеченной диспропорции между количеством минералов в первичных и окисленных рудах скрыты в особенностях физико-химической обстановки в зонах гипергенеза рудных месторождений, которую характеризуют разнообразие кислородсодержащих анионов в гипергенных водах, активность гидратационных процессов, переменная роль окислительных и восстановительных факторов. В результате один и тот же элемент получает возможность проявить себя в гипергенном парагенезисе в составе многих минералов как близких по времени и месту образования (хризокolla, малахит, оливенит), так и разделенных временем и пространством (мелантерит, ярозит, гидрогётит).

Уже при беглом знакомстве с минералогией зоны гипергенеза очевидно резкое преобладание в ней кислородсодержащих соединений, прежде всего солей кислородных кислот (сульфатов, карбонатов, арсенатов, фосфатов, силикатов и др.) и оксидов-гидроксидов. Причина заключается в высокой активности кислорода и воды в условиях зоны гипергенеза. Косвенно об этом свидетельствует заметное повышение массовой доли (в %) кислорода в составе гипергенных образований. В частности, в осадочных породах кларк кислорода становится значительно выше (почти 53 %) по сравнению с различными типами изверженных горных пород (35—45 %).

Элементы с высоким ионным потенциалом, т. е. с достаточно выраженным сродством к кислороду, образуют кислородсодержащие гипергенные минералы. В первую очередь это C, S, P, As, N, Se, Te, у которых ионный потенциал >10 (малый ионный радиус и высокая валентность — 4, 5, 6) и которым свойственны прочные комплексные кислородные анионы, легко мигрирующие в водах зоны гипергенеза и образующие с рудогенными элементами (металлами) разнообразные труднорастворимые соли.

Особую группу составляют элементы с более низким ионным потенциалом (3—10): Fe^{3+} , Al, Si, Ti, Mn^{4+} , V, отчасти Co и Ni, соли которых в воде подвержены интенсивному гидролизу, вслед-

ствие чего они концентрируются в условиях гипергенных процессов чаще в оксидно-гидроксидной форме. Их поведение дифференцировано в зависимости от pH среды. К примеру, Mn^{4+} выпадает в оксидный осадок в щелочной среде (pH 8—10), а Al и Fe^{3+} — в кислой (pH 3—5).

Следующий ряд элементов характеризуется еще меньшими ионными потенциалами (<3). Сюда относятся малозарядные и достаточно крупные ионы таких элементов, как Na, Ca, Ba, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Si, Zr. Они имеют довольно слабые связи с кислородом и при выветривании гипогенных минералов сначала переходят в истинные растворы, способные перемещаться на далекие расстояния и в зависимости от конкретных условий образовывать те или иные гипергенные минералы. Последние обычно вновь представляют собой соли кислородсодержащих кислот.

Кроме кислородсодержащих солей, в условиях зоны гипергенеза рудных месторождений заметную роль играют соли бескислородных кислот — галоидные (хлориды, фториды, йодиды и бромиды), а также оксигалоидные и промежуточные сульфат-карбонат-галоидные соединения. Эти минералы, хотя и не образуют высоких концентраций в окисленных рудах, достаточно разнообразны. Их находки — показатель формирования зоны гипергенеза в аридном (сухом) климате, в обстановке слабой просачиваемости растворов.

Наряду с оксидно-гидроксидными и «солевыми» минералами, в рудных месторождениях, хотя и в меньшей степени, распространены гипергенные представители и других минеральных классов — имеются в виду сернистые соединения и их аналоги, а также простые вещества (самородные элементы). Возможности их образования обуславливаются наличием в зонах окисления участков и горизонтов с восстановительными условиями минералообразования, с деятельностью сульфатредуцирующих бактерий, а также реализацией катодных процессов в условиях электрохимического взаимодействия сульфидов.

Вызывает интерес большое количество минералов зоны гипергенеза, достигшее к настоящему времени около 1000 наименований, что достаточно велико, так как, видимо, составляет около четверти известных в минералогии и достоверно определенных минеральных видов. Опущенные в данной работе многочисленные соединения урана, известные практически во всех классах, могли бы ощутимо расширить представленную опись минералов из окисленных руд (табл. 1).

Первое место по числу минералов занимают сульфаты и арсенаты. Далее идут оксиды, гидроксиды, галоидные соединения и фосфаты. Количественная роль карбонатов и сульфидов близка. Все прочие классы (ванадаты, силикаты, хроматы, вольфраматы, молибдаты, селениты, селенаты, теллуриды, теллулаты, сульфиты, антимонаты, антимониты и самородные элементы) пока насчитывают вместе не более 150 представителей.

Таблица 1

Распределение гипергенных минералов по классам в 1975 и 1986 гг.

Класс минералов	Число минералов (с точностью до десятков)	
	1975	1986
Оксиды и гидроксиды	60	100
Сульфаты	100	120
Арсенаты	70	105
Фосфаты	40	45
Карбонаты	30	40
Ванадаты	20	35
Силикаты	20	30
Молибдаты, вольфраматы и хроматы	20	25
Теллуриды и теллулаты	10	30
Селениты и селенаты	6	8
Антимонаты, сульфиты и арсениты	7	5
Галогениды	45	60
Сульфиды и их аналоги	30	40
Самородные элементы и интерметаллиды	10	20
Всего	468	663

Особенно редки арсениты, антимонаты и сульфиты, а также соединения Ga, Ge, In, Se и Te. В качестве причины нужно указать не только на физико-химические условия процессов гипергенеза, в ряде случаев препятствующие образованию того или иного минерала (например, редкость арсенитов объясняется высокой ролью окислителей в зонах гипергенеза и легкостью перехода арсенит→арсенат), но и на недостаточную изученность этих классов и их представителей. В то же время единичные находки редких минералов, особенно образований с переменной валентностью входящих в их состав элементов, должны привлекать к себе самое серьезное внимание, так как они могут быть с успехом использованы в интерпретации генетических материалов.

Интересно, что по самым общим подсчетам около 1/3 минералов зоны гипергенеза характеризуется одной-двумя находками, что служит дополнительной причиной их слабой изученности. Основная же кроется в характере образования гипергенных минералов, которые в большинстве случаев представлены полиминеральными тонкодисперсными агрегатами с весьма слабой индивидуализацией отдельных фаз.

За последнее десятилетие было открыто 200 гипергенных минералов — представителей самых различных классов. Особенно это ощутимо среди оксидов—гидроксидов (почти 30 новых минералов), сульфатов (около 20), теллуридов-теллуридов (число минералов удвоилось) и арсенатов (около 35 новых находок). Обращает на

себя внимание открытие новых галогенидов Hg, оксидов-гидроксидов Hg, As, Sb, Sn, Tl и V, карбонатов и арсенатов Hg и Cu, сульфатов Hg и Sb, интерметаллидов и сульфидов золота, силикатов Cu. Для этого периода характерно обнаружение таких необычных гипергенных фаз, как сульфиты (с анионом SO_3^{2-}) и интерметаллиды, ошутимое расширение списков минералов Co и Ni, Pb и Zn, относящихся к различным классам, находка в качестве гипергенных минералов, ранее известных с гидротермальной генетической характеристикой (сульфиды и их аналоги).

Почти 30 гипергенных минералов обнаружены в отечественных месторождениях. Это лазаренкоит (Хову-Аксы, Тува), сергеевит (Тырныауз), шаховит, келянит, чурсинит, кузнецовит и поярковит (Хайдаркан и Келянское в Бурятии), лаврентьевит и арзакит (Арзак, Тува), теллурит, белянкинит, смирит, балякинит и плюмботеллурит (Зодское в Армении, Жан-Тюбе в Казахстане, Агинское на Камчатке), билибинскит, богдановит, безмертновит и петровскиит (месторождения восточной части СССР), свяжинит (Ильменские горы), сендеровит (Устарасай), яхонтовит (Комсомольский рудный район), натанит, висмирновит и мушистонит (Трудовое, Мушистон в Средней Азии).

К сожалению, приходится констатировать остающуюся явно недостаточной генетическую характеристику новых минералов, которая обычно сильно уступает их физическому и химическому исследованию. В связи с этим не всегда ясны и типоморфные признаки новых минералов.

Рассмотрение минералов в данном справочном пособии проведено на основе объединения их в обычные в минералогии классы. Вначале рассмотрен класс оксидов—гидроксидов, затем «солевые» минералы, далее сульфиды и самородные элементы. Порядок классов — солей кислородсодержащих кислот определен числом минеральных видов в классе, поэтому первыми оказались сульфаты. Следует указать на то, что в принятой систематике могут быть существенные изменения, связанные с перемещением некоторых минералов из одного класса в другой, что вызывается их детальным структурно-кристаллохимическим исследованием. Особо это касается таких классов, как антимониты, антимонаты, арсениты, селениты и селенаты. За последнее десятилетие ряд минералов из этих классов пришлось перевести в оксидно-гидроксидный класс (кариббит, шафарчикит, лудлокит и др.).

Внутри классов минералы объединены в группы с учетом характера входящих в их состав катионов, в связи с чем облегчается знакомство с минеральным составом окисленных руд определенных типов месторождений (медных, кобальтовых, ртутных и т. д.). Еще более мелкие подразделения внутри «катионных» групп сделаны с учетом добавочных катионов, анионов, а также типа и количества воды в составе минеральных видов. В результате весь фактический материал обобщен в специальных таблицах, позволяющих выделить в каждом классе возможный набор гипергенных минералов, характеризующих тот или иной тип пер-

вичного оруденения. Эти таблицы могут быть основой для начального периода в эффективном исследовании минерального состава окисленных руд. Таким образом, поставленная цель позволила сохранить на данном этапе систематику минералов, принятую в ранее изданной монографии авторов [43].

При описании отдельных минералов в данном руководстве главное внимание уделено их важнейшим диагностическим признакам, особенностям химического состава, парагенетическим ассоциациям и там, где имеются сведения, — условиям образования. Авторы учитывали, что в случае необходимости дополнительный материал может быть получен в имеющейся справочной литературе (справочник «Минералы» [22] под ред. Ф. В. Чухрова, «Система минералогии» Д. Дэна и др. [33], «Кристаллохимическая классификация минеральных видов» А. С. Поваренных, «Минералогический словарь» Е. К. Лазаренко и О. М. Вынар, «Минералогические таблицы» Х. Штрунца и др.).

1.1. ОКСИДЫ И ГИДРОКСИДЫ

Уже отмечалась большая роль минералов этого класса в составе окисленных руд. Наиболее распространенные из них показаны в таблицах 2—7. В списке оксидов — гидроксидов, содержащем около ста минеральных видов, высшие концентрации в условиях зоны гипергенеза характерны лишь для Si, Fe и Mn. На окисленных месторождениях известны мощные горизонты окремнения, участки развития лимонитовых руд, накопления гидроксидов Mn.

Ощутимые концентрации кварца, халцедона или опала свойственны возвышенным в рельефе контактными участками окисленных руд с перекрывающими их маломощными породами, местам развития ярозита, а также горизонтам гипсовых сыпучек, что особенно характерно для полиметаллических и медно-колчеданных месторождений, зоны гипергенеза которых формировались в аридных климатических условиях [32, 40]. Развитие опала нередко происходит и в низах зоны гипергенеза колчеданных месторождений, в условиях значительного накопления растворов серной кислоты и воздействия их на вмещающие силикатные породы (Майкаин в Центральном Казахстане).

Своеобразный процесс в зоне гипергенеза — опализация гипергенных силикатных минералов (галлуазита, хризоколлы, монтмориллонита), проявляющаяся в верхах окисленных руд и корах выветривания вмещающих пород. Ее развитие обусловлено более молодыми изменениями зон гипергенеза, связанное с климатическими особенностями [7, 38].

Парагенетические соотношения гипергенного кварца характеризуют его как поздний минерал зоны гипергенеза, свидетельствующий о практическом отсутствии в гипергенных растворах металлических ионов и о смене щелочной стадии развития зоны гипергенеза, которая характеризуется миграцией кремнезема, на кис-

Таблица 2

Оксиды и гидроксиды

Минерал	Формула
Si	
Кварц	SiO_2
Халцедон	SiO_2
Опал	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Fe, Cr	
Магнетит	Fe_3O_4
Гематит (триг.)	Fe_2O_3
Маггемит (куб.)	Fe_2O_3
Гидрогематит	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Ферригидрит	$\text{HF}_2\text{Fe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
Гетит (ромб.)	$\alpha\text{-FeOOH}$
Акаганеит (тетр.)	$\beta\text{-FeOOH}$
Лепидокрокит (ромб.)	$\gamma\text{-FeOOH}$
Ферроксицит (гекс.)	$\delta\text{-FeOOH}$
Гидролепидокрокит	$\gamma\text{-FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Гидрогетит	$\alpha\text{-FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Сребродольскит	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
Гримальдит	$\text{CrO} \cdot \text{OH}$
Mn	
Пиролозит (тетр.)	MnO_2
Рамделлит (ромб.)	MnO_2
Нсутит	$(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})(\text{O}, \text{OH})_2$
Вернадит (гекс.)	$\delta\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Гроутит (ромб.)	$\alpha\text{-Mn}^{3+}\text{OOH}$
Манганит (мон.)	$\gamma\text{-Mn}^{3+}\text{OOH}$
Голландит	$\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$
Криптомелан	$\text{K}_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$
Коронадит	$\text{Pb}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$
Литиофорит	$(\text{Al}, \text{Li})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$
Янгунит	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_5^{3+}\text{O}_8(\text{OH})_{16}$
Тодорокит	$(\text{K}, \text{Ca}, \text{Mn}^{2+})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg})_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Псиломелан	$(\text{Ba}, \text{Mn}^{2+})_3\text{Mn}_8^{4+}\text{O}_{16}(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Рансьент	$(\text{Ca}, \text{Mn}^{2+})\text{Mn}_4^{4+}\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Вудрафит	$(\text{Zn}, \text{Mn}^{2+})\text{Mn}_5^{4+}\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Бернессит	$(\text{Mn}^{3+}, \text{Na}, \text{Ca})\text{Mn}_7^{4+}(\text{O}, \text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Халькофанит	$\text{Zn}_2\text{Mn}_6^{4+}\text{O}_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Цезаролит	$\text{Pb}_2\text{Mn}_6^{4+}\text{O}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Асболоан	$\text{Mn}^{4+}\text{O}_{2-x}(\text{OH})_x(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Ca})_y(\text{OH})_{2y+x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

люю. Последняя служит эффективным барьером, фиксирующим кварц [11, 27].

В различных месторождениях Казахстана кварц, как правило, образуется позднее халцедона, являясь продуктом его перекристаллизации [38].

Оксиды и гидроксиды Fe являются обычными минералами зоны гипергенеза магнетит-гематитовых, медно-никелевых (пирротин-халькопирит-пентландитовых), пирит-пирротиновых, медно-колчеданных, вольфрамитовых, пирит-арсенопиритовых, сульфидно-касситеритовых, сидеритовых месторождений. Здесь они образуют не только отдельные гнезда различных размеров, корки, примазки, но и мощные скопления, обычно венчающие разрез окисленных руд и называемые железными «шляпами».

Гидроксиды железа в зоне окисленных рудных месторождений (табл. 2) обычно образуют смеси друг с другом и с прочими гипергенными минералами (сульфатами, фосфатами, карбонатами, кварцем, силикатами), которые принято называть лимонитом. Определение минеральной природы лимонита требует комплексного использования методов изучения, так как в большинстве случаев минералы в составе лимонита (в том числе и гидроксиды Fe) тонкодисперсны. Примеси других минералов сильно затрудняют диагностирование собственно гидроксидов железа.

Внешний вид лимонита и его физические признаки изменчивы. Это могут быть натечно-почковидные агрегаты типа «стеклянной головы», рыхлые или комковатые скопления, плотные массы, корочки игольчатого и радиально-лучистого строения, чешуйчатые агрегаты, образования типа «железных роз» и др. Окраска лимонита меняется в зависимости от состава от бурой до вишневой, бурокрасноватой, буро-желтой. Так же переменна твердость.

Оксиды и гидроксиды железа, известные в зоне гипергенеза рудных месторождений, принадлежат к четырем структурным рядам минералов:

- 1) α -фазы — магнетит, гематит, гидрогематит, ферригидрит, гётит и гидрогётит.
- 2) β -фазы — акаганеит.
- 3) γ -фазы — маггемит, лепидокрокит, гидролепидокрокит.
- 4) δ -фазы — ферроксицит.

Преобладающий элемент структуры оксидов—гидроксидов Fe—октаэдр Fe и его одиночные и двойные цепочки. Минералы из группы α -фаз являются более устойчивыми и распространенными. Прочие фазы, как правило, обладают менее упорядоченными, дефектными структурами с большим числом незаполненных октаэдров. В известной сводной работе [9] подведены итоги структурной и генетической изученности оксидно-гидроксидных соединений железа на природном и синтезированном материале.

Магнетит в зоне гипергенеза рудных месторождений — большая редкость. Отдельные его находки в виде кристаллических корочек известны в месторождении Туранглы (Средняя Азия), где магнетит образовался при окислении пирит-магнетитовой руды.

Гематит и гидрогематит нередко развиваются по магнетиту в виде псевдоморфоз (мартит). Различаются рентгенографически — у образцов гидрогематита рентгеновская порошкограмма более размытого, но все же «гематитового» вида. Содержание H_2O в гидрогематите достигает 8—10 %. В процессе мартитизации магнетита в некоторых случаях образуется *маггемит* — мало устойчивая магнитная γ -фаза Fe_2O_3 , обычно переходящая в гётит или гидрогётит.

Сравнительно недавно исследованный *ферригидрит* обычно возникает в условиях быстрого окисления иона Fe^{2+} в почти нейтральной среде в присутствии органических кислот, а при пониженной концентрации кислорода — в гётит—гидрогётит. Чаше рентгеноаморфен или гематитоподобен. В соответствии с инфракрасноспектроскопическим исследованием в структуре ферригидрита имеются ОН-группы, аналогичные гидроксилам акаганеита.

Гётит — иначе онегит или игольчатая руда из-за призматического и игольчатого габитуса кристаллов. Игольчатая форма кристаллов характерна для гётита, кристаллизующегося из раствора. Шире распространена гидроформа гётита — *гидрогётит*, формирующийся в виде компактных (при прямом замещении первичных минералов), стекловидных, волокнистых и охристых агрегатов (при отложении из растворов). Образование гётита происходит в широком диапазоне значений рН растворов при окислении ионов Fe^{2+} , чему благоприятствует присутствие в среде ионов SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , W и Mo. Процесс протекает медленнее в сернокислом растворе, когда минерал окристаллизован обычно лучше. Аморфизации гётита способствуют содержащиеся в растворе ионы Ca, Mg, Al, Pb и Cu. Гётит также образуется путем гидролизной реакции типа $Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow FeO \cdot OH + 3H^+$ (аналогично при гидролизе ионов $[FeOH]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$ и др.). Обычна трансформация ферригидрита в гётит. «Рождающийся» таким образом гётит характеризуется двойникованными кристаллами.

Лепидокрокит (рубиновая слюдка) в ряде случаев может быть диагностирован по пластинчатым кристаллам и рубиново-красной окраске. В окисленных рудах (в составе лимонита) очень редок, так как мало устойчив и обычно быстро переходит в гётит, мелкие сферолиты которого зарождаются в кристалликах лепидокрокита. Образование минерала происходит в щелочной среде и связано с медленным окислением Fe^{2+} через промежуточный, чаще аморфный продукт — протолепидокрокит с Fe^{2+} и Fe^{3+} в составе. Отмечается в некоторых железорудных месторождениях, например в Бакальском на Урале.

Акаганеит чрезвычайно редок. По форме игольчатых кристаллов иногда принимается за гётит. Образуется из рудничных вод, содержащих Cl или F при рН около 4—6. Служит промежуточной фазой между Fe^{2+} в растворе и гётитом. Также образуется в ре-

зультате медленного гидролиза иона Fe^{3+} в хлорсодержащем растворе. Установлен в сульфидно-касситеритовых месторождениях Приморья (Довгалевское, Смирновское).

Ферроксигит — очень редкий малоустойчивый минерал, обычно ассоциирующийся с гётитом. Характерны желто-бурые землистые агрегаты. Образуется при окислении закисного железа в близнеутральных или слабощелочных растворах. Имеет специфическую дебаэграмму. Со временем превращается в гётит.

Здесь отмечен также сребродольскит, известный как техногенный оксид Fe и Ca, образующийся при горении угольных терриконов (Челябинская обл.). Минерал выделяется в виде черных плотных агрегатов в массе обожженного анкерита. Растворим в HCl; характерны хрупкость, магнитность, коричневатая черта, металловидный блеск, тв. 5,5.

Процесс лимонитизации осуществляется практически на всех стадиях формирования зоны гипергенеза. Меняются лишь минералы — механические примеси в лимонитах. На начальной стадии это преимущественно сульфаты (ярозит, купоросы, бедантит, биверит), на средней — карбонаты, арсенаты, фосфаты, на конечной — силикаты, кварц, опал, гидроксиды марганца.

Наиболее обычный путь лимонитизации — окисление Fe^{2+} и гидролиз ионов окисного железа, в результате чего выпадают гидроксидные минералы, что обычно осуществляется в водах зоны гипергенеза. Однако окисление железа может протекать и в поверхностном слое исходного минерала с образованием метастабильных пленок лепидокрокита или маггемита с последующими переходами их в гётит или гематит. Примером лимонитизации такого типа служат псевдоморфозы гидроксидов Fe по кристаллам и зернам сидерита, пирита, магнетита. Установлен ряд увеличения стойкости исходных минералов в этом процессе: силикаты—карбонаты—сульфиды—оксиды. Не последнее место в образовании лимонита занимают микроорганизмы, окисляющие Fe^{2+} (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Gallionella* и др.).

Образование тех или иных гидроксидов определяется конкретной обстановкой в зоне гипергенеза, в частности влажностью климата, величиной pH вод, их химическим составом. Уже отмечалось, что ферригидрит выделяется при быстром окислительном процессе из близнеутральной среды, в результате деятельности железобактерий, акаганент — в водах, содержащих Cl или F, гётит нередко зарождается в массе ферригидрита, ферроксигита или лепидокрокита. Если гётит возникает в широком интервале pH из вод, богатых кислородом, то лепидокрокиту необходимы жесткие условия — pH вод около 7, бедность их кислородом и SiO_2 , медленное течение реакции [9].

Очень своеобразны структуры и текстуры лимонита из зон гипергенеза, являющиеся индикаторами типа первичного оруденения; они подробно описаны в монографии С. С. Смирнова [34].

Среди индикаторных текстур лимонита наиболее типичной является каркасная, представляющая собой систему скелета, отобра-

жающую характером и видом перегоронок и ячеек морфологию кристаллов, зерен первичных минералов и план трещин в них. Каркасная текстура характерна для малопиритизированных руд (в противном случае образуется большая масса рыхлого, неструктурного лимонита) и обычно представлена двумя типами — ящичной и губчатой. При этом по общему рисунку среди ящичных текстур различают треугольно-ящичную (по борниту), лучистую и кливажно-ящичную (по галениту), грубаящичную (по халькопириту). Губчатый лимонит описан в связи с окислением массивного сфалерита, а «листоватый» — молибденита.

Лимонит как минеральное образование зоны гипергенеза концентрирует не только железо, но также ряд редких элементов (Au, Ag, Cd, Tl, Ge, Ga, In), которые при окислении сульфидов переходят в раствор, а затем сорбируются гидроксидами железа. В последние годы установлено изоморфное вхождение в гидроксиды Fe, например в гётит — алюминия. Алюмогётит, видимо, — наиболее обычная форма проявления гидроксидов железа в рудном гипергенезе. Не исключено образование в массе лимонита различных силикатов, особенно слоистых (гидрослюда, смектиты, хлориты), которые могут в своем составе фиксировать в заметном количестве рудные элементы (Cu, Ni, Co, Fe, Zn). Подобный процесс возможен на начальной стадии формирования практически аморфизированного гидроксидно-железистого осадка, промываемого водами, содержащими щелочи, щелочно-земельные ионы, Si и Al, в обстановке раскристаллизации железистой фазы. Не случайно в лимонитах железной шляпы фиксируются Zn-вермикулит, Cu-галлуазит, Cu-смектит, хризоколла, нонтронит, Zn-хлориты.

Гидроксиды Cr представляют единственный минерал *гримальдит*, найденный в руднике Яка (Боливия) в виде розовато-бурой корочки на пенрозите — селениде Cu и Ni. Гримальдит не изучен.

Оксиды и гидроксиды Mn в рудных месторождениях как гипергенные минералы своим образованием в первую очередь обязаны окислению карбонатного материала — родохрозита и марганецсодержащих анкерита и сидерита, ряда рудных минералов (сульфидов и арсенидов Co и Ni), а также некоторых минералов вмещающих пород — гранатов, пироксенов и др. На вольфрамовых месторождениях главным источником гипергенного марганца является вольфрамит. Миграция марганца совершается в форме сульфатных или бикарбонатных комплексных ионов, при гидролизе которых образуются марганцевые гидроксиды, легко обнаруживаемые благодаря постоянно черной окраске.

Марганцевые оксиды—гидроксиды выделяются в виде тонкодисперсных корок, налетов и дендритов. Их вид и устойчивость могут быть сравнимы с гидроксидами железа. Иногда происходит совместное образование тех и других в виде марганцево-железистых шляп, которые служат показателем сидеритового и полиметаллического оруденения.

Известные в зоне окисления рудных месторождений оксиды—гидроксиды Mn с учетом новейших структурных исследований [39]

могут быть отнесены к одной из семи структурных групп (см. табл. 2):

1) **пиролозит-рамделлитовая** — (пиролозит, рамделлит, нсутит) с туннельной структурой, образованной одинарными и двойными цепочками октаэдров Mn^{4+} ;

2) **вернадитовая (вернадит)** со слоистой структурой;

3) **гроутит-манганитовая** с Mn^{3+} (гроутит и манганит) в октаэдрах, слагающих цепочки, вытянутые вдоль оси «с»;

4) **группа голландитовых гидроксидов (голландит, криптомелан, коронадит, литиофорит, янгунит)** с туннельной структурой, в которой двойные и тройные цепочки октаэдров Mn^{4+} связаны крупными катионами (K, Pb, Ba, Mn^{2+}), расположенными в туннелях (каналах);

5) **группа тодорокита (тодорокит)**, имеющая в структуре туннели, сложенные тройными цепочками октаэдров Mn^{4+} ;

6) **близкая к предыдущей группа псиломелановых минералов** также с тройными цепочками октаэдров, но меньшей структурной упорядоченности (псиломелан, или романешит, рансеит, вудрафит);

7) **гидроксиды марганца слоистой структуры** (бернессит, халькофанит, цезаролит, асболан).

Диагностика марганцевых оксидов и гидроксидов затруднена в связи с распространенным тонкодисперсным состоянием минералов, их большим сходством друг с другом и с наличием смесей между собой и с прочими минералами. Как и при исследовании лимонита, требуется применение комплекса различных методов.

Пиролозит и рамделлит образуются в виде черных сажистых масс. Диагностируются рентгенографически. По виду близок к нему *нсутит*, в котором наблюдается высокое содержание закисного марганца. Этот минерал чаще образуется при окислении родохрозита и со временем переходит в пиролозит. *Вернадит*, давно известный на уральских месторождениях (Кусимовское и др.), черный с бурой чертой. Структура, близкая к ферроксицитовой, слабо упорядочена. Содержание H_2O достигает 18—20%. Широко распространен в почвах, где является продуктом жизнедеятельности бактерий, окисляющих марганец. Под воздействием калийсодержащих растворов быстро превращается в более устойчивый криптомелан.

Манганит в виде черно-серых призматических и волосовидных кристаллов с грубой штриховкой известен в массе ярозита и псиломелана в таких полиметаллических месторождениях, как Кургашинокан (Узбекистан) и Кызыл-Эспе (Казахстан). *Гроутит* угольно-черный, плохо изученный, с неясными условиями образования. Оба сравнительно мягкие (твердость 3—3,5). *Голландит* (волокнистый, черный), *коронадит* (серый с коричневой чертой), *криptomелан* (голубовато-серый, волокнистый) и *литофорит* (синевато-черный с серой чертой и металловидным блеском) из структурной группы голландита отличаются повышенной твердостью (3,5—6). Коронадит указан в зоне окисления месторождений Кургашинокан в Узбекистане и Майское в Казахстане [11]. Литиофорит, содержащий до 2,5% Co и Ni, известен из окисленных кобальтовых руд Шнееберга в Саксонии.

Представители тодорокит-псиломелановой группы гидроксидов марганца, имеющие туннельную (цепочечную), слабоупорядоченную структуру (*тодорокит, псиломелан, рансьеит и вудраффит*), являются продуктами глубоко зашедших процессов окисления руд и вмещающих оруденение пород. Чисто внешне эти минералы практически не отличимы друг от друга. Для точного их диагностирования требуется проведение полных минералогических исследований. Образуются они в виде достаточно плотных черных, чаще массивного или столбчатого сложения корок с твердостью 2—5 и более. Легкие рыхлые агрегаты этих минералов принято называть *вадом*.

Последние две группы слоистых гидроксидов марганца, содержащих в качестве добавочных катионов Zn, Pb, Co, Ni (*бернессит, халькофанит, цезаролит и асболан*), характерны для окисленных зон месторождений со сфалерит-галенитовой и кобальт-никелевой минерализацией. Цезаролит и халькофанит образуют черные с металловидным блеском корки, состоящие из мельчайших псевдогексагональных пластинок с твердостью около 2. Ассоциируют с малахитом, кальцитом, кварцем. Асболан характеризуется глубоким синим оттенком черных массивных агрегатов, а также нередкой ассоциацией с другими яркими по окраске никель-кобальтовыми минералами (эритрином, Со-кальцитом и др.).

Условия образования отдельных оксидов и гидроксидов марганца на рудных месторождениях не вполне ясны. Обычно формируются смеси, содержащие различные минералы (рансьеит, халькофанит, тодорокит, манганит и др.). Существует мнение, что более ранние из них содержат преимущественно «мягкую» манганитовую фазу [7], а поздние — представителей групп тодорокита, псиломелана и пиролюзита, что в общем соответствует росту окислительного потенциала среды в ходе развития гипергенного процесса. В частности, отмечается замещение манганита коронатитом, содержащим до 30 % PbO (месторождение Кургашикан [11]).

Большой интерес представляют собой наблюдения наследуемых связей между структурами исходных (глинистых) минералов и формирующихся по ним гидроксидов марганца. Так, по смектиту обычно развивается бернессит, по каолиниту — халькофанит, по гиббситу — литиофорит.

Рассмотрение механизма окисления марганцевых карбонатов (родохрозита и кальцита) показало, что вначале карбонат становится пелитоморфным. Минеральная природа образующихся рыхлых продуктов окисления близка к твердому раствору кислорода и оксида типа $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, в дальнейшем переходящего в пиролюзит.

Анализ генетических соотношений между гипергенными марганцевыми минералами, проведенный на сульфидно-родохрозитовом месторождении Янгун на Корейском полуострове, свидетельствует о тех же закономерностях в смене минералов, с той же тенденцией фиксации $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ (родохрозит—манганит—нсутит—пиролюзит+криptomелан или тодорокит).

Гидроксиды Мп, образуясь практически из коллоидных систем, обычно содержат сорбционные и изоморфные примеси различных рудных элементов (Cu, Co, Ni, Pb, Ag, Bi) иногда в промышленных количествах. Могут быть использованы в качестве поискового критерия оруденения.

В зонах окисления месторождений с *сурьмяной* первичной минерализацией (месторождения Киргизии, Якутии, Закавказья с антимонитом, тетраэдритом, бурнонитом, джемсонитом, буланжеритом и другими сульфосолями в первичной руде) образуются в составе окисленных руд «сурьмяные охры», представленные прежде всего простыми оксидами и гидроксидами Sb^{3+} (*сенармонтит*, *валентинит*), Sb^{3+} и Sb^{5+} (сервантит, гидросервантит, стибиконит) и их смеси с простым сульфоксидом — *кермезитом*, с флюоритом и кальцитом (табл. 3). Обычно эти охры образуют псевдоморфозы по первичным сурьмяным минералам (Сонора в Мексике, Хайдаркан в Киргизии, Горная Рача в Грузии, Тургайское и Успенское в Казахстане). Близкий к стибикониту *бисмутостибиконит* обнаружен в отвалах рудника в Шварцвальде в форме землистых желто-зеленых корочек с твердостью 4—5. Характерны его сростки с бейеритом и ателестином. Окраска их белая и кремовая, с прибавлением примеси кермезита и сервантита — красная или ярко-желтая.

В группе сложных оксидов Sb^{3+} , Sb^{5+} , Cu^{2+} и Fe^{2+} известны редкие минералы с повышенной твердостью (4—6). Это голубовато-зеленый таблитчатый триппкеит (Чили) и волокнистый красновато-бурый *шафарцикит* (месторождение Пернек в ЧССР), оливково-зеленый *партцит* и зеленовато-желтый или темно-бурый, мелкозернистый, с твердостью около 6, *трипугиит*. *Мопунгит* из группы

Таблица 3

Оксиды и гидроксиды Sb

Формула	Минерал
Сенармонтит (куб.)	Sb_2O_3
Валентинит (ромб.)	Sb_2O_3
Сервантит	$Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$ (Sb_2O_4)
Гидросервантит	$Sb_2O_4 \cdot nH_2O$
Стибиконит	$Sb^{3+}Sb_2^{5+}O_6(OH) \cdot nH_2O$
Бисмутостибиконит	$Fe_{0,5}^{3+}Bi_{1,3}^{3+}Sb_{1,7}^{5+}O_7$
Триппкеит	$CuSb_2^{3+}O_4$
Шафарцикит	$Fe^{2+}Sb_2^{3+}O_4$
Партцит	$CuSb_2^{5+}O_6$
Трипугиит	$FeSb_2^{5+}O_6$
Мопунгит	$NaSb^{5+}(OH)_6$
Биндгеймит	$(Pb, Ca)_{<2}Sb_2^{5+}(O, OH)_7$
Гидроромонт	$Ca_{<2}Sb_2^{5+}(O, OH)_7 \cdot nH_2O$
Кермезит	Sb_2OS_2
Версилиант	$Fe^{2+}Fe_3^{3+}Sb_{13}O_{32}S$

стотита (железо-германиевый гидроксид) обнаружен в виде псевдоморфоз по антимониту в месторождении Мопунг-Хиллс (шт. Невада). Представлен бесцветными полупрозрачными кристалликами с твердостью 3 без спайности. Ассоциируется с сенармонитом, стибиконитом и роменитом.

Сложные оксиды Sb^{5+} и Ca (Pb) гидроромеит и биндгеймит обычно представлены желтыми и бурыми землистыми агрегатами, схожими с лимонитом, или псевдоморфозами по антимониту (Моктесума в Мексике, Нерчинские месторождения, Хайдаркан и др.).

Формирование сурьмяных охр происходит через серию реакций окисления Sb_2S_3 или сульфосолей с образованием подвижного комплекса $[SbSO_4]^+$, который в дальнейшем подвергается гидролизу. Установлена также возможная роль микроорганизмов, в частности — *Stibiobacter*, в процессе окисления Sb^{3+} в Sb^{5+} с образованием за счет Sb_2O_3 сервантита и стибиконита [20].

Есть указания на существование определенной последовательности в смене оксидов Sb, отражающей рядом сенармонит—сервантит—гидроромеит, в котором наблюдается параллельный рост твердости и плотности фаз.

На месторождениях с висмутовой первичной минерализацией (висмутин, висмутовые сульфосоли — козалит, устарасит, рецбаниит и др.) в числе гипергенных минералов распространены «висмутовые охры» — смеси из оксидов висмута (бисмит и силленит), в состав которых нередко входят и карбонаты Bi (бисмутит). При содержании в первичной руде сурьмяных сульфидов или сульфосолей в висмутовых охрах может присутствовать бисмутостибиконит — оксид Bi, Sb^{3+} и Fe^{3+} (см. табл. 3, табл. 4).

Таблица 4
Оксиды Bi, Te и As

Минерал	Формула
Bi и Te	
Силленит (куб.)	Bi_2O_3
Бисмит (мон.)	Bi_2O_3
Сендеровит	$PbBi_2O_4$
Теллурит	TeO_2
As	
Арсенолит (куб.)	As_2O_3
Клаудетит (мон.)	As_2O_3
Кариббит	$Fe_2^{2+}As_4^{3+}O_9$
Шнейдерхенит	$Fe_8^{2+}As_{10}^{3+}O_{23}$
Лазаренкоит	$CaFe^{3+}As_3^{3+}O_7 \cdot 3H_2O$
Стенхуггарит	$CaFe^{2+}Sb^{5+}As_2^{3+}O_{7.5}$
Лудлокит	$Fe_9^{3+}As_3^{3+}As_{15}^{5+}O_{55}$
Геххардит	$Pb_8As_4O_{11}Cl_6$

Экспериментальные исследования показали, что кристаллизация бисмита осуществляется в сернокислой среде с $\text{pH} = 7-9$, в условиях непосредственного окисления Bi_2S_3 . Бисмит может также образоваться в микропорах и микротрещинах в висмутине, содержащих кислые ($\text{pH} < 3$) высоко концентрированные растворы ($\text{Bi} > 1\%$).

Висмутовые охры белые, зеленоватые, желтоватые, плотные или рыхлые. Чаще в виде псевдоморфоз или налетов по первичным висмутовым минералам. Они известны в зонах окисления олововольфрамовых (Букука, Джида, Шерловая Гора), вольфрам-молибденовых (Караоба, Коунрад) и комплексных пирит-арсениопирит-пирротиновых с висмутином и сульфосолями Bi месторождений (Адрасманское, Устарасайское).

Особо следует отметить *сендеровит*, обнаруженный в составе висмутовых желто-зеленоватых охр Устарасайского месторождения, образующих псевдоморфозы по висмутину. Минерал ассоциирует с церусситом, бисмутитом и сенармонтитом. Является возможным структурным аналогом сложных оксидов Sb из группы триппкеита—шафарчикита.

Обращает на себя внимание простой оксид четырехвалентного теллура — *теллурит*, широко распространенный на глубоких горизонтах зоны гипергенеза ряда месторождений (Агинское на Камчатке, Зодское в Армении и др.) в виде продукта окисления теллуристых блеклых руд. Минерал наблюдается в аншлифах. Ассоциирует с различными теллуритами Cu , Pb и Bi (балякиннит, плюмботеллурит и др.), легко гидролизуется и замещается теллуритами железа (по данным Э. М. Спиридонова).

Мышьяк в зоне гипергенеза может также фиксироваться в форме оксидов. Наиболее распространен простой оксид мышьяка — *арсенолит*, который в виде белых тонкокристаллических корочек и налетов обычно образуется в начальную стадию окисления шмальтин-хлоантита, никелина и раммельсбергита. Минерал отлагается непосредственно на поверхности арсенидов. Наличие арсенолита свидетельствует о низком окислительном потенциале среды минералообразования (E_h около 0,1 В) и кислой среде ($\text{pH} < 6$). Известны также находки этого минерала, образованные по самородному мышьяку, а также в связи с окислением арсениопирита (месторождение Гульшад в Казахстане).

В последнее время появилось описание новых сложных оксидов мышьяка. Это *карибит*, открытый среди продуктов окисления леллингита в пегматитах Намибии. Минерал коричнево-желтый, волокнистый или массивный. Далее, *шнейдерхенит*, найденный в глубокой зоне окисления Цумеба, а также в Бу-Аззере в виде призматических кристаллов и их друз в ассоциации с халькозинном, смитсонитом и лейтитом. Окраска шнейдерхенита черно-коричневая, блеск полуметаллический. Есть примесь цинка (до 1,4%) и германия (до 0,6%). Минерал ассоциирует с арсениосидеритом, скородитом, симплезитом и карибитом.

В числе новых сложных мышьяковых оксидов следует также назвать *лазаренкоит*, характерный для процессов окисления лёллингита (Тува) в глубоких горизонтах зоны гипергенеза. Минерал волокнистый, яркий оранжевый; является «геологическим потенциометром» [43] ($Eh = 0,2$ В, $pH \leq 5$), одновременно содержащим Fe^{3+} и As^{3+} . Гетитоподобную структуру минерала составляют двойные цепочки октаэдров мышьяка и железа, связанные восьмивершинниками Са. Ассоциирует с аннабергитом [43]. По химическому составу к лазаренкоиту близок сурьмосодержащий *стенхуггарит*, найденный в Лонгбане (Швеция) в форме продукта окисления сульфюарсенидов. Минерал также оранжевый, зернистый, с твердостью 4, с алмазным блеском, полупрозрачный. Рентгенографически индивидуален. Далее следует указать на *лудлокит*, обнаруженный в Цумебе (Намибия) в ассоциации с Zп-сидеритом в виде красных удлинённо-плоских кристаллов с четкой спайностью. По ИК-спектру близок к карибиту. Возможно, является арсенат-арсенитом, так как в соответствии с ИК-спектрами содержит AsO_4^{3-} и AsO_3^{3-} -анионы, что трудно согласуется с химическим составом минерала и предложенной формулой. В Цумебе также обнаружен *геххардит* — хлороксид Рb и As — коричневого, пластинчатый, с весьма совершенной спайностью и алмазным блеском. Ассоциирует с виллемитом, фрепонтитом, миметезитом.

Оксиды, характерные для зоны гипергенеза *медных* месторождений, в рудах которых присутствуют богатые медью сульфиды (борнит, халькозин, ковеллин, блеклые руды, энаргит), представлены в табл. 5. Более распространен *куприт* в виде зернистых и кристаллических корочек, а также землистых или пористых масс в смеси с гидроксидами железа, называемых «кирпичными медны-

Таблица 5

Оксиды и гидроксиды Cu, Co и Ni

Минерал	Формула
Cu	
Куприт	Cu_2O
Тенорит	CuO
Парамелаконит	$Cu_{12}^{2+}Cu_4O_{14}$
Делафоссит	$CuFeO_2$
Мердокит	Cu_6PbO_8
Спертинит	$Cu(OH)_2$
Co, Ni	
Стениерит	$HCo^{3+}O_2$
Гетерогенит	$HCO_{1-x}^{3+}(Co, Ni, Cu)_x^{2+}O_{2-x}(OH)_x \cdot nH_2O$
Теофрастит	$Ni(OH)_2$
Таковит	$Ni_5Al_4O_2(OH)_{18} \cdot 6H_2O$
Джамборит	$(Ni, Co, Fe)(OH)_2 \cdot H_2O$

ми рудами». Образование куприта осуществляется или реакцией гидролиза $\text{Cu}^+(2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+)$, или восстановительно-гидролизным механизмом $2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$. Обычно куприт замещается малахитом, азуритом, хризоколлой, т. е. является промежуточным образованием между сульфидом и карбонатом Cu. Заметные скопления куприта известны на таких уральских месторождениях, как Гумешевское, Медноруднянское, Туринские рудники. *Тенорит* — минерал более редкий, черный; чаще обнаруживается в виде промежуточной фазы в ряду куприт—малахит. Также черный, но более редок *парамелаконит*. *Мердокит* — известен в единичных находках (рудник Маммот, шт. Аризона, США), где выделяется на вульфените в виде корочек из черных октаэдрических кристаллов. В зоне окисления медных месторождений также встречается *делафоссит*, которому свойственны почковидные агрегаты из черных пластинчатых кристаллов. Находится в ассоциации с самородной медью, купритом. Отмечается в Медноруднянское, в Соноре (Мексика), в Учалинском колчеданном месторождении Урала. *Спертинит* открыт недавно в месторождении Джеффри (Канада) в виде колломорфных агрегатов, содержащих халькозин, медь самородную и атакамит. Кристаллы голубовато-зеленые, лейстообразные с твердостью 1—2.

Гидроксиды кобальта, иначе «кобальтовые черни», характерны для конечного этапа окисления руд кобальтовых месторождений, в первичном составе которых распространены саффорит, шмальтин, кобальтин (см. табл. 5). Обычно представлены порошковатыми налетами, натечными корочками и дендритовидными агрегатами. Основной минерал в их составе — *гетерогенит*, в котором в зависимости от особенностей химизма первичных руд (содержания в них никеля и медных минералов) могут быть значительные примеси Ni (до 10—15 %) и Cu (до 15—20 %). Гетерогенит чаще рентгеноаморфный. Кристаллической фазой его служит *стениерит*. Степень стениеритизации гетерогенита зависит от окислительных возможностей среды в зоне гипергенеза. Образование гидроксидов Co происходит на поздней стадии развития зоны гипергенеза в условиях дальнейшего разложения арсенатных и карбонатных кобальтовых минералов — эритрина, ховахсита, смольяниновита, сферокобальтита, в обстановке повышенной щелочности ($\text{pH} > 8$) и окислительного потенциала (E_h около 0,5—0,6 В) среды [43].

Среди *никелевых* гидроксидов *джамборит* обнаружен в виде псевдоморфоз по миллериту, состоящих из пластинчатых кристалликов яркой зеленой окраски. *Геофрастит* своим образованием также обязан окислению миллерита, развитого в серпентинитах (Вермион, Греция). Для него характерны волокнистые зеленые кристаллы с твердостью 3—3,5. *Таковит*, найденный в Такове (Югославия) и Камбалде (Западная Австралия), выделяется в виде сине-зеленых сферолитов. Разлагается в HCl.

Вольфрамовые и молибденовые охры — гидроксиды W и Mo, распространенные в зонах гипергенеза вольфрамовых (вольфрамитовых и шеелитовых) и молибденовых месторождений, изучены

Оксиды и гидроксиды W, Mo и Sn

Минерал	Формула	Минерал	Формула
	W, Mo		Sn
Тунгстит	$WO_2(OH)_2$	Касситерит	SnO_2
Гидротунгстит	$WO_2(OH)_2 \cdot nH_2O$	Гидрокасситерит	$SnO_2 \cdot nH_2O$
Молибдит	$WO_3 \cdot nH_2O$	Варламовит	$(Sn, Fe^{3+})(O, OH)_2$
Циссянит	$Pb(W, Fe)_2(O, OH)_7$	Висмирновит	$SnZn(OH)_6$
Ранкахит	$Ca_{0,5}Fe_{0,5}^{2+}V_2W_4O_{18} \cdot 6H_2O$	Натанит	$SnFe(OH)_6$
Ильземаннит	$Mo_3O_8 \cdot nH_2O$	Мушистонит	$Sn(Cu, Zn, Fe)(OH)_6$
Кехлинит	Bi_2MoO_6		

очень слабо (табл. 6). Обычной формой их образования служат канареечно-желтые охристые скопления, налеты и псевдоморфозы по первичным минералам. Наиболее редок охристый голубой *ильземаннит*. *Тунгстит*, *гидротунгстит* и *молибдит* переменны по содержанию не только W, Mo и H_2O , но и других элементов, особенно Fe. Образованию тунгстита благоприятствует наличие в водах зоны окисления сероводорода и других восстановителей, например органических веществ или продуктов биохимических реакций. *Изиссянит* найден в КНР в ассоциации с вульфенитом и *штольцитом* в виде продукта окисления галенит-ферберитового агрегата. *Кехлинит* достоверно обнаружен на Торговском Вi-Mo-W-м месторождении (Полярный Урал) в виде зеленовато-желтой охры, внешне сходной с бисмутитом [42]. *Ранкахит*, обнаруженный в кварц-щеелитовых рудах рудника Клара (Шварцвальд, ФРГ) в виде корочек из бурых радиально-лучистых испттрихованных кристаллов с твердостью 2,5, содержащих до 70 % WO_3 и до 14 % V_2O_5 . Изучен недостаточно.

В окисленных оловянных рудах, помимо довольно редких гипергенных *касситерита* и *гидрокасситерита*, по данным исследований последних лет (Н. К. Маршукова, А. Б. Павловский, Н. И. Чистякова и др.), выявлены сложные гидроксиды Sn, Cu, Zn и Fe, составляющие новый вид оловянного сырья (см. табл. 6). Это *варламовит*, *висмирновит*, *натанит* и *мушистонит*, обнаруженные в ряде месторождений Средней Азии (Трудовое, Мушистон и др.). Отмеченные минералы представлены в виде тонкодисперсных агрегатов, содержащих реликтовый станнин, а также гидрогетит, малахит, азурит, брошантит, стибиконит, скородит, ярозит. Обычно диагностируются в аншлифах и с помощью рентгеноспектральных исследований. При окислении зерен станнина образуются зональные микроагрегаты, в центре которых обычно концентрируются реликты сульфида и мушистонит (желтовато-бурый с твердостью 4), в котором Cu, Zn и Fe еще не отделены друг от друга. Варламовит, висмирновит и натанит чаще слагают наружные зоны агрегатов и в большей мере пронизаны выделениями медистых карбона-

Таблица 7

Оксиды и гидроксиды Pb, Zn, Hg, Ga, In, Ge, Tl, V

Минерал	Формула	Минерал	Формула
	Pb		Ga, In, Ge, Tl, V
Глёт (тетр.)	PbO	Отъисумент	PbGe ₄ O ₉
Массикот (ромб.)	PbO	Бартелкейт	PbFe ²⁺ Ge ₃ O ₈
Сурик	Pb ⁴⁺ Pb ₂ ²⁺ O ₄	Зёнгейт	Ga(OH) ₃
Платтнерит	PbO ₂	Джаллиндит	In(OH) ₃
		Стоттит	Fe ²⁺ Ge(OH) ₆
		Авиценнит	Tl ₂ O ₃
		Мунирит	NaV ⁵⁺ O ₃ ·2H ₂ O
		Навахонт	V ₂ O ₅ ·3H ₂ O
	Zn, Hg		
Цинкит	ZnO		
Монтроидит	HgO		
Суитит (тетр.)	αZn(OH) ₂		
Вюльфингит (ромб.)	δZn(OH) ₂		
Шаховит	Hg ₄ SbO ₆		

тов и сульфатов, а также гидроксидами железа. В мушистоните Zn и Cu содержатся в количестве 10—14 % каждого, Fe обычно составляет 4—5 %. Варламовит характеризуется переменным (от 1,5 до 3,6) отношением Sn:Fe. В натаните количество меди достигает 10—12 %; большая часть ее связана с примесями малахита, азурита и брошантита.

Среди гипергенных оксидов Zn и Hg следует отметить *цинкит*, *монтроидит*, *суитит*, *вюльфингит* и *шаховит* (табл. 7). Первые два минерала зернистые, красные с алмазным блеском. Цинкит обнаружен в Цумебе (Намибия) в виде непосредственного продукта окисления сфалерита, находящегося в ассоциации с виллемитом. Суитит найден в Дербишире (Великобритания) как продукт окисления сфалерита, вкрапленного в флюорит-кальцитовую массу. Для него характерны бесцветные дипирамидальные кристаллы, разбросанные на гранях кристаллов флюорита. Вюльфингит обнаружен как продукт окисления древних шлаков в горах Рихельсдорф (ФРГ) в виде бесцветных мелких кристаллов с твердостью 3, ассоциирующихся с церусситом, диаболемитом и гидроцинкитом. Шаховит обнаружен в окисленных рудах ртутно-сурьмяных месторождений (Келянское в Бурятии и Хайдарканское в Киргизии) в виде удлиненных и неправильных зерен с алмазным блеском и твердостью 3—3,5, находящихся в ассоциации с каломелью, эггестонитом, самородной ртутью.

Свинцовые оксиды, образующиеся в зонах гипергенеза свинцовых месторождений (см. табл. 7), связаны с окислением галенита, бурнонита, буланжерита и, видимо, распространены более широко, чем кажется, так как схожи с целым рядом других гиперген-

ных минералов и их агрегатов. Так, *платтнерит*, выделяющийся в виде налетов, натеков, землистых, волосовидных и чешуйчатых кристаллов и агрегатов, по черно-бурой окраске напоминает оксиды и гидроксиды Fe и Mn. Развивается по церусситу и пироморфиту в высокоокислительной обстановке. Известен в ряде месторождений, таких как Акчагыльское и Карагайлы в Казахстане, Канмансур в Таджикистане, Кургашикан в Узбекистане.

Другие два минерала — *глёт* и *массикот* образуются в виде красных и желтых агрегатов — плотных землистых, чешуйчатых. Могут быть приняты за ярозит, бедантит, гидроксиды Fe. Парагенетически связаны с церусситом, вульфенитом, пироморфитом, оксидами сурьмы, малахитом. Отмечаются в ряде месторождений Нагольного кряжа (Есаульское) и Алтая (Змеиногорское и др.). Глёт иногда образует параморфозы по массикоту. *Сурик* более редок; образуется в виде ярко-красных охр с оранжевой чертой, реже в виде псевдоморфоз по галениту (месторождения Змеиногорское на Алтае, Кургашикан в УзССР, Ачисайское в КазССР, Тетюхе и др.).

Очень редки найденные в зоне окисления месторождений Цумб (Намибия) и шт. Невада (США) *гидроксиды Ga, Ge, In и Tl*. Это *отысумейт* в виде белых волокнистых кристалликов в ассоциации с халькозином и сидеритом, *бартелкеит* в форме удлиненно-плоских кристаллов и их сростков, *зэнгейт* в виде светло-бурых тетраэдрических кристаллов по германиту, *джалиндит* также в виде светло-коричневых, но октаэдрических кристаллов и *стоттит* (корочки из коричневых псевдооктаэдрических кристаллов), более характерный для глубоких горизонтов зоны окисления месторождения. Твердость минералов около 4. Условия их образования не вполне ясны. *Авиценнит* обнаружен в виде псевдоморфозы по карминиту Tl_2S_3 , сложенной темно-серым мелкозернистым агрегатом с твердостью 2. *Мунирит* и *навахит* связаны с разложением первичных V-U-x минералов (Пакистан и шт. Аризона, США) и обнаружены соответственно в виде игольчатых кристаллов и жемчужно-белых глобулей, растворимых в воде, и темно-коричневых волокнистых агрегатов с твердостью около 1—1,5.

1.2. СУЛЬФАТЫ

Сульфаты в зоне гипергенеза рудных месторождений многочисленны и разнообразны. Можно назвать около 120 минеральных видов этого класса, обнаруженных в составе окисленных руд, хотя далеко не все среди них дают ощутимые концентрации. В представленных списках (табл. 8—13) преобладающее количество сульфатов — редкие и мало распространенные минералы.

Более 1/3 сульфатов зоны гипергенеза относится к солям железа. На второе место по числу минеральных видов следует поставить соединения меди, затем — цинка и свинца и далее — кобальта и никеля. Несомненный интерес вызывает небольшая группа очень редких сульфатов галлия, германия и рутин.

Таблица 8

Сульфаты Fe и Mn

Минерал	Формула
Ссомольнокит Ссмикит Роценит Илезит Сидеротил Джококуит Мелантерит (мон.) Пизанит Кировит Таурисцит (ромб.) Маллардит	$\text{Fe}^{2+}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{2+}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{2+}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{2+}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Fe}^{2+}, \text{Cu})[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{2+}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Морит Галотрихит	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{2+}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Вольтант Рёмерит Билинит Метавольтин Копиапит	$\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{SO}_4]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{SO}_4]_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Cu})\text{Fe}_4^{3+}[\text{SO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Лаузенит Корнелит Кокимбит Квенштедтит	$\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Краузит Ромбоклаз Амариллит Ферринаит	$\text{KFe}^{3+}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{HFe}^{3+}[\text{SO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaFe}^{3+}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}[\text{SO}_4]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Шаллантит Ярозит Натроярозит Аммонийярозит Аргентоярозит Гидроксониевый ярозит	$\text{KFe}_{14}^{3+}[\text{SO}_4]_{18}\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{KFe}_3^{3+}[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ $\text{NaFe}_3^{3+}[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ $\text{NH}_4\text{Fe}_3^{3+}[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ $\text{AgFe}_3^{3+}[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ $\text{H}_3\text{O}^+\text{Fe}_3^{3+}[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$
Батлерит Амарантит Фиброферрит Славикит Гогманнит Неизвестный сульфат Глоккерит Динадохит	$\text{Fe}^{3+}[\text{SO}_4]\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{3+}[\text{SO}_4]\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{3+}[\text{SO}_4]\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{3+}[\text{SO}_4]\text{OH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_3^{3+}[\text{SO}_4]_4\text{OH} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_4^{3+}[\text{SO}_4](\text{OH})_{10} \cdot (1-3)\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2^{3+}[\text{SO}_4][\text{PO}_4]\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Продолжение табл. 8

Минерал	Формула
Сидеронатрит Метасидеронатрит Ботриоген Унгемахит	$\text{Na}_2\text{Fe}^{3+}[\text{SO}_4]_2\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{Fe}^{3+}[\text{SO}_4]_2\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Fe}^{3+}[\text{SO}_4]_2\text{OH}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_3\text{Na}_9\text{Fe}^{3+}[\text{SO}_4]_6(\text{OH})_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Таблица 9

Сульфаты Cu

Минерал	Формула
Пуатвенит Халькантит Бутит	$\text{Cu}[\text{SO}_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}[\text{SO}_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}[\text{SO}_4]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Антлерит Брошантит Познякит (мон.) Лангит (ромб.) Роуволфит Ктенасит Удоканит Серпьерит Шуленбергит	$\text{Cu}_3[\text{SO}_4](\text{OH})_4$ $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6$ $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6\cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6\cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_3[\text{SO}_4](\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_8[\text{SO}_4]_3(\text{OH})_{10}\cdot \text{H}_2\text{O}$ $(\text{Cu}, \text{Zn})_5[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Cu}, \text{Zn})_7[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Цианотрихит Вудвардит Халькоалюмит	$\text{Cu}_4\text{Al}_2[\text{SO}_4](\text{OH})_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_4\text{Al}_2[\text{SO}_4](\text{OH})_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuAl}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Накауриит Коннелит Спанголит Обертит	$\text{Cu}_8[\text{SO}_4]_4\text{CO}_3(\text{OH})_6\cdot 48\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_{19}[\text{SO}_4](\text{OH})_{32}\text{Cl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_6\text{Al}[\text{SO}_4](\text{OH})_{12}\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuAl}[\text{SO}_4]_2\text{Cl}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Крэнкит Натрохальцит Лейтонит Девиллин Кампильяит	$\text{Na}_2\text{Cu}[\text{SO}_4]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaCu}_2[\text{SO}_4]_2\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}[\text{SO}_4]_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCu}_4[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnCu}_4[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Т а б л и ц а 10

Сульфаты Zn, Pb, Ge, Ga, Hg

Минерал	Формула
Zn	
Ганингит	$Zn[SO_4] \cdot H_2O$
Бойлеит	$(Zn, Mg)[SO_4] \cdot 4H_2O$
Бианкит	$Zn[SO_4] \cdot 6H_2O$
Госларит (ромб.)	$Zn[SO_4] \cdot 7H_2O$
Цинкмелантерит (мон.)	$(Fe, Zn)[SO_4] \cdot 7H_2O$
Намууит	$(Zn, Cu)_4[SO_4](OH)_6 \cdot 4H_2O$
Цинкботриноген	$(Mg, Zn)Fe^{3+}[SO_4]_2OH \cdot 7H_2O$
Глаукоцеринит	$(Zn, Cu)_5Al_3[SO_4]_{1.5}(OH)_{16} \cdot 9H_2O$
Цинкалуминит	$Zn_6Al_6[SO_4]_2(OH)_{26} \cdot 5H_2O$
Дитрихит	$(Zn, Fe^{2+}, Mn)Al_2[SO_4]_4 \cdot 22H_2O$
Цинккопиапит	$(Fe^{2+}, Zn, Cu)Fe_4^{3+}[SO_4]_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$
Pb	
Англезит	$Pb[SO_4]$
Линарит	$PbCu[SO_4](OH)_2$
Ланаркит	$Pb_2[SO_4]O$
Биверит	$Pb(Cu, Fe, Al)_3[SO_4]_2(OH)_6$
Осаризавант	$PbCuAl_2[SO_4]_2(OH)_6$
Плюмбоярозит	$Pb_{0.5}Fe_3^{3+}[SO_4]_2(OH)_6$
Коркит	$PbFe_3^{3+}[SO_4][PO_4](OH)_6$
Гинсдалит	$PbAl_3[SO_4][PO_4](OH)_6$
Каледонит	$Pb_5Cu_2[SO_4]_3CO_3(OH)_6$
Ge, Ga, Hg	
Флейшерит	$Pb_3Ge[SO_4]_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$
Итоит	$Pb_3Ge[SO_4]_2(OH)_2O_2$
Шауртеит	$Ga_3Ge[SO_4]_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$
Шутеит	$Hg_3[SO_4]O_2$
Джманеллант	$(NH_4)_2[SO_4]$

Т а б л и ц а 11

Сульфаты Ni и Co

Минерал	Формула
Дворникит	$(Ni, Fe)[SO_4] \cdot H_2O$
Эплоуит	$(Co, Ni)[SO_4] \cdot 4H_2O$
Кобальтхалькантит	$Co[SO_4] \cdot 5H_2O$
Никельгексагидрит (ромб.)	$Ni[SO_4] \cdot 6H_2O$
Ретгерсит (тетр.)	$Ni[SO_4] \cdot 6H_2O$

Продолжение табл. 11

Минерал	Формула
Мурхаусит (мон.)	$(\text{Co, Ni, Mn})[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Моренозит (ромб.)	$\text{Ni}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Биберит (мон.)	$\text{Co}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Гидрохонессит	$(\text{Ni, Fe}^{3+})_9[\text{SO}_4]_{2,3}(\text{OH})_{16} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Никельбледит	$\text{Na}_2\text{Ni}[\text{SO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Никельбуссенготит	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Редингтонит (Ni-галотрихит)	$\text{Ni}(\text{Cr, Al})_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Каррбойдит	$(\text{Ni, Cu})_7\text{Al}_{4,5}[\text{SO}_4]_{2,8}(\text{OH})_{22} \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$
Никельалюмит	$(\text{Ni, Cu})\text{Al}_4[\text{SO}_4]_{0,75}(\text{NO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Таблица 12

Сульфаты Sb

Минерал	Формула
Клебельсбергит	$\text{Sb}_4[\text{SO}_4]\text{O}_4(\text{OH})_2$
Перетант	$\text{CaSb}_4[\text{SO}_4]_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 13

Сульфаты Ba, Ca, Mg, K, Na, Al

Минерал	Формула
Барит	$\text{Ba}[\text{SO}_4]$
Гипс	$\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Старкеит (тетрагидрит)	$\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Эпсомит	$\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Тамаругит	$\text{NaAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Пиккерингит	$\text{MgAl}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Ростит	$\text{Al}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Алунит	$\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$
Натроалунит	$\text{NaAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$
Шлоссахерит	$(\text{H}_3\text{O, Ca})\text{Al}_3[(\text{S, As})\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$
Свяжинит	$(\text{Mg, Mn})(\text{Al, Fe})[\text{SO}_4]_2\text{F} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Уилкоксит	$\text{MgAl}[\text{SO}_4]_2\text{F} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Ланнонит	$\text{HCa}_4\text{Mg}_2\text{Al}_4[\text{SO}_4]_8\text{F}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

Большинство среди рассматриваемых сульфатов — водные соединения, для которых характерны группы минералов, различающиеся только по количеству гидроксильной или молекулярной воды. Многие сульфаты в зоне гипергенеза представлены сезонными и техногенными образованиями, появляющимися лишь в строго определенных климатических условиях в зависимости от степени влажности среды и характера циркуляции вод, а также в обстановке, складывающейся в период разведки и эксплуатации месторождения.

Высокая растворимость многих сульфатов в воде является их основным качеством, обуславливающим такие их морфологические черты, как образование в виде выцветов, корочек и пленок, натечно-почковидных и порошковатых агрегатов, общий характер которых, в частности окраска, может легко меняться при изменении влажности среды.

Образование сульфатов в основном приурочено к начальному этапу формирования зоны гипергенеза и осуществляется либо кристаллизацией из растворов (нормальные соли — кристаллогидраты), либо благодаря гидролизу комплексных катионов типа $[\text{CuHSO}_4]^+$ и $[\text{FeHSO}_4]^{2+}$, когда образуются кислые и основные соли.

Сульфаты характерны для зоны гипергенеза различных типов рудных месторождений, представленных сульфидами или сульфоарсенидами, пирит-пирротин и арсенопиритсодержащих, свинцово-цинковых, медно-колчеданных, медно-никелевых, кобальт-никелевых. Присутствие сульфидов в качестве второстепенных минералов в арсенидных Co-Ni-х, W-Mo-х, магнетитовых, золоторудных и других «несульфидных» месторождениях служит условием развития гипергенных сульфатов. Многие сульфаты, как уже указывалось, образуются в обстановке добычи и хранения руды как техногенные продукты.

Сульфаты Fe и Mn

В представленном списке (см. табл. 8) сульфаты железа и марганца разделены на несколько групп с учетом типа и количества воды в составе, характера катионов и добавочных анионов. При описании минералов основное внимание уделено сульфатам Fe как более типичным в составе окисленных руд.

Первая группа — это купоросы — водные сульфаты Fe^{2+} или разности с изоморфной примесью Cu, Mg, Zn и Mn. Образуются исключительно как сезонные или как техногенные минералы — выцветы, налеты и порошковидные корочки на стенках горных выработок, на рудных отвалах, которые могут одновременно содержать два-три минерала, различающихся количеством воды. Окраска железистых купоросов обычно слегка желтоватая или голубоватая. Растворимость в воде высокая. Диагностика каждого минерала в этой группе затруднена из-за большого сходства их друг с другом. Образование купоросов связано преимущественно с кри-

сталлизация из растворов. Для осаждения благоприятны силициты (песчаники), содержащие углефицированные древесные остатки. Также характерны условия многолетней мерзлоты, когда вымораживание растворов приводит к концентрации воды в составе сульфатов [2]. Одно из условий устойчивости купоросов — высокая кислотность растворов ($\text{pH} < 3$) и низкий окислительный потенциал среды ($< 0,2 \text{ В}$).

Наиболее распространен в этой группе мелантерит и его медистая (*пизанит*) и магниевая (*кировит*) разновидности. Изоморфная серия мелантерит—эпсомит (Fe^{2+} — Mg^{2+}) имеет точку перехода моноклинной фазы FeSO_4 в ромбическую MgSO_4 , отвечающую составу $\text{Me}_{80}\text{Эп}_{20}$. Марганцевые «купоросы» (*ссмикит, илезит, джюкокуит, маллардит*) характерны для окисленных руд марганцевых или Mn-содержащих месторождений (Венгрия, Япония).

Во второй группе рассмотрены два сульфата Fe^{2+} , но более сложного катионного состава — редкий *морит* (с NH_4 -группой) и довольно широко распространенный *галотрихит* (с Al). Морит бледно-зеленый порошковатый, нередко образуется при окислении железистых сульфидов, при контактировании их с лигнитовым матерьялом, а также в горных выработках с деревянной крепью. Галотрихит, или железистые квасцы, связан с окислением пирит- и пирротинсодержащих руд, развитых в глиноземистых породах (углистых сланцах). Ассоциирует с квасцами, мелантеритом, гипсом и эпсомитом. Окраска корочек галотрихита, обычно состоящих из волосовидных кристаллов, желтоватая или зеленоватая. На воздухе минерал буреет. Отмечен в верхних горизонтах зоны окисления Бьявы, некоторых рудников Саксонии, Калифорнии, Чили и Ирана. Морит и галотрихит устойчивы в восстановительных условиях. В окисленных никелевых рудах Печенги обнаружен магниезальный галотрихит, в составе которого отношение Fe^{2+} к Mg равно 1 : 3, а содержание Ni близко к 0,5 %.

К третьей группе сульфатов железа отнесены водные минералы с закисным и окисным железом, которые можно рассматривать в качестве геологических потенциометров. Это сравнительно редкие и ранние образования зоны окисления пиритизированных руд в виде характерных кристаллических корочек буроватой (*вольтаит* даже черный, со смоляным блеском) или зеленоватой (*копиаптит, метавольтин*) окраски. Растворимы в воде, обладают (особенно копиаптит и *рёмерит*) соленым вяжущим вкусом. В числе условий образования отмечается наличие во вмещающих породах прослоев углей и лигнита, пониженный окислительный потенциал. Таблитчатый метавольтин описывается растущим на друзах галотрихита (месторождение Дубник в ЧССР), копиаптит нередко образуется за счет фиброферрита. Среди ассоциирующихся минералов нужно указать мелантерит, амарантит, фиброферрит, галотрихит, кокимбит, гипс, квасцы. Копиаптит может содержать до 6 % Си (*купрокопиаптит*, Чили).

В следующей, четвертой, группе железистых сульфатов рассмотрены водные соединения Fe^{3+} , среди которых чаще встречается

ся *кокимбит*, отмеченный в зоне окисления многих рудников Чили, Аризоны (Бисби), ГДР. Кроме белого волокнистого *лаузенита*, прочие сульфаты этой группы фиолетовые или красновато-фиолетовые. В воде растворимы, обладают вязущим вкусом. Выделяются в виде налетов, корочек, выцветов, ассоциируются друг с другом и с коппапитом. Для образования необходим высокий окислительный потенциал среды.

В пятую группу включены водные сульфаты Fe^{3+} , содержащие Na или K. Это довольно редкие минералы, в основном описанные из зоны гипергенеза месторождений Чили (Чукикамата) и Мексики (Дуранго). Среди них *ромбоклаз* белый, прочие — желтые (*краузит*) или зеленоватые. Разлагаются водой. Ассоциируются с алунитом, ссмольнокитом, кокимбитом, метавольтином. Для образования необходим засушливый климат, характерный для пустынных областей.

Шестую группу можно назвать ярозитовой, поскольку в ней *ярозит* и его натрий-, оксоний-, свинец- и серебросодержащие разновидности. Характерен слабо изученный изоморфный ряд ярозит—биверит с переменным содержанием K, Pb, Cu, Al и Fe. Сульфаты ярозитовой группы являются наиболее распространенными минералами зоны гипергенеза, образующими в ней значительные концентрации. В составе окисленных руд в ряде случаев их можно рассматривать в качестве рудных минералов.

Сульфаты ярозитового ряда характерны для окисленных пирротиновых, пиритовых и медно-колчеданных руд, где они могут образовывать самостоятельные горизонты зоны окисления. Показанные в табл. 8 разновидности ярозита макроскопически не различаются — обычно это бурые рыхлые или плотные массы, иногда желваковидные или натечные. В частности, на Блявинском месторождении, где развиты ярозит и натроярозит, горизонт ярозита располагается между подзоной гидроксидов железа и более глубокой подзоной кремнисто-гипсовой сыпучки. Этот сульфат образует также скопления во вмещающих породах вместе с гипсом, кварцем, опалом, пизанитом и халькантитом.

Образование минералов группы ярозита происходит в условиях кислых вод ($\text{pH} < 3$) и высокого окислительного потенциала среды. Обычно ярозит формируется в условиях гидролиза катиона $[\text{FeHSO}_4]^{2+}$, образующегося при окислении сульфидов Fe (пирит, марказит), в том числе и с помощью тионовых бактерий [44]. Процесс описывает следующая реакция: $3[\text{FeHSO}_4]^{2+} + \text{K}^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6 + \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+$. Ярозитизации благоприятствуют аридный климат, слабая разбавленность и слабая просачиваемость вод. Калий, натрий и азот в состав ярозита поступают из вмещающих пород. Содержание марказита, пирита и пирротина, а также отсутствие карбонатов в руде — условие для образования ярозита. На поздних этапах формирования зоны окисления ярозит замещается гидроксидами железа.

Аргентоярозит характерен для окисленных серебросодержащих руд (к примеру, рудник Тинтик, США). Условия образования *гид-*

роксониевого и *аммонийсодержащего ярозита* остаются не вполне ясными. Для аммонийярозита характерны ромбоэдрические кристаллы. Для диагностики минерала можно использовать ИК-спектр, содержащий специфические полосы поглощения NH_4^+ -катиона. *Шаллантит* известен всего лишь в одной находке в Италии в виде продукта окисления пирита. Порошковатый, желтый, растворим в воде.

В седьмую сульфатную группу включены основные сульфаты Fe^{3+} с молекулярной водой, известные в зоне гипергенеза колчеданных, пиритовых, марказитсодержащих и квасцовых руд (Саганда в Иране). Более распространен и более известен фиброферрит, описанный в составе окисленных медно-колчеданных и пирротин-пиритовых руд, характерный для зон гипергенеза, формирующихся в условиях многолетней мерзлоты. Обычно эти сульфаты ассоциируют друг с другом, а также со ссольнокитом, копиапитом, мелантеритом, ярозитом, гипсом, гогманнитом. Разлагаются водой с выделением гидроксидов железа. Относятся, видимо, к числу сравнительно ранних минералов, формирующихся в процессе окисления сульфидов, хотя конкретные условия образования каждого из них остаются не вполне выясненными. Очевидно, для кристаллизации того или иного представителя этой группы решающую роль должна иметь концентрация растворов, степень их разбавленности и величина pH. Требуется высокий окислительный потенциал среды. Не меньшее значение имеет климатическая обстановка, процессы «вымораживания» и «высушивания» растворов. Известна последовательность образования в виде ряда: мелантерит-фиброферрит-копиапит [2, 37 и др.].

Эти минералы характеризуются довольно яркой окраской — амарантовой, бурой, буро-красной или фиолетовой (*амарантит*, *глоккерит*, *батлерит*, *диадохит*), желтой или зеленовато-желтой (*фиброферрит* и *славикит*), а также своеобразными формами кристаллов от брусковых (амарантит) и волокнистых (фиброферрит) до таблитчатых (батлерит и славикит). Также характерны почковидные бурые рентгеноаморфные агрегаты (диадохит). Обнаружены в окисленных рудах Чили, Калифорнии, Австрии, Ирана, Чехии (славикит), нашей страны (например, Блява, Красногвардейское на Урале). Глоккерит известен как современный недостаточно изученный техногенный минерал.

Вызывает интерес недавно найденный в Дьяхтардахском оловосульфидном месторождении *неназванный сульфат*, по составу близкий к амарантиту и относящийся к числу минералов наиболее неустойчивых в криогенной зоне [18]. Минерал образует плотные коричнево-красные агрегаты из хрупких кристаллов таблитчатой формы с твердостью около 3. Растворим в H_2O . В тепле переходит в оранжевый порошок гогманнита.

Наконец, в последнюю группу железистых сульфатов объединены сложные по составу катионной части (Fe^{3+} , Mg, K, Na) многоводные (ОН и H_2O) соединения, среди которых более известен *ботриоген*, характерный для зоны гипергенеза колчеданных место-

рождений (Чукикамата в Чили, рудники Аргентины, США, ГДР, Швеции), где образуется в виде шаровидных хрупких агрегатов оранжево-бурого цвета. Ассоциирует с коппапитом, гипсом, вольтаитом, а также с прочими сульфатами этой группы — *сидеронатритом*, *метасидеронатритом* (желтые призматические кристаллы) и *унгемахитом* (белый, толстотаблитчатый). Кстати, для плохо изученного сидеронатрита расшифрована структура, в которой вдоль оси *c* развиты зигзагообразные цепочки, состоящие из соединенных вершинами октаэдров Fe и тетраэдров SO₄. Цепочки между собой связаны молекулами H₂O. Метасидеронатрит служит продуктом частичной дегидратации сидеронатрита и, следовательно, образуется в более сухих условиях.

Сульфаты Cu

Сульфаты меди в первую очередь характерны для зон гипергенеза медных месторождений — колчеданных, стратиформных, медно-никелевых и полиметаллических с халькозинном, халькопиритом, блеклой рудой и другими сульфидами меди.

Как видно из табл. 9, первую группу среди рассматриваемых соединений составляют купоросы, характерные для начального этапа гипергенного процесса. Это легко растворимые в воде нормальные водные сульфаты меди, среди которых наиболее обычны *халькантит*, характерный как для горизонта подзоны вторичного обогащения (по халькозину), так и для поверхностных рудных выходов и отвалов. Является также современным сезонным и техногенным продуктом. Образуется путем кристаллизации из раствора и выделяется в виде агрегатов волокнистых кристаллов яркой синей окраски. Минерал отмечается в составе окисленных руд многих месторождений (Кургашинокан в Средней Азии [11]; Акчагыл, Джекказган в Казахстане [7, 38] Сугатовское, Белоусовское на Западном Алтае — Блява на Урале [40], но максимальные концентрации образует в месторождениях, расположенных в областях с засушливым климатом и в обстановке многолетней мерзлоты.

Более редкий моноклинный *бутит* из группы мелантерита похож на халькантит, но по окраске более светлый, голубой. Может содержать примеси Fe и Mg. Условия образования и нахождения те же, что и у халькантита. *Пуатвениит* очень редкий и мало изученный сульфат из группы кизерита, известный в месторождении Хет-Крик (Британская Колумбия в Канаде), где он выделяется на медной руде в виде розового налета.

Во второй группе медных сульфатов — основные соли, обычно содержащие кристаллизационную воду. Наиболее известны и изучены анлерит и брошантит, хотя в последнее время появились результаты детальных исследований познякита, роуволфита, ктенасита и серпнерита из окисленных сульфидно-оловянных руд Комсомольского рудного узла [30]. Образование основных сульфатов меди связано с гидролизными реакциями катиона [CuHSO₄]⁺, регулируемые величиной pH раствора и его концентрацией.

Антлерит в виде яблочно-зеленых землистых агрегатов характерен для начального, «сульфатного», этапа окисления сульфидов меди. Образуется из высоко концентрированных, но маложелезистых вод. Обычно замещает линарит, ассоциируется с малахитом и хризоколлой. Замещается брошантитом и атакамитом. Иногда образуется в прожилках непосредственно по халькозину и халькопириту, в виде гнезд среди церуссита и лимонита. Известен из многих медных месторождений.

Брошантит более характерен для медных месторождений с халькозиновой минерализацией (Удокан и др.). Выделяется в виде изумрудно-зеленых друзовидных корочек, состоящих из призматических кристалликов. Ассоциируется с хризоколлой, цианотрихитом, малахитом, девиллином. Чаще принадлежит к наиболее поздним сульфатам Cu , завершающим ряд англезит—биверит—линарит—антлерит—атакамит, хотя есть данные [38] о существовании нескольких генераций брошантита в ходе развития зоны гипергенеза, а также о кристаллизации этого сульфата лишь на раннем этапе гипергенного процесса [11].

Лангит и *познякит* встречаются значительно реже, чем антлерит и брошантит. Оба в виде синих таблитчатых кристалликов. Познякит известен в виде псевдоморфоз по лангиту и в ассоциации с аурихальцитом, чаще как продукт окисления халькопирита. Отмечается в зоне гипергенеза ряда месторождений Австрии, Чили, СССР, Франции и др. Отечественные находки относятся к Центральному Казахстану и Комсомольскому рудному узлу (Восточная Сибирь).

Роуволфит ассоциируется с брошантитом, лангитом и малахитом. Для него характерны плоские зеленовато-синие кристаллы. Место первой находки — зона окисления свинцового рудника Лоудвилл (США), второй — месторождение Фестивальное (Комсомольский рудный узел, Восточная Сибирь), где роуволфит распространен в форме натечных почковидных агрегатов бледно-голубой окраски и где он детально изучен [30]. Является техногенным образованием.

Удоканит очень редкий (Удокан), изученный недостаточно. Синий, в виде кристаллической корочки в ассоциации с азурином, хризоколлой, брошантитом.

Серпиерит — сульфат Cu и Al — описан из полиметаллического месторождения Акчагыл в Казахстане [7, 38], где образуется ранее брошантита в форме лучистых агрегатов зеленовато-голубой окраски в тесной ассоциации с линаритом. В новой находке на месторождении Фестивальное (Комсомольский рудный район) серпиерит в виде голубых чешуйчатых агрегатов образовался как современный техногенный минерал, в котором при почти полном отсутствии Zn содержится Ca [30].

Шуленбергит обнаружен в рудном отвале в форме зеленовато-голубых пластинчатых кристаллов в ассоциации с серпиеритом, брошантитом, смитсонитом и познякитом (ФРГ, массив Гарц).

Следующая группа сульфатов Cu и Al включает *цианотрихит*, *вудвардит* и *халькоалюмит*. Эти более поздние минералы, для которых характерны небесно-голубые волокнисто-лучистые корочки, сферолитовые агрегаты, почки из отдельных кристалликов, чаще располагающиеся на лимоните, обнаруживаются в ассоциации с малахитом, азуритом, хризоколлой. Халькоалюмит и вудвардит описаны из рудника Бисби в Аризоне (США) и из месторождения Фестивальное Комсомольского оловорудного района. Цианотрихит известен в окисленных рудах Меднорудьянска на Урале, Коунрада в Казахстане, Удокана, Лачин-Ханы в Узбекистане, рудников Бисби в США и Маданского района в Болгарии, месторождения Лаврион в Греции и других рудных районах. Детально изучен для Удоканского месторождения меди.

Накауриит, *коннеллит*, *спанголит* и *обертит* являются водными хлор- и карбонат-сульфатами Cu , а также Cu и Al . Минералы игольчатые, войлоковидные или зернистые (обертит). Коннеллит и накауриит нежно-голубые, спанголит — темно-зеленый, обертит — голубой. Ассоциируют с малахитом, амарантитом, хризоколлой, брошантитом, купритом, ботриогеном. Минералы редкие, мало изученные. Описаны из рудников США (штаты Аризона и Юта), Корнуолла (Великобритания), Чили (Антофагаста) и Японии.

Последняя группа медистых сульфатов выделена с учетом более сложного состава. Минералы в ней содержат, кроме меди, натрий, калий, кальций, марганец. Это *крёнкит*, *натрохальцит*, *лейтонит*, *девиллин* и *кампиляит*, известные в основном в окисленных рудах медных месторождений Чили (Чукикамата). Девиллин (или герренгрундит) описан из Успенского рудника в Казахстане [38], где найден в виде яблочно-зеленых корочек, развитых в заброшенных выработках на руде и на деревянной крепи. Для крёнкита, натрохальцита, лейтонита и кампиляита характерны голубые волокнистого сложения агрегаты. Эти сульфаты обычно ассоциируют с халькантитом, атакамитом, антлеритом, брошантитом и гипсом.

Сульфаты Zn

Почти половина известных гипергенных сульфатов Zn (см. табл. 10) — купоросные минералы, растворимые в воде, образующиеся в современных условиях путем кристаллизации из растворов. Это представители группы кизерита (*ганингит*), леонгардита (*бойлеит*), гексагидрита (*бианкит*), госларита (*госларит*) и мелантерита (*цинкмелантерит*). В отдельности перечисленные сульфаты изучены слабо. Образуются в виде белых и зеленоватых (примесь меди) порошковатых налетов и выцветов. Ассоциируются с гипсом, мелантеритом, эпсомитом, друг с другом. *Намуцит* обнаружен в виде корочки на гидроцинкитом, сложенной светло-зелеными кристаллами пластинчатого габитуса с твердостью 2 (Северный Уэльс, Великобритания). Содержит 22 % CuO . *Глаукоцеринит* обнаружен в Лаврионе (Греция) в виде радиально-лучистых зеленоватых аг-

регатов в ассоциации с адамином, малахитом, гипсом. Содержит до 10—12 % CuO . Является цинковистым аналогом вудвардита.

В недавней работе В. Н. Авдониной [1], посвященной изучению ганингита из Учалинского месторождения на Урале, образование таких редких сульфатов Zn , как ганингит, бойлеит и бианкит, рассмотрено в связи с интенсивностью экзотермической реакции окисления сфалерита и, следовательно, с температурным режимом и влажностью среды: чем выше температура, тем больше возможность для кристаллизации маловодного ганингита, а не бойлеита или бианкита. Указанные сульфаты — типичные техногенные минералы.

Из прочих цинковых сульфатов *цинкалуминит* и *дитрихит* (группа галотрихита) являются минералами собственно Zn . Они отлагаются в виде белых налетов в горных выработках. Другие два сульфата представляют собой цинковистые разновидности *ботриогена* (оранжевые почковидные агрегаты, содержащие до 5 % ZnO в Чили, Корнуолле, Раммельсберге) и *копиапита* (бурые, зеленоватые налеты). В месторождениях Маданских рудников в Болгарии *цинккопианит* содержит 2—3 % ZnO .

Сульфаты Pb

Среди гипергенных сульфатов Pb (см. табл. 10) широко известны только три минерала — англезит, линарит и биверит.

Англезит белый, серый, в виде прожилков в галените, церуссите, корочек на лимоните. Имеет несколько генераций. *Линарит* яркий лазурно-синий, образует корочки радиально-лучистого строения. Ассоциирует с серпьеритом, брошантитом, англезитом. Может замещать церуссит, смитсонит, биверит, бедантит. Обычно выделяется раньше каламина, аурихальцита и опала. Для *биверита* характерны землистые зеленовато-желтые агрегаты, трудно диагностируемые макроскопически. Обычно этот сульфат замещает англезит, церуссит или непосредственно галенит. Обнаруживается в ассоциации с церусситом, бедантитом. В соответствии с имеющимися данными, образуется обычно раньше линарита, атакамита, брошантита, антлерита, малахита. Является полным структурным аналогом ярозита; содержит переменные количества Fe , Al и Cu . Пределы изоморфизма не изучены.

Осаризаванит — сульфат Pb , Cu и Al — структурный аналог алуниита, близкий к ярозитовым минералам, обнаружен в полиметаллическом руднике Осаризава в Японии в виде зеленовато-желтой охры, заполняющей трещины в англезите, а также в стратиформном месторождении Уим-Крик (Западная Австралия) в форме зеленоватых выщелоченных «кольцевых» кристаллов.

Свинцовые желтые и зеленоватые сульфаты в отличие от похожих на них охристых образований Bi , Mo и W имеют заметно более высокую плотность.

Плюмбоязрозит с содержанием Pb до 15—20 %, по-видимому, распространен шире, чем это известно, так как его бурые охристые и плотные агрегаты имеют большое сходство с лимонитом и собственно ярозитом. Образуется по церусситовым рудам и может быть переотложенным. Высокие концентрации плюмбоязрозита известны в месторождении Лачин-Хана в Узбекистане. Не является структурным (изоморфным) аналогом ярозита, поскольку принадлежит к иной (скаленоэдрической) группе симметрии. В группе плюмбоязрозита следует назвать также *коркит* и *гинсдалит* — весьма редкие и плохо изученные фосфосульфаты Pb, Fe и Al, образующиеся в виде псевдокубических кристаллов со спайностью и высокой твердостью (4,5) из щелочных растворов. В минералах группы плюмбоязрозита обычно весьма стабильно накапливаются As (нередко примесь бедантита), Sb, Se и Mo, закрепляющиеся в анионной части сульфатов.

К англазиту близок по составу и времени образования *ланаркит* — окисульфат Pb. Его бледно-желтые и белые корочки с алмазным блеском легко замещаются англезитом, ледгиллитом, церусситом. Минерал отмечен в небольшом количестве в ряде свинцовых месторождений. *Каледонит* выделяется густо-зелеными призматическими кристаллами с сильным алмазным блеском. В его составе не только сульфат-ион и Pb, но и Cu, CO₂, H₂O. Образуется из карбонатно-сульфатных концентрированных вод путем гидролиза комплексных катионов Pb и Cu. Характерен для аридных условий развития зоны гипергенеза. Известен в ряде рудников США (в частности, Маммот в Аризоне) и в Березовском месторождении на Урале.

Сульфаты Ge, Ga, Hg

Сульфаты этой группы (см. табл. 10) стали известны в последние два десятилетия. Редчайшие галлий-германиевые сульфаты обнаружены только в Цумебе. При этом *итоит* и *флейшерит* (сульфаты Pb и Ge) найдены в виде белых корочек из игольчатых кристалликов в «верхней» зоне окисления этого уникального полиметаллического месторождения Юго-Западной Африки. Итоит обычно образует псевдоморфозы по флейшериту, ассоциирующемуся с церусситом и миметезитом. Собственно германий-галлиевый сульфат — *шауртеит* обнаружен тоже в Цумебе, но в «нижней» (глубокой) зоне окисления. Является галлиевым аналогом флейшерита. Для него характерны волокнистые кристаллики.

Окисульфат Hg — *шутеит* обнаружен в отвале ртутного месторождения из засушливого района США. Пластинчатый, желтый; в тесной ассоциации с опалом. *Джианеллаит* также в виде желтых плоских кристаллов с твердостью 3, образующих розетковидные агрегаты, ассоциируется с каломелью, терлингуаитом, ртутью самородной (Марипоза, США). Весьма оригинален в его составе катион (NHg₂)⁺.

Сульфаты Ni и Co

Сульфаты Ni и Co характерны для никелевых и кобальтовых месторождений, в которых первичные минералы представлены никель- и кобальтсодержащим пиритом, миллеритом, каттиеритом, пентландитом, линнеитом, ваэситом и другими никелевыми и кобальтовыми сульфидами.

Наиболее известные сульфаты Co и Ni принадлежат к группе «купоросных» соединений — нормальных сульфатов с переменным содержанием H_2O (см. табл. 11), генетически относящихся к растворимым в воде сезонным и техногенным образованиям, возникающим на отвалах, на стенках горных выработок, в складских помещениях. Главная форма их выделения — выцветы, корочки и налеты. Никелевые разности обычно окрашены в яблочно-зеленые (*никельгексагидрит*, *ретгерсит*, *никельбуссенготит*), густо-зеленые (*моренозит*) или белые (*дворникит*) тона. Кобальтовые сульфаты, как правило, имеют розовую или малиновую окраску. Наиболее частыми изоморфными примесями в этих минералах служат Fe и Mg. Так, известны изоморфные ряды гексагидрит (Mg) — никельгексагидрит (Ni), эпсомит (Mg) — моренозит (Ni), халькантит (Cu) — кобальтхалькантит (Co). Многие из никель-кобальтовых сульфатов являются редкими минералами. Например, в единичных находках известны *мурхаусит* и *эплоуит* (Канада).

Особо стоит выделить *гидрохонессит* — основной сульфат Ni, содержащий до 10—12 % Fe. Обнаружен в месторождениях Камбалда (Австралия) и Линден (США), где образует по миллериту агрегаты из ярко-желтых кристаллов-пластинок гексагональной формы.

Следующая группа рассматриваемых сульфатов включает водные минералы с дополнительным одновалентным катионом (Na^+ , NH_4^+). Это *никельблэдит* (аналог астраханита), найденный в месторождениях Камбалда и Карр-Бойд-Рокс (Австралия) в виде светло-зеленых таблитчатых кристаллов в составе корочек и выцветов, и изумрудно-зеленый *никельбуссенготит*, обнаруженный как современное образование на контакте пентландитовой руды с деревянной крепью рудоохранилища (Норильск).

В последней группе более сложные водные сульфаты (в основном Ni), в составе которых содержится Al: редингтонит (Ni-галотрихит ярко-зеленый, волосистый), *каррбойдит* (желто-зеленые пластинчатые кристаллики в ассоциации с гипсом, малахитом, эпсомитом в Карр-Бойд-Роксе) и *никельалюмит* (яблочно-зеленые корочки, содержащие аллофан, опал, гипс; Ni до 7 %, Cu до 2,5 %; Восточный Трансвааль в ЮАР). Условия образования этих сульфатов не ясны.

Сульфаты Sb

В последнее время открыты ранее не известные сульфаты трехвалентной сурьмы — *клебельсбергит* и *перетайт*, оба из сурьмяных

месторождений Перета и Четине (Тоскана, Италия), где клебельсбергит выделяется в виде желтоватых игольчатых кристаллов в ассоциации с гипсом, перетантом, валентинитом и кермеситом. Перетант характеризуется агрегатами из бесцветных таблитчатых кристаллов. В обоих случаях размер кристаллов составляет доли миллиметров. Минералы кристаллизуются в жеодах сильно силифицированных известняков (см. табл. 12).

Сульфаты Ba, Ca, Mg, Al, Na, K

В этой группе рассмотрены сульфаты не рудных, а литофильных элементов — элементов вмещающих пород и жильных минералов. В ряде случаев они составляют специфичность зоны гипергенеза. Некоторые из них, более характерные для окисленных руд, показаны в табл. 13.

Барит отлагается в зоне гипергенеза многих месторождений, особенно полиметаллических, образованных в барийсодержащих вмещающих породах. Кристаллики барита правильные по форме, прозрачные, развитые в массе лимонита и ярозита, указываются, к примеру, в Коунраде, Майкаине (Казахстан), Эльбрусе (Кавказ) и в других месторождениях. Нередко в гипергенном барите обнаруживается изоморфная примесь стронция.

Гипс очень характерен для зон гипергенеза различных сульфидных месторождений. Образуется в виде зернистых, пластинчатых, мучнистых агрегатов, особенно при наличии в руде кальцита и скарновых минералов — источников Ca. Накапливается в почвенном покрове, на контактах с жильным карбонатным материалом и с вмещающими карбонатными породами. Ассоциирует с многими гипергенными минералами, образуясь на разных стадиях формирования зоны окисления.

В чилийских месторождениях с гипергенным гипсом тесно связан сложный (двойной) сульфат *тамаругит* — белый, растворимый в воде, сладковатый на вкус водный сульфат Na и Al. Другой сложный сульфат — *пиккерингит* известен как современное сезонное образование, кристаллизующееся в условиях окисления пирита, пирротина и залежей серы при pH среды около 3. Описывается в виде землистых агрегатов и выцветов. Окраска белая, серая. Растворим в воде. Ассоциирует с ярозитом.

Выцветы, белые порошковатые и волокнистые агрегаты *старкеита* и *эпсомита*, нередко можно обнаружить в породах, вмещающих оруденение, особенно в серпентинитах.

Следующую группу описываемых сульфатов составляют двойные (обычно с K, Na, Ca и Al) основные соли без молекулярной воды. Это мелоподобный *ростит*, найденный в Иране и ЧССР, *алунит* и *натроалунит*, отмеченные во многих месторождениях в виде порошковатых налетов близ окисляющихся пирита и пирротина в ассоциации с ярозитом, гипсом и лимонитом, характерные для кислых условий среды, и, наконец, светло-зеленый *шлоссмахерит*, обнаруженный в Гуанако (Чили), в котором в сульфатном

анионе содержится изоморфный As, а в катионной части — гидроксоний.

Последнюю группу сульфатов Ba, Ca, Mg, K, Na и Al представляют такие высоководные фтор-сульфаты, как *уиллоксит* в виде бесцветных призматических кристалликов с твердостью 2, растворимых в воде и кислотах, *ланнонит*, образующий белые порошковатые агрегаты из тетрагональных пластинок, растворимых только в разбавленных кислотах, и *сважинит*, для которого типичны желтоватые почки, растворимые в воде. Первые два сульфата найдены в месторождении Лоун-Пайн (шт. Нью-Мексико, США), где образуются при окислении пирита и ассоциируются с гипсом. Сважинит найден в щебеночном карьере близ г. Миасса (Ильменские Горы) в виде продукта окисления пирита, ассоциирующегося с флюоритом, источником фтора. В парагенезисе с сульфатом указаны эпсомит, гипс, ярозит, мелантерит и пиккерингит.

1.3. АРСЕНАТЫ

Арсенаты в зоне гипергенеза рудных месторождений чрезвычайно разнообразны, хотя значительных концентраций большинство из них не имеет. Известно около 100 минеральных видов этого класса, связанных с окислением собственно мышьяксодержащих месторождений — арсенидных, сульфоарсенидных, сульфосольных. Но образование арсенатов происходит и при подчиненной роли арсенида или сульфоарсенида в руде, например при небольшом содержании арсенопирита, кобальтина или теннантита в составе галенит-сфалеритовых, халькопирит-гематитовых или борнит-халькопиритовых руд (месторождения Гульшад, Кызыл-Эспе и Саяк в Казахстане, Запачица в Болгарии и др.).

Следует заметить, что выделения арсенатов в окисленных рудах чаще плохо индивидуализированы. Нередко они образуются в смесях друг с другом и минералами других классов. Для них обычны тонкодисперсные агрегаты. Все это затрудняет получение мономинеральных проб арсенатов и, следовательно, их детальное исследование. В этом заключается основная причина слабой структурной и недостаточной общей изученности многих минералов рассматриваемого класса, их спорные, не установленные вполне надежно формулы, неясность классификационного положения отдельных видов в минеральных группах. Среди арсенатов многие известны в единичных находках (фрейринит, джорджиадезит, церулеит, странскиит и др.).

Затруднения с диагностированием арсенатов в ряде случаев связаны с их внешним сходством друг с другом. Так, большинство медных арсенатов имеет зеленую окраску и близкие по форме удлиненные кристаллы и агрегаты, в связи с чем очень трудно различаются.

Заметное количество арсенатов (особенно марганцевых) связано с процессами выветривания пегматитов. Здесь эти минералы не рассматриваются.

Среди арсенатов из зоны гипергенеза рудных месторождений по катионному принципу выделены четыре группы: 1) арсенаты Cu, 2) арсенаты Pb, Zn и Bi, 3) арсенаты Co, Ni и Fe и 4) арсенаты Ca, Mg и Al. Первые три группы отвечают в основном зонам гипергенеза месторождений с медной, свинцово-цинковой и кобальт-никелевой минерализацией, а четвертая имеет распространение во многих и различных типах мышьяксодержащего оруденения, так как катионы в составе арсенатов этой группы обычно замещаются или из жильных минералов (карбонаты), или из вмещающих пород. Как обычно, внутри выделенных групп минералы объединены в ряды близкого химического состава.

Арсенаты Cu

Общее число арсенатов меди — около трех десятков (табл. 14).

В первую группу арсенатов меди включены безводные минералы наиболее простого состава. Это прежде всего *ламмерит*, представленный агрегатами из удлиненно-плоских темно-зеленых кристаллов со спайностью и твердостью около 3—4, и голубой *кей-ит* — также в виде удлиненно-плоских кристаллов, содержащих до 18 % ZnO и до 14 % CdO. Оба из окисленных теннантитовых руд Цумеба (Намибия) и Лаурани (Боливия), где ассоциируют с оливинитом и купроадаминном. *Йохиллерит* в форме радиальных агрегатов фиолетовых пластинчатых кристаллов с твердостью 3 найден в Цумебе. Содержит до 5 % Zn.

Второй ряд рассматриваемых минералов составляют арсенаты меди с молекулярной водой — трихальцит и линдакерит — очень редкие образования зоны окисления, известные в единичных находках. *Трихальцит*, одно время дискредитированный как минеральный вид, был обнаружен на арсенидном никель-кобальтовом Ховуаксинском месторождении в Туве в виде яблочно-зеленых корочек, покрывающих стенку трещины в песчанике с вкрапленниками теннантита. *Линдакериту* свойственны яблочно-зеленые розетковидные агрегаты, сложенные плоскими удлиненными кристаллами. Минерал очень редкий, известный в рудниках Чехословакии (район Яхимова).

Следующий ряд составляют три гидроксилсодержащих арсената без молекулярной воды — оливинит, клиноклаз и тейсит. Наиболее распространен и лучше изучен *оливинит*, характерный для зоны гипергенеза различных арсенидных (леллингит, шмальтин, никелин, саффорит), сульфоарсенидных (арсенопирит, кобальтин) и теннантитсодержащих месторождений с попутно развитой медной минерализацией (халькопирит, борнит, халькозин). Оливинит обычно образует шаровидные, почковидные или зернистые агрегаты оливковой, коричневой или серо-зеленой окраски. Нередко наблюдаются ритмичные агрегаты, в которых чередуются более яркие зеленые зоны собственно оливинита и более светлые голубоватые зоны его цинковистых разновидностей.

В состав оливинита изоморфно входят Zn (до отношения Cu : Zn \approx 1), Co (до 5 %), до 6 % P₂O₅. Изоморфизм между Cu

Таблица 14

Арсенаты Cu

Минерал	Формула
Ламмерит Кейит Похиллерит	$Cu_3[AsO_4]_2$ (Cu, Zn, Cd) $_3[AsO_4]_2$ Na(Mg, Zn) $_3Cu[AsO_4]_3$
Трихальцит Линдакерит	$Cu_3[AsO_4]_2 \cdot 4H_2O$ $Cu_5H_2[AsO_4]_4 \cdot 8H_2O$
Оливинит Клиноклаз Корнубит Тейсит	$Cu_2[AsO_4]OH$ $Cu_3[AsO_4](OH)_3$ $Cu_5[AsO_4]_2(OH)_4$ $Cu_5Zn_5[AsO_4]_2(OH)_4$
Эвхроит Архбарит Страшмирит Корнваллит Филипсбергит Женевет	$Cu_2[AsO_4]OH \cdot 3H_2O$ $Cu_2[AsO_4]OH \cdot 6H_2O$ $Cu_4[AsO_4]_2(OH)_2 \cdot 2,5H_2O$ $Cu_5[AsO_4]_2(OH)_4 \cdot H_2O$ (Cu, Zn) $_6[As, P]O_4]_2(OH)_6 \cdot H_2O$ (Cu, Zn) $_5[AsO_4](OH)_7 \cdot H_2O$
Байлдонит Шеневиксит Луэтеит Артурит	$Cu_3Pb[AsO_4]_2(OH)_2$ $Cu_2Fe_2^{3+}[AsO_4]_2(OH)_4 \cdot H_2O$ $Cu_2Al_2[AsO_4]_2(OH)_4 \cdot H_2O$ $Cu_2Fe_4^{3+}[AsO_4]_3(OH)_7 \cdot 6H_2O$
Конихальцит Тиролит (ромб.) Клинотиролит (мон.)	$CuCa[AsO_4]OH$ $Cu_9Ca_2[AsO_4]_4(OH)_{10} \cdot 10H_2O$ $Cu_9Ca_2[AsO_4]_4(OH)_{10} \cdot 10H_2O$
Миксит Хлоротил Агардит Гоудейит Фрейрнит Лироконит Церулеит	$Cu_6Bi[AsO_4]_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ $Cu_6(Ce, Nd)[AsO_4]_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ $Cu_6(Ca, I)H[AsO_4]_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ $Cu_6Al[(As, P)O_4]_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ $Cu_6(Ca, Na)_6[AsO_4]_4(OH)_6 \cdot 2H_2O$ $Cu_2Al[AsO_4](OH)_4 \cdot 4H_2O$ $CuAl_4[AsO_4]_2(OH)_8 \cdot 4H_2O$
Парноит Халькофиллит Лавендулан Рихельсдорфит	$Cu_9[AsO_4]_2(SO_4)(OH)_{10} \cdot 7H_2O$ $Cu_6Al[AsO_4](SO_4)(OH)_{10} \cdot 8H_2O$ $Cu_5Na_2[AsO_4]_4Cl \cdot 4H_2O$ $Cu_5Ca_2Sb^{5+}[AsO_4]_4Cl(OH)_6 \cdot 6H_2O$

и Zn (оливинитом и адамином) — главная причина изменчивости физических свойств арсената (окраска, оптические константы, параметры элементарной ячейки).

Образование оливинита происходит обычно близ окисляющихся первичных минералов из кислых вод (рН около 5), иногда через стадию развития эвхроита. Минерал растворяется в карбонатных водах; замещается малахитом, конихальцитом, тиролитом. Изученные находки оливинита относятся к гипергенной зоне месторождений Маммот (р-н Тинтик, США), Цумеб (Намибия), Запапча (Болгария), Ховуаксинское (Тува).

Клиноклаз — темно-зеленый в виде розетковидных агрегатов, налетов, иглообразных кристаллов. Иногда в парагенезисе с оливинитом, корнваллитом, страшимитом и эвхроитом.

Тейсит известен в Дуранго (Мексика) в ассоциации с малахитом и азуритом. Цвет минерала голубовато-зеленый, твердость 1—1,5. Характерно большое сходство с тиролитом.

Далее выделена группа медных арсенатов с гидроксильной и молекулярной водой — эвхроит, архбарит, страшимит, корнваллит, филипсбергит и женевит. *Эвхроит* — подобно клиноклазу темно-зеленый, но в виде толстотаблитчатых кристаллов и более изометричных зерен. Со временем замещается оливинитом. *Архбарит* найден в руднике Архбар (Марокко) вместе с эритрином и фармаколитом. Характерны голубые сферолитовые агрегаты из игольчатых кристаллов. *Страшимит* образуется в условиях окисления борнит-теннантитовых руд. Представлен бледно-зелеными чешуйчатыми агрегатами (сферолиты, корочки радиально-лучистого строения). Иногда замещает тиролит и корнваллит. Образование происходит на поздних стадиях окислительного процесса из щелочных вод, после корнваллита, оливинита, тиролита и малахита в условиях возрастания роли мышьякового аниона и уменьшения концентрации меди в гипергенных водах. *Корнваллит* — минерал редкий, внешне напоминающий малахит (такие же радиально-лучистые изумрудно-зеленые агрегаты). Изучен недостаточно. Среди арсенатов меди образуется довольно рано, в условиях, близких к образованию клиноклаза при высокой концентрации Си в растворах. *Женевит* также радиально-лучистый, но зеленовато-голубой. Кристаллы в виде гексагональных пластинок. *Филипсбергит* образуется в ассоциации с артуритом и дюфтитом; выделяется в виде друз из зеленых вытянутых кристаллов с твердостью 3—4 на байлдоните и миметезите, содержит до 18 % ZnO и до 9—10 % P₂O₅ (Блэк-Пайн в шт. Монтана, США).

Пятая группа арсенатов Си содержит водные соединения, в катионной части которых содержатся добавочные Pb, Fe³⁺ и Al. Это байлдонит, шеневексит, луеит и артурит. *Байлдонит* в виде яблочно-зеленых натечных агрегатов описан из Цумеба и Корнуолла. Содержание Pb в минерале достигает 1/3 количества катионов. Нередко присутствует также Fe (до 5 %). В отмеченных месторождениях найдены *шеневексит* и *артурит* — оба яблочно-зеленые, в форме натечных и сосцевидных агрегатов. Ассоциируются с оливинитом, скородитом, фармакосидеритом. Для шеневексита характерны плоско-удлиненные (досковидные) кристаллы высокой хрупкости. *Луеит* изоструктурен с шеневекситом, индигово-синий, хрупкий с твердостью 3, в виде сферолитов. Найден в месторождениях шт. Аризона, США.

Шестой ряд водных арсенатов объединяет минералы, в составе которых вместе с Си присутствует Са. Более распространенные конихальцит и тиролит.

Конихальцит известен в зоне окисления многих медных месторождений (Майтаса, Кызыл-Эспе, Дудесай в Казахстане, Лачин-

Хана и Кургашикан в Узбекистане, Ховуаксинское в Туве, ряд месторождений Конго, Туниса, Марокко, Болгарии, США). Для него характерны изумрудно-зеленые натечно-почковидные корочки из кристалликов короткостолбчатой формы. Состав корочек обычно не вполне однороден: в них обнаруживаются отдельные зоны и секториальные участки из тиролита, малахита, хризоколлы. Химический состав конихальцита может отличаться от теоретического присутствием Zn, который изоморфно замещает Cu, а также свинца, замещающего Ca в отношении Ca : Pb, меняющемся от 5 : 1 до 1 : 2. Цинковистая разность арсената называется *сташицитом*. Образование конихальцита протекает в условиях повышенной щелочности среды, после тиролита, чаще во вмещающих породах, вместе с хризоколлой поздней генерации и арагонитом.

Тиролит — структурно не изученный арсенат, химический состав которого исследован слабо. Формула в конкретных случаях обычно меняется по содержанию Ca (9—10) и H₂O (10—9). Кроме того, для минерала характерны примеси Cl, SO₃ (до 2—3 %), CO₂ и др., положение которых в структуре остается неясным. Тиролит давно известен из окисленных руд ряда зарубежных и отечественных месторождений (Тироль, Австрия; Тинтик, США; Запачица, Болгария; Ховуаксинское в Туве и др.). Для него характерны зеленые, довольно мягкие агрегаты плоско-удлиненных кристаллов с шелковым блеском. Изменение pH природных растворов регулирует переходы тиролита в оливенит (более кислые условия) и конихальцит (более щелочные). Тиролит служит промежуточной фазой в процессе образования указанных арсенатов. *Клинотиролит* является полиморфом тиролита.

Седьмой ряд медных арсенатов содержит водные минералы с шестью атомами Cu и шестью гидроксильными группами. Среди других катионов характерны Ca, редкие земли, Al и Bi. Некоторые из этих минералов изоструктурны (хлоротил, агардит).

Миксит, хотя и чаще указывается (Яхимов в ЧССР, рудник Маммот в США, Дуранго в Мексике, Мосриф в Средней Азии и др.), но изучен слабо. Ему свойственны волокнистые голубовато-зеленые кристаллы и их сростки. В рудопроявлении Мосриф миксит образуется при окислении ассоциирующих друг с другом леллингита, арсенопирита, халькопирита и пирротина. Здесь этот минерал замещается таким редким арсенатом Bi, как ателестит.

Хлоротил детально описан из зоны окисления Co-Ni-Ag-Bi-U-х месторождений Шварцвальда. Состав минерала переменный, в общем близкий к микситу. Вместо Bi в нем содержатся редкие земли (до 10 %) в основном церовой группы. Как редкоземельный арсенат меди (вместе с агардитом) хлоротил вызывает большой интерес. Минерал, подобно микситу, выделяется в виде зеленых удлиненных кристаллов, пучков, розетковидных агрегатов.

Агардит и *фрейринит* — оба игольчатые, зеленовато-синие, с переменным содержанием Ca, который в случае агардита замещается иттрием (до 7 %). Эти арсенаты описаны в некоторых зару-

бежных месторождениях (Чили, Марокко). Ассоциируют с эритрином, малахитом, купритом.

Гоудейит является Al-аналогом агардита. Найден в месторождении Маджуба-Хилл (США) в виде желто-зеленых волосовидных кристаллов в ассоциации с парноитом и малахитом. Содержит до 4—5 % P_2O_5 (P : As = 1 : 4) и до 3,5 % I_2O_3 .

Лироконит и *церулеит* в виде плотных агрегатов или кристаллических корочек (у лироконита изометричные зерна) бирюзовой окраски. Редкие (особенно церулеит), изучены очень слабо. Лироконит известен не только в зарубежных, но в отечественных месторождениях (рудник Преображенский на Урале). Образуется в близонейтральной среде (рН 5—6).

В последнем ряду арсенатов меди содержатся минералы с добавочными анионами — хлором и SO_4^{2-} — парноит, халькофиллит, лавендулан и рихельсдорфит.

Халькофиллит и *лавендулан* изучены очень слабо. Первый — водный сульфоарсенат Cu и Al, второй — хлор-арсенат Cu, Ca и Na. Халькофиллит отмечается на некоторых медных месторождениях в виде изумрудно-зеленых розетковидных или таблитчатых агрегатов в ассоциации с малахитом, теноритом, скородитом. Образуется в условиях миграции Al в зоне окисления. Для лавендулана характерны голубые агрегаты из удлиненных кристалликов. Отмечаются цинкистые (Цумеб), а также фосфористые (6 % P_2O_5) разновидности этого минерала. Условия образования не выяснены.

Парноит найден в медно-оловянном месторождении Маджуба-Хилл (США) в виде розетковидных голубых агрегатов с твердостью 2. Ассоциируется с оливинитом, клиноклазом, гоудейитом, хризоколлой и скородитом. *Рихельсдорфит* в виде бирюзовых удлиненных кристаллов с твердостью 2 найден в ассоциации с тиролитом и дюфтитом. Образуется при окислении блеклых руд, развитых в пермских песчаниках Рихельсдорфа (ФРГ).

Арсенаты Zn, Pb, Bi и Hg

Эти арсенаты (табл. 15) удобнее рассматривать, разделив их на четыре группы: 1) простые безводные, 2) с молекулярной водой, 3) с гидроксильной водой, 4) с добавочными анионами (O, Cl, SO_4). Арсенаты первой группы — странскиит, чурсинит, шультенит и оданиелит — редкие минералы, обнаруженные главным образом в месторождении Цумеб (Набимия). Изучены недостаточно. *Шультенит* ассоциируется с англезитом, байлдонитом. По характеру белых войлоковидных масс похож на гипс. *Странскиит* ярко-синий — в виде корочки на халькопирите. *Оданиелит* — в виде светло-фиолетовых зернистых агрегатов с твердостью 3 в ассоциации с просперитом, адамином, коритнигитом.

Чурсинит найден в Хайдаркане (КиргССР), где является наиболее ранним по сравнению с прочими гипергенными минералами Hg, в основном галогенидами, с которыми ассоциирует (каломель, шаховит, поярковит, эглестонит). Выделяется в виде изометричных

Таблица 15

Арсенаты Zn, Pb, Bi и Hg

Минерал	Формула
Странскиит Чурсинит Шультенит Оданиелит	$Zn_2Cu[AsO_4]_2$ $(Hg_2)_3[AsO_4]_2$ $Pb[AsO_4]$ $H_2NaZn_3[AsO_4]_3$
Коритнигит Цумкорит Вариканит Хельмутвинклерит Тометзекит Охуэлант Кетгигит (мон.) Метакетгигит (трикл.)	$Zn[AsO_3OH] \cdot H_2O$ $ZnPbFe[AsO_4]_2 \cdot H_2O$ $Zn_3[AsO_4]_2 \cdot 2H_2O$ $PbZn_2[AsO_4]_2 \cdot 2H_2O$ $Pb(Cu, Zn)_2[AsO_4]_2 \cdot 2H_2O$ $ZnFe_2^{2+}[AsO_4]_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$ $(Zn, Fe)_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$
Адамин (ромб.) Параадамин (трикл.) Арсендеклуазит Дюфтит Аустинит Просперит Гейтит Арсенбракебушит Карминит Гердтреммелит Филлипсборнит Леграндит Лотармейерит Мапимит	$Zn_2[AsO_4]OH$ $Zn_2[AsO_4]OH$ $ZnPb[AsO_4]OH$ $PbCu[AsO_4]OH$ $ZnCa[AsO_4]OH$ $HCaZn_2[AsO_4]_2OH$ $H_2Ca_2Zn[AsO_4]_2(OH)_2$ $Pb(Fe^{3+}, Zn)[AsO_4]_2(OH, H_2O)$ $PbFe_3^{3+}[AsO_4]_2(OH)_2$ $(Zn, Fe)(Al, Fe)_2[AsO_4](OH)_5$ $HPbAl_3[AsO_4]_2(OH)_6$ $Zn_2[AsO_4]OH \cdot H_2O$ $ZnCaMn^{3+}[AsO_4]_2OH \cdot 2H_2O$ $Zn_2Fe_3^{3+}[AsO_4]_3(OH)_4 \cdot 10H_2O$
Джемесит Дагганит * Прайзингерит Ателестит Миметезит Нилит Джорджиадезит Бедантит	$Zn_2Pb_2Fe^{3+}[AsO_4]O_4$ $Pb_3Zn_3[AsO_4]_{2-x}(TeO_4)_x(O_2)_x(OH)_{6-3x}$ $Bi_3[AsO_4]_2OOH$ $Bi_3[AsO_4]O_2(OH)_2$ $Pb_5[AsO_4]_3Cl$ $Pb_4Fe^{2+}[AsO_4]_2Cl_4$ $Pb_4[AsO_4]Cl_{3,5}(OH)_{1,5}$ $PbFe_3^{3+}[AsO_4](SO_4)(OH)_6$

* В формуле x принимает значения от 1 до 1,3.

зерен и розетковидных агрегатов. Окраска арсената оранжево-коричневая.

Во второй группе сосредоточены весьма редкие арсенаты. *Коритнигит*, обнаруженный в Цумебе, гипсоподобен, бесцветен, ассоциирует с адамином, давндуланом, цумкоритом. Имеет примеси Co (до 4,5 %) и Ni (до 2,5 %). Со-коритнигит имеет розовую окраску. *Цумкорит* в этой же ассоциации имеет бурые радиально-лучистые агрегаты, а *вариканит* — светло-желтые, удлиненные со спайностью кристаллы с твердостью 2. В Цумебе же обнаружен *хельмутвинклерит*, содержащий не только Zn , но и Pb и образую-

щийся при окислении теннантита в виде голубоватых или бесцветных плоских кристаллов и их сростков. *Охуэлаит* и *метакеттигит* обнаружены в Мапими (Мексика); первый в форме зеленых волокнистых образований с адамином, скородитом, смитсонитом, второй (структурный аналог симплезита) на гетите и смитсоните в виде корочек из голубоватых или серых таблитчатых кристаллов. *Кеттигит* известен очень давно (Шнееберг в Саксонии). Обладает морфологическим сходством с эритрином, отличаясь более короткостолбчатыми кристаллами. Содержит изоморфную примесь Co (до 7 %) и Ni (до 2—3 %). Отношение $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Zn}$ в минерале может достигать 1 : 3 : 14.

В третью группу рассматриваемых арсенатов вошли прежде всего давно известные цинковые арсенаты — адамин, параадамин и леграндит. *Адамин* — наиболее широко распространенный арсенат, известный в зоне гипергенеза многих сфалеритсодержащих месторождений (Мапими в Мексике, Мьежо в Болгарии, Ховуаксинское в Туве, Дашкесан в Азербайджане, Цумеб в Намибии, Лачин-Хана в Узбекистане, Маммот в США и др.). Для него характерны светло-желтые, бледно-зеленые, белые, голубые и фиолетовые агрегаты сосцевидного или почковидного типа. Химический состав арсената переменный в связи с совершенным изоморфизмом между Zn и Cu . Известен адамин, содержащий до 23 % CuO ($\text{Cu} : \text{Zn} = 1 : 1,3$), а также розовый кобальтистый (CoO до 5 %), характерный для окисленных руд Дашкесана.

Триклинный адамин — *параадамин* обнаружен только в Дуранго (Мексика). Для него характерны сноповидные светло-желтые агрегаты. От адамина надежно отличается по оптическим константам и характером дебаеграммы. Из мексиканских же месторождений известен *леграндит*, образующийся в форме призматических кристалликов, бесцветных или желтоватых с сильным алмазным блеском. Диагностируется по рентгенограмме.

По расчетным данным системы $\text{Zn}-\text{As}-\text{H}_2\text{O}$ на диаграмме $\text{En}-\text{pH}$ адамин занимает очень большое поле, в то время как для образования леграндита требуется повышенная щелочность среды ($\text{pH} = 9-10$) и особые отношения между Zn и As в водах зоны гипергенеза. С другой стороны, природными наблюдениями установлено, что адамино-ливенитовые агрегаты формируются преимущественно близ окисляющихся арсенидов и сульфидов, в достаточно кислой обстановке.

Другие сравнительно распространенные три арсената этой группы (дюфтит, аустинит и карминит) содержат добавочный катион. *Аустинит* — чрезвычайно редкий арсенат Zn и Ca , известный в двух отечественных (Лачин-Хана в Узбекистане и Ховуаксинское в Туве) и двух зарубежных (Голд Хилл в США и Лилья в Боливии) месторождениях. Аустинит и конихальцит образуют недостаточно изученный изоморфный ряд. Цинкистый конихальцит (до 7 % ZnO) называется *сташицитом* (Лачин-Хана в Узбекистане). В образце аустинита из Ховуаксинского месторождения обнаружены заметные примеси Mg (2,5 % MgO), Cu (1,6 % CuO), Co и Ni (каждого

около 1 %). Макроскопически аустинит схож с адамином (хрупкость, твердость 3—4, почковидные агрегаты). Образование аустинита происходит в условиях повышенной щелочности среды (карбонатные вмещающие минералы), обычно после адамина и тиролита.

Дюфтит — очень редкий арсенат Pb и Cu, обнаруженный в Цумебе, в Наугарзане (Средняя Азия) и в месторождениях Комсомольского района (Восточная Сибирь) в виде оливково-зеленых корочек из удлиненных кристаллов. Кальцийсодержащий дюфтит называется *бетадюфтитом*. Столь же редок *карминит*, который в виде кристаллических пучков и игольчатых агрегатов яркой карминовой окраски отмечается в некоторых месторождениях Мексики (район Мапими). Минерал ассоциируется со скородитом и фармакосидеритом.

Весьма редкие и очень слабо изученные гидроксилсодержащие арсенаты Zn и Pb с добавочными катионами (Ca, Al, Fe) обнаружены в основном в месторождении Цумб в Намибии. Это *арсендеклуазит* (бледно-желтые таблички без спайности с твердостью 4), *просперит* (бесцветные радиальные агрегаты с твердостью 4, 5), *гейтит* (бесцветные кристаллические корочки с твердостью 5, со спайностью), *гердтремелит* (сферолиты из бурых таблитчатых кристаллов, содержащих до 20 % ZnO и до 25 % Al₂O₃) и *арсенбракебушит* в виде светло-коричневых пластинчатых кристаллов со смолистым блеском и твердостью 4, 5, в котором часть мышьяка замещается серой, а содержание Zn сильно уступает железу. *Филипсборнит* (серо-зеленые зерна с твердостью 4, 5) найден в Тасмании (район Дандас) в ассоциации с крокоитом, а *мапимит* (синевато-зеленые таблички с твердостью 5) в Мапими (Мексика), где недавно обнаружен также *лотармейерит*, для которого типичны светло-оранжевые пластинчатые кристаллы.

В последней группе арсенатов Zn, Pb и Bi прежде всего следует назвать джемесит, прайзингерит и ателестит, у которых в качестве добавочных анионов содержатся кислород и гидроксил, и, далее, миметезит, нилит, джорджиадезит и бедантит, содержащие Cl⁻, OH⁻ и SO₄²⁻ — добавочные анионы.

В единичных находках обнаружены *джемесит* (Цумб; красно-коричневые таблички с твердостью 3), теллурсодержащий дагганит (Томбстоун, шт. Аризона, США; игольчатый, зеленоватый) и *прайзингерит* (месторождения провинции Сан-Хуан в Аргентине; хрупкие белые таблички с твердостью 3). В составе джемесита, кроме Pb и Zn, содержится Fe³⁺. Прайзингерит, являющийся арсенатом Bi, найден как продукт окисления медно-висмутовых сульфоселей.

Ателестит образуется при окислении висмутина и самородного Bi в висмутсодержащих леллингит-арсенопиритовых месторождениях. Известен в Шнееберге (Саксония), где связан с торбернитом и вальпургитом и выделяется в виде оранжево-желтых натечных агрегатов, состоящих из таблитчатых кристаллов с сильным алмаз-

ным блеском. Единственная находка ателестита в нашей стране относится к месторождению Мосриф в Средней Азии.

Миметезит распространен в зоне окисления ряда полиметаллических месторождений (Караоба, Кызыл-Эспе и Акчагыл в Казахстане). Для него характерны зернистые, почковидные и шарообразные агрегаты, состоящие из удлиненных без спайности кристаллов. Окраска арсената меняется в оранжево-желтых или зеленоватых тонах. Обычны нарастания миметезита на церуссите, вульфените и бедантите. Образование минерала происходит на поздних этапах развития зоны гипергенеза. Химический состав миметезита характеризуется содержанием в нем ванадия до отношения $V : As$, равного 1, фосфора (изоморфизм с пироморфитом) и Са (до отношения $Pb : Ca = 2 : 1$).

Нилит, являющийся Cl -арсенатом Pb и Fe , обнаружен в Лаврионе (Греция) в виде радиально-лучистых хрупких агрегатов, в ассоциации с аннабергитом и джорджиадезитом.

Джорджиадезит — гидроксилсодержащий Cl -арсенат Pb — характеризуется одной находкой (Лаврион, Греция) в виде желтых таблечек. Определены моноклинная сингония, параметры ячейки и рентгеновская плотность арсената.

Бедантит в этой группе является более распространенным. Обычен для месторождений с галенит-арсенопиритовой минерализацией. Ассоциируется с церусситом, англезитом, вульфенитом, миметезитом, скородитом, фармакосидеритом и другими арсенатами Fe (казахстанские месторождения Гульшад, Кызыл-Эспе, Майкаин). Характерны плотные, землистые агрегаты зеленовато-желтой или коричнево-зеленой окраски. Для диагностики требуется рентгеновский контроль. Образование арсената протекает в основном раньше вульфенита, миметезита и ванадинита. Замещается опалом и лимонитом.

Арсенаты Co , Ni , Fe (Ca , Ba)

Арсенаты Co , Ni и Fe характерны для зоны гипергенеза арсенидных кобальт-никелевых (со шмальтин-хлоантитом, скуттерудитом, саффоритом, раммельсбергитом) и сульфоарсенидных (с кобальтином, арсенопиритом) месторождений. Многие среди этих арсенатов обладают заметными концентрациями Co и Ni и являются рудными минералами. В табл. 16 они распределены в обычном порядке — от простых водных к более сложным по составу и содержащим добавочные анионы.

Линдакерит кобальт-никелистый является медным арсенатом, содержащим до 1—2 % Co и Ni . Очень редок. Найден в Яхимове, где ассоциируется с эритрином и аннабергитом, с которыми схож по окраске и удлиненным плоским кристаллам. Гидролизуясь, переходит в оливинит.

Кобальткоритнигит найден в Саксонских Рудных Горах, где выделяется в ассоциации с эритрином, сферокобальтитом и птити-

Таблица 16

Арсенаты Co, Ni, Fe (Ca)

Минерал	Формула
Линдакерит кобальт-никельистый	$(\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni})_5\text{H}_2[\text{AsO}_4]_4 \cdot 8-9\text{H}_2\text{O}$
Кобальткоритнигит	$(\text{Co}, \text{Zn})[\text{AsO}_3\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Скородит	$\text{Fe}^{3+}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Канькит	$\text{Fe}^{3+}[\text{AsO}_4] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
Эритрин	$(\text{Co}, \text{Ni})_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Аннабергит	$(\text{Ni}, \text{Co})_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Симплезит (трикл.)	$\text{Fe}_3^{2+}[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Парасимплезит (мон.)	$\text{Fe}_3^{2+}[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Розелит (мон.)	$\text{CoCa}_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Бетарозелит (трикл.)	$\text{CoCa}_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Каагналант	$\text{Fe}^{3+}[\text{H}_2\text{AsO}_4]_3 \cdot (3-5)\text{H}_2\text{O}$
Фармакосидерит	$\text{Fe}_2^{3+}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Ca}[\text{AsO}_4]_4\text{O} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Натрий-фармакосидерит	$\text{Fe}_2^{3+}{}_{2-4}(\text{Co}, \text{Ni})_{4-1,5}\text{Ca}_{0-3}[\text{AsO}_4]_4 \times$
Питтицит	$\times \text{O}_{1-4} \cdot (16-6)\text{H}_2\text{O}$
Арсениосидерит	$\text{Fe}_4^{3+}\text{Ca}_3[\text{AsO}_4]_4\text{O}_8 \cdot (8-9)\text{H}_2\text{O}$
Смоляниновит	$\text{Fe}_2^{3+}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Ca}[\text{AsO}_4]_4\text{O} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Ховахсит	$\text{Fe}^{3+}{}_{2-4}(\text{Co}, \text{Ni})_{4-1,5}\text{Ca}_{0-3}[\text{AsO}_4]_4 \times$
Огденсбургит	$\times \text{O}_{1-4} \cdot (16-6)\text{H}_2\text{O}$
Дюссертит	$\text{Fe}_6^{3+}\text{ZnCa}_3[\text{AsO}_4]_5(\text{OH})_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Сармиентит	$\text{Fe}_3^{3+}\text{Ba}[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Буковскинит	$\text{Fe}_2^{3+}[\text{AsO}_4](\text{SO}_4)\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Зикаит	$\text{Fe}_2^{3+}[\text{AsO}_4](\text{SO}_4)\text{OH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Валентаит	$\text{Fe}_4^{3+}[\text{AsO}_4]_3(\text{SO}_4)\text{OH} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
	$\text{HCaFe}_3^{3+}[\text{AsO}_4]_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,5} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

цитом в виде ярко-красных таблитчатых кристаллов. Содержит до 10 % ZnO .

Скородит служит главным продуктом окисления арсенипирита. Он выделяется в виде мелкозернистых, шлакоподобных или плотных серовато-зеленых масс, иногда в виде псевдоморфоз по арсенипириту, состоящих из дипирамидальных короткостолбчатых кристалликов. В составе может фиксироваться Al (в алюмоскородите до 6 % Al_2O_3) и щелочи (K и Na). Точная диагностика минерала требует проведения по крайней мере оптического анализа. Образование скородита протекает в условиях повышенного окислительного потенциала и повышенной щелочности среды [43]. В ходе дальнейшего развития зоны окисления скородит лимонитизируется или замещается питтицитом.

Канькит обнаружен в ассоциации со скородитом и питтицитом в ЧССР (Кутна-Гора) и в Японии (р-н Энзан). По цвету похож на скородит, но кристаллы его удлиненно-волокнистые. Твердость 2—2,5. Характерны сферолитовые агрегаты.

Далее, следует остановиться на изоморфном ряду эритрин-аннабергит — арсенатах, широко распространенных в окисленных рудах арсенидных кобальт-никелевых месторождений и легко диагностируемых благодаря розовой или яблочно-зеленой окраске. Чисто кобальтовый член этого ряда, эритрин, — ярко розовый, переходящий с увеличением количества Ni в никелистый бледно-розовый эритрин. Дальнейший переход окраски к яблочно-зеленой совершается в узком интервале Co-Ni отношения 2:80—10:90. К границам этого интервала приходятся переходные между никелистым эритрином и собственно аннабергитом нестабильные разновидности почти белого цвета, тонкодисперсного сложения с заниженными оптическими константами и с соответственными изменениями в ИК-спектрах, спектрах отражения и в рентгенограммах (диффузный характер).

Среди других изоморфных примесей в арсенатах эритриновой группы следует отметить Mg (до 13 % MgO — магнезиальный аннабергит — *кабрерит*), Ca (до 9 % CaO), Fe (до 10 % FeO+Fe₂O₃). Образование представителей эритрин-аннабергитовой группы [43] протекает начиная с раннего этапа окисления арсенидов. Первыми образуются члены изоморфной серии из указанного переходного участка Co-Ni отношения (почти белые порошковатые агрегаты — «цветы» по руде). Собственно эритрин и аннабергит в зависимости от типа руд (от содержания в них Co и Ni) характерны для промежуточной, а никелистый эритрин (с заметной примесью Mg, Ca и Fe) — для конечной стадии развития зоны гипергенеза. На конечной стадии эритрин замещается гетерогенитом. Систематика арсенатов группы эритрина рассмотрена в специальной работе авторов [45].

Симплезит — железистый триклинный аналог эритрина — является очень редким образованием зоны окисления. Образование его происходит в ультракислых условиях развития зоны гипергенеза пирит-пирротиновых руд. Минерал известен в ряде месторождений — Курранан на Кавказе, Магнет в Тасмании, Либенштейн в ГДР, Пизек в ЧССР. Выделяется в форме сферолитовых или грубоволокнистых агрегатов темно-зеленой и луково-зеленой окраски. Со временем обохривается.

Парасимплезит — моноклинный железистый аналог эритрина. Очень редок. В отношении условий образования изучен слабо. Описан в форме радиально-лучистых зеленовато-синих агрегатов.

Следующие два арсената — *розелит* и *бетарозелит* — известны из зоны окисления Шнеебергских рудников (Даннель и др.). Отличаются друг от друга видом рентгенограмм. По ярко-розовой окраске похожи на эритрин, от которого отличаются оптическими константами и более короткопризматическими кристаллами. Образование происходит в зоне окисления месторождений с карбонатным жильным материалом в основном на промежуточной стадии гипергенного процесса, в условиях интенсивной ховахситизации арсенидов.

Недавно обнаруженный *каапиалаит*, являющийся водным арсенатом Fe^{3+} с кислым анионом, доказанным только по виду ИКС, найден в ассоциации с арсенолитом в виде продукта окисления леллингита в месторождении Каапиала в Финляндии. Арсенат (возможно, гидроксид Fe и As) представлен серовато-желтоватым порошковатым агрегатом.

Фармакосидерит образуется при окислении арсенопирита в обстановке, близкой к образованию скородита. Выделяется в виде сплошных масс или кристаллических корок из кубических кристаллов с алмазным блеском. Окраска минерала желто-коричневая, красновато-бурая, иногда травяно-зеленая. Ассоциирует с арсениосидеритом, лимонитом, питтицитом, скородитом.

Натрий-фармакосидерит найден в руднике Марда (Западная Австралия) со скородитом и кварцем. Образуется при окислении арсенопирита. По сравнению с фармакосидеритом кубические кристаллы светло-зеленые.

Питтицит — водный сульфофосфат-арсенат Fe^{3+} — также продукт окисления арсенопирита. Аморфный, бурый различных оттенков. Агрегаты плотные, землистые; содержит до 8—9 % SO_3 и P_2O_5 . Изучен недостаточно. Со временем лимонитизируется.

Переходя к рассмотрению арсенатов группы арсениосидерита (арсениосидерит, смольяниновит, ховахсит), следует отметить, что речь идет о главных образованиях зоны гипергенеза арсенидных кобальт-никелевых месторождений, характерных для промежуточной (ховахсит) и конечной (смольяниновит, арсениосидеритовые охры) стадий ее формирования и являющихся, наряду с эритрином, аннабергитом и гетерогенитом, основными минеральными компонентами окисленных руд этих месторождений.

Арсениосидерит и ховахсит давно известны в минералогии под названием «бурый землистый кобальт» в связи с выделением их в виде бурых рыхлых и массивных агрегатов, а также псевдоморфоз по арсенидам, концентрирующих в своем составе Со. *Арсениосидерит* — арсенат Са и Fe — распространен в ряде месторождений как продукт окисления леллингита, выделяющийся в виде бурых псевдоморфоз по сидериту и скородиту (Романеш во Франции, Шнееберг в Саксонии, мексиканские месторождения). Высоководную разность арсениосидерита принято называть *юконитом* (Кобальт-Онтарио в Канаде). Установлено, что основу специфического лимонита, развитого в арсенидных месторождениях на конечной стадии формирования зоны гипергенеза, во многих случаях составляет тонкодисперсный арсениосидерит.

Ховахсит, широко распространенный в полуокисленных рудах арсенидного кобальт-никелевого состава, по своей кристаллохимической природе наиболее близок к арсениосидериту. Его обычной формой проявления служат темно-бурые массивные псевдоморфозы по железистым арсенидам — саффориту, леллингиту и шмальтину, развитым в карбонатной среде. Ближайшие спутники ховахсита — эритрин и талмессит. Детально изучен на месторождении Ховуаксинское в Туве [43].

Смоляниновит обнаружен и изучен на ряде месторождений (Ховуаксинское в Туве, Карагемское и Владимировское на Алтае, Дашкесанское в Азербайджане) в виде продукта дальнейшего преобразования псевдоморфного ховахсита. По сравнению с последним в смоляниновите увеличивается роль Co (до 9—10 %), Ni (до 9 %) и H_2O (до 24 %). Для смоляниновита типичны псевдоморфозы по арсенидам, состоящие из спутанно-волокнистых микрокристаллов, или присутствие в составе «арсенидных» охр (лимонита) в чрезвычайно тонкодисперсном виде. Окраска арсената ярозитоподобная, охряно-желтая.

Смоляниновит обладает сильно разупорядоченной слоистой структурой, приближающейся к структуре генетически связанного с ним ховахсита и в конечном счете — арсениосидерита. На завершающих этапах развития зоны гипергенеза замещается эритрином и гетерогенитом.

Огденбургит — сложный водный арсенат Ca , Zn и Fe^{3+} , известный из месторождения Стерлинг-Хилл (шт. Нью-Джерси, США), где образуется в виде оранжевых чешуйчатых кристаллов со смолистым блеском и твердостью около 2. Генезис не ясен.

Еще менее ясны условия образования *дюссергита* — арсената Fe и Ba , известного из мексиканских (Дуранго) месторождений, откуда он описан в виде корочек из плоских кристаллов, пучков и розетковидных агрегатов фиштакково-зеленой окраски в ассоциации с арсениосидеритом.

Прочие арсенаты рассматриваемой группы в своем составе содержат добавочные анионы (PO_4 , SO_4 , OH). В первую очередь это *сармиентит* и *буковскиит*, оба являющиеся сульфоарсенатами Fe^{3+} , отличающимися друг от друга содержанием кристаллизационной воды. Характерны для серноколчеданных месторождений (например, район Кутны-Горы в Чехословакии, где был впервые найден буковскиит). Ассоциируются с квасцами, гипсом, ссомольнокитом. Характерны желтоватые почвы, желваки и корочки. Растворяются в воде. В районе Кутны-Горы в указанной уже ассоциации обнаружен *зикаит*, для которого характерны серые натечные агрегаты, мягкие, жирные на ощупь. *Валентаит* известен из месторождения Уайт-Элефант (шт. Южная Дакота, США) как продукт окисления леллингита, ассоциирующего с апатитом. Содержит добавочный PO_4 -анион. Выделяется в виде ярко-желтых розетковидных агрегатов с твердостью 3. Кристаллы плоско-удлиненные.

Арсенаты Ca , Mg , Al

Эта группа минералов (табл. 17) характерна для зоны гипергенеза арсенидных месторождений, вмещающей средой которых служат карбонаты (доломит, анкерит, кальцит). Образование арсенатов происходит в условиях разложения арсенидов, в результате взаимодействия формирующихся при этом мышьяковых вод с карбонатными минералами.

Т а б л и ц а 17

Арсенаты Ca, Mg, Al (Sr, Mn, Ba)

Минерал	Формула
Вейлит	$\text{Ca}[\text{HAsO}_4]$
Гайдингерит	$\text{Ca}[\text{HAsO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Фармаколит	$\text{Ca}[\text{HAsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Брассит	$\text{Mg}[\text{HAsO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ресслерит	$\text{Mg}[\text{HAsO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Сейнфилдит	$\text{Ca}_5[\text{HAsO}_4]_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Виллиэлленит	$(\text{Mn}, \text{Ca})_5[\text{HAsO}_4]_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Владимирит	$\text{Ca}_5[\text{HAsO}_4]_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Геренит	$\text{Ca}_5[\text{HAsO}_4]_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Худобаит	$\text{Mg}_5[\text{HAsO}_4]_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Иртемит	$\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{HAsO}_4]_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Пикрофармаколит	$\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{HAsO}_4]_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Брандтит	$\text{Ca}_2\text{Mn}[\text{AsO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Гернезит	$\text{Mg}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Махачкаит	$\text{Ca}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Раунталит	$\text{Ca}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Фонуксит	$\text{Ca}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Мансфилдит	$\text{Al}_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Лискирдит	$(\text{Al}, \text{Fe})_3[\text{AsO}_4](\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Алюмофармакосидерит	$\text{KAl}_4[\text{AsO}_4]_3(\text{OH})_4 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$
Крандаллит	$\text{HCaAl}_3[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_6$
Талмессит	$\text{H}_2\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Ni})[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_2$
Флюкит	$\text{H}_2\text{CaMn}[\text{AsO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Макнирит	$\text{H}_4\text{NaCa}_5[\text{AsO}_4]_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Феррарисит	$\text{H}_2\text{Ca}_5[\text{AsO}_4]_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Арсеногойцит	$\text{SrAl}_3[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Вейлерит	$\text{BaAl}_3[\text{AsO}_4]\text{SO}_4(\text{OH})_6$

Рассматриваемые арсенаты — белые минералы, по внешним признакам чрезвычайно сходные друг с другом и трудно диагностируемые. Изучены недостаточно. Заслуживает внимания большое сходство химического состава отдельных представителей этой группы между собой, нередко отличающихся друг от друга лишь количеством молекул воды. В подобных случаях диагностирование минерала может быть приравнено к уточнению физико-химических условий минералообразования.

Первый ряд вейлита включает кальциевые и магниевые арсенаты с кислым анионом $[\text{AsO}_3\text{OH}]^{2-}$. Наиболее распространен *фармаколит*, образующийся в слабокислых условиях среды (pH 5—6) на начальном этапе окисления арсенидов. Для него характерны налеты на арсенидах, а также пучки из белых удлиненных кристаллов, достаточно хрупких. Более редок *гайдингерит*, слагающий псевдоморфозы по фармаколиту и обычно кристаллизующийся при возрастании кислотности среды. Известны еще более редкие случаи переходов фармаколита и гайдингерита в *вейлит* —

безводный арсенат Са ($pH \approx 3$). Условия образования магнезиального члена этого ряда минералов — *рёсслерита* — остаются пока невыясненными. *Брассит*, найденный в Яхимове, формируется при дегидратации рёсслерита. Бесцветный, в виде порошковатых агрегатов.

Следующий ряд — кальциевые и магнийсодержащие водные арсенаты с двумя типами анионов: $[AsO_4]^{3-}$ и $[AsO_3OH]^{2-}$, структурного типа сейнфелдита. *Сейнфелдит*, впервые обнаруженный в Яхимове, выделяется в виде компактных розетковидных и шаровидных агрегатов из удлиненных белых полупрозрачных кристалликов. По сравнению с фармаколитом образуется в слабощелочных условиях ($pH 7-8$) на более поздних стадиях развития зоны гипергенеза. *Виллиэлленит*, найденный в Сент-Мари (Франция) в виде удлиненных розовых кристаллов в ассоциации с фармаколитом и флюкитом, является структурным аналогом сейнфелдита. Содержит 22 % MnO и около 14 % CaO . *Владимирит* морфологически похож на сейнфелдит. Кристаллизуется из близнеятральных вод мышьяково-углекислого состава и нередко ассоциирует с арагонитом. Выполняет трещинки во вмещающих породах. *Геренит* также белый, в виде розеток и перообразных сростков, мягкий, но достаточно плотный. Схож с пикрофармаколитом, от которого отличается отсутствием характерной для последнего люминесценции. Образуется в обстановке сильно разбавленных вод. *Иртемит* обнаружен в руднике Иртем в районе Бу-Аззер (Марокко) в ассоциации с сейнфелдитом, от которого отличается с трудом. *Худобаит* — чаще розовый, в виде кристаллических корочек. Ассоциируется с адамином и конихальцитом. В составе имеется примесь Zn (до 11 %), Mn (до 2 %), K (1—2 %). Найден в Цумебе (Намибия). Последний в этом ряду *пикрофармаколит*, близкий по структуре к герениту, является наиболее распространенным среди рассматриваемых арсенатов Са и Mg. Характеризуется белыми лучистыми мягкими агрегатами, напоминающими гипс. Ассоциирует с арагонитом. Заполняет трещины во вмещающих породах. Детально изучен из месторождения Ховуаксинского в Туве [43].

Далее рассматриваются нормальные водные арсенаты Са, Mg, Mn и Al-брандтит, гернезит, махачкаит, рауенталит, фонуксит и мансфилдит. *Брандтит* в зоне гипергенеза рудных месторождений известен только в Пришибраме (ЧССР), где выделяется в виде белых радиально-лучистых агрегатов на корках марганцевых оксидов железной шляпы месторождения. *Гернезит* распространен в зоне окисления Яхимова (ЧССР), Баната (Румыния), где ему свойственны обычные для этих арсенатов белые порошковатые налеты и лучистые сростки. *Рауенталит* образуется в виде почковидных агрегатов также из белых игольчатых, хрупких кристалликов и порошковатых налетов. Продукт современного выветривания руд, нередко образуется в ходе добычи руды и проведения горных работ. Для *махачкаита* характерны бесцветные ромбоэдрические кристаллики, ассоциирующиеся с фармаколитом и сейнфелдитом. Найден в Шварцвальде (ФРГ). *Фонуксит* игольчатый,

бесцветный. Обнаружен в Сент-Мари (Франция) вместе с фармаколитом и рауенталитом. *Мансфилдит* является глиноземистым аналогом скородита, содержит примесь Fe. Встречается, как правило, вместе со скородитом. Окраска минерала белая, зеленоватая. Агрегаты землистые, пористые, массивные.

Высокоглиноземистые арсенаты представлены лискирдитом и алюмофармакосидеритом. *Лискирдит* — белый, зеленоватый, в виде мягких корочек радиально-лучистого строения. Содержит изоморфную примесь Fe до отношения Al : Fe около 6 : 1 (до 7—8 % Fe₂O₃). Найден в виде продукта окисления арсенопирита в Лискирде (Корнуолл) и в месторождениях мыса Гаронна (Франция). *Алюмофармакосидерит* обнаружен в виде белого агрегата, состоящего из кубовидных кристалликов в Гуанако (Чили). Изучен очень слабо.

Последняя группа арсенатов Ca, Mg и Al включает минералы с катионом H⁺. Большинство этих минералов охарактеризованы в единичной находке в Сент-Мари (Вогезы, Франция). Изучены недостаточно.

Талмессит — один из наиболее распространенных арсенатов рассматриваемой группы. В зоне гипергенеза арсенидных кобальт-никелевых месторождений образуется в условиях совместного выветривания арсенидов и карбонатов, развиваясь в контактных участках первичных минералов. При расширении окислительного процесса по арсенидам (образование ховахсита) перемещается на вмещающие карбонаты, по которым формируется в виде псевдоморфоз замещения. Для минерала типичны ящичные агрегаты замещения карбонатов с выполнением ячеек эритрином, аннабергитом, гетерогенитом, оторочки вокруг окисляющихся арсенидов, опаловидные прожилки в ховахсите и во вмещающих породах. В прожилках и прочих агрегатах талмессит белый, розовый или слегка зеленоватый, довольно компактный, состоящий из удлиненных кристаллов. Примеси Co и Ni обычно в нем невелики (не более 0,5 %). Сначала был назван арсенат-беловитом. Позднее Международная Комиссия по новым минералам заменила это название на талмессит, который как барий-никелевый аналог арсенат-беловита был найден в Иране (Талмесси) и затем в Бу-Аззере (Марокко).

Флюкит и *макнирит* — оба из Сент-Мари (Франция) — волосовидные, игольчатые. Флюкит розовый (примесь Co), макнирит белый с перламутровым блеском. Ассоциируются с фармаколитом, пикрофармаколитом и геренитом. *Феррарисит* из этой же ассоциации. Белый, пластинчатый. *Крандаллит* в виде сине-зеленых твердых (твердость 5,5) почковидных агрегатов в парагенезисе с брошантитом, арсениосидеритом и парноитом обнаружен в Шварцвальде (ФРГ). Содержит примеси Cu (до 2 %) и Fe (до 1 %).

Арсеногойцит и *вейлерит*, найденные в руднике Клара (Шварцвальд, ФРГ), являются арсенатами Sr, Ba и Al. Арсеногойцит слагает корочки из желтоватых таблитчатых кристаллов на кварце и барите, вейлерит выделяется в виде мелких друз из

белых псевдокубических кристаллов. Оба твердые (4—5), ассоциируют с оливинитом, миметизитом, адамином, брошантитом и малахитом.

1.4. ФОСФАТЫ

Фосфаты в зоне гипергенеза рудных месторождений достаточно разнообразны и многочисленны. Однако значительно большее число гипергенных фосфатов связано с выветриванием пегматитов и контактово-метаморфических образований, а также с формированием осадочных марганцево-железистых месторождений и с их зонами окисления. Здесь эти минералы не рассматриваются.

Образование фосфатов в зоне гипергенеза рудных месторождений теснейшим образом связано с процессом выветривания вмещающих пород (известняков, карстовых отложений глин), а также с размывом и химическим разрушением фосфоритоносных толщ гуано. В результате фосфор и ряд других компонентов пород попадают в воды зоны окисления и участвуют в гипергенном фосфатообразовании.

Генетические особенности фосфатов нашли свое отражение в их химическом составе (нередкое присутствие вместе с «рудным» катионом нерудных элементов — Al, Ca, Na и др.) и во времени отложения — большинство минералов этого класса отвечает позднему (щелочному) этапу развития зоны гипергенеза. Некоторые вопросы генезиса фосфатов в условиях гипергенеза рассмотрены в специальной работе [46].

Следует также отметить слабую изученность фосфатов из окисленных руд, редкость находок многих из них, тонкодисперсное строение агрегатов, сходство с гипергенными арсенатами, карбонатами, сульфатами, что затрудняет их диагностирование и исследование.

Фосфаты из зоны гипергенеза рудных месторождений представлены в двух таблицах — в одной минералы из Zn-Pb-Cu (табл. 18), в другой (табл. 19) — преимущественно из железорудных месторождений. Общее число этих минералов — около пятидесяти, т. е. почти половина всех известных фосфатов.

Фосфаты Zn, Pb, Cu

Фосфаты Zn известны в основном из свинцово-цинковых месторождений Австралии (Брокен-Хилл), Британской Колумбии и районов Рифук-Хилл и Айрон-Ноб в Австралии, а также Бельгии (район Льежа). Для них характерны сноповидные или таблитчатые агрегаты, реже пучки из удлиненных кристаллов, звездчатые сростки (*гопелит*, *парагопелит*, *шольцит*, *климанит*), чаще белая окраска (только *тарбуттит* иногда красновато-коричневый), переменная твердость (2—4,5), ассоциация обычно с пироморфитом, коркитом, ванадинитом, смитсонитом, лимонитом. В кислой среде гопелит обычно замещается гидроксилсодержащим тарбуттитом [46]. Среди приведенных в табл. 18 минералов только *фосфофиллит*

Т а б л и ц а 18

Фосфаты Zn, Pb, Cu

Минерал	Формула
Гопеит (ромб.)	$Zn_3[PO_4]_2 \cdot 4H_2O$
Парагопепт (мон.)	$Zn_3[PO_4]_2 \cdot 4H_2O$
Фосфофиллит	$Zn_2(Fe, Mn)[PO_4]_2 \cdot 4H_2O$
Шольцит	$Zn_2Ca[PO_4]_2 \cdot 2H_2O$
Тарбуттит	$Zn_2[PO_4]OH$
Спенсерит	$Zn_4[PO_4]_2(OH)_2 \cdot 3H_2O$
Климанит	$ZnAl_2[PO_4]_2(OH)_2 \cdot 3H_2O$
Гиббенит	$Zn_7[PO_4]_4(OH)_2 \cdot 7H_2O$
Цумецбит	$Pb_5Cu[PO_4](OH)_3 \cdot 3H_2O$
Плюмбогуммит	$PbAl_3[PO_4]_2(OH)_5 \cdot H_2O$
Дрюгманит	$Pb_2(Fe, Al)[PO_4]_2OH \cdot H_2O$
Пироморфит	$Pb_5[PO_4]_3Cl$
Орфепт	$Pb_{10}Al_{20}H_6[PO_4]_{12}(SO_4)_5(OH)_{40}$
Либетенит	$Cu_2[PO_4]OH$
Корнетит	$Cu_3[PO_4](OH)_3$
Псевдомалахит	$Cu_5[PO_4]_2(OH)_4 \cdot H_2O$
Кипушит	$Cu_5Zn[PO_4]_2(OH)_6 \cdot H_2O$
Весцелиит	$(Cu, Zn)_3[PO_4](OH)_3 \cdot 2H_2O$
Андрюсит	$Cu_3Fe_6^{3+}[PO_4]_4(OH)_{12}$
Запаталит	$Cu_3Al_4[PO_4]_3(OH)_9 \cdot 4H_2O$
Бирюза	$CuAl_6[PO_4]_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$
Халькосидерит	$CuFe_6^{3+}[PO_4]_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$
Ниссонит	$CuMg[PO_4]OH \cdot 2,5H_2O$
Самплент	$Cu_5CaNa[PO_4]_4Cl \cdot 5H_2O$

Т а б л и ц а 19

Фосфаты Fe, Al, Ca

Минерал	Формула
Вивинанит (мон.)	$Fe_3^{2+}[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$
Метавивинанит (трикл.)	$Fe_3^{2+}[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$
Лаубманнит	$Fe_3^{2+}Fe_6^{3+}[PO_4]_4(OH)_{12}$
Дюфренит	$Fe^{2+}Fe_4^{3+}[PO_4]_3(OH)_5 \cdot 2H_2O$
Нагродюфренит	$(Na, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al)_6[PO_4]_4(OH)_6 \cdot 2H_2O$
Дельвоксит	$Fe_2^{3+}[PO_4](OH)_3 \cdot 3,5H_2O$
Зайрит	$Fe_3^{3+}Bi[PO_4]_2(OH)_6$
Боржикит	$Fe_5^{3+}Ca[PO_4](OH)_{11} \cdot 3H_2O$
Фосфофибрит	$Fe_{15}^{3+}CuK[PO_4]_{12}(OH)_{12} \cdot 12H_2O$
Воксит (трикл.)	$Fe^{2+}Al_2[PO_4]_2(OH)_2 \cdot 7H_2O$
Паравоксит (трикл.)	$Fe^{2+}Al_2[PO_4]_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$
Метавоксит (мон.)	$Fe^{2+}Al_2[PO_4]_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$
Сиглонт	$(Fe^{3+}, Fe^{2+})Al_2[PO_4]_2(OH, O) \cdot 8H_2O$
Хагендорфит	$(Na, Ca)_2(Fe, Mn)_3[PO_4]_3$
Файрфилдит	$Ca_2(Mn, Fe)[PO_4]_2 \cdot 2H_2O$
Коллинсит	$Ca_2(Mg, Zn)[PO_4]_2 \cdot 2H_2O$
Изоклазит	$Ca_2[PO_4]OH \cdot 2H_2O$
Крибергит	$Al_{16}[PO_4]_3(SO_4)_3(OH)_{18} \cdot 10H_2O$
Сенегалит	$Al_2[PO_4](OH)_3 \cdot H_2O$

известен как продукт окисления сфалерита, развитого в пегматитах (одна находка в ГДР). Прочие характерны для рудных месторождений.

Фосфаты Pb — сложные соединения, обычно содержащие несколько добавочных катионов (Al, Fe, Cu) и добавочные анионы (OH, Cl, SO₄). Нередко эти минералы обладают жирным, алмазным и даже сильным смолистым (плюмбогуммит, дрюгманит) блеском, повышенной твердостью (3—4). Окраска переменная — от почти бесцветной (плюмбогуммит, дрюгманит, орфеит, гинсдалит) до горохово-зеленой (пироморфит) и изумрудно-зеленой (цумебит, коркит). Наиболее распространен *пироморфит*, который известен в виде кристаллических корочек из удлиненных, иногда искривленных (кампилит) кристаллов и в виде псевдоморфоз по галениту и церусситу. Ассоциирует с вульфенитом, платтнеритом, деклуазитом, ванадинитом, лимонитом. Состав пироморфита непостоянный: характерны примеси As (изоморфная серия с миметезитом), Ca (до отношения Ca : Pb = 1 : 2), V (V₂O₅ до 4 %), Fe (до 1 %), Cr, CO₂ (каждого 1 %). Образуется преимущественно в нейтрально-кислой среде.

Цумебит обнаружен в Цумебе (Намбия). Характеризуется темно-зелеными кристаллическими корочками. *Плюмбогуммит* обычно в виде конкреций, напоминает капли каучука из-за сильного смолистого блеска. *Орфеит* (месторождение Маджарово в Болгарии) образуется в виде псевдоморфоз по пироморфиту и натечных корочек лучистого строения.

Фосфаты Cu (см. табл. 18) характерны для зоны окисления медных месторождений. Из них наиболее известны темно-зеленые по окраске, в виде призматических грубо истрихованных кристаллов, а также гроздевидных и землистых агрегатов *либетенит*, *псевдомалахит*, *кипушит* и *андрюсит*. Либетенит и псевдомалахит обнаружены в зоне окисления уральских (р-н Нижнего Тагила) и зарубежных месторождений. Они ассоциируют с малахитом, хризоколлой, лимонитом, купритом. Андрюсит, в котором Cu изоморфно замещается на Fe²⁺ (до отношения Cu : Fe = 5 : 1), описан из Корнуолла (Великобритания). Кипушит описан из месторождения Кипуши в Заире.

Следующая группа фосфатов Cu — синие, голубые и хризоколовые по цвету минералы. Это *корнетит* (темно-синий), известный в Заире, Неваде, Зимбабве, *весцелиит* (голубой, зернистый из Брокен-Хилла в Австралии и Конго), *запаталит* (хризоколлоидный, натечный, в виде псевдоморфоз по либетениту, из Мексики), *ниссонит* (сине-зеленый, описанный в ассоциации с хризоколлой, либетенитом, гипсом), *самплеит* (хлорфосфат, найденный в ассоциации с атакманитом в Чукикамата, Чили; светло-синий, твердый, в виде агрегатов из досчатых кристаллов), *бирюза*, известная во многих месторождениях, скорее, в коре выветривания глиноземистых, апатитсодержащих пород, и *халькосидерит* (очень редкий, железистый аналог бирюзы, с твердостью около 5, в виде зеленовато-желтых массивных корочек).

Фосфаты Fe, Al, Ca

Фосфаты Fe и Al более характерны для осадочных железорудных месторождений, для их окисленной зоны и в меньшей мере — для зоны гипергенеза гидротермального оруденения. Такие фосфаты (см. табл. 19), как *вивианит*, *метавивианит* и *боржицкит*, распространены в железных шляхах железорудных месторождений. Для них типичны бурые и темно-бурые желваки, конкреции, гроздевидные и стекловатые агрегаты с переменными физическими свойствами, нередко с механической примесью других минералов, особенно гидроксидов Fe. Чаще встречаются окисленные формы вивианита, которые принято называть *керченитами*. С развитием процессов выветривания происходит вынос фосфора из фосфатов, и они переходят в лимонит. Диагностика минералов группы железистых фосфатов требует комплексного использования различных методов. Известно, что процесс окисления Fe^{2+} в вивианите интенсивнее захватывает спаренные, а не изолированные октаэдры Fe^{2+} в структуре фосфата, в которых осуществляется перенос заряда по типу $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$, с чем связана синяя окраска минерала.

Новый минерал — *заирит* — в этой группе в виде буро-зеленоватых агрегатов найден как продукт окисления висмутин-вольфрамитовых жил в Заире.

Особый интерес вызывают фосфаты Fe^{2+} и Fe^{3+} *лаубманнит* и *дюфренит*, также встречающиеся в железных шляхах. Они характеризуются оливково-зелеными окрасками, переходящими, как обычно, в бурые. Почковидные агрегаты этих фосфатов имеют радиально-лучистое строение и высокую твердость (4,5). Их находки свидетельствуют об определенном окислительном режиме среды минералообразования.

Натродюфренит, близкий по химизму к дюфрениту, известен давно, но исследован в последнее время. Содержит до 2,5 % Na_2O («канальный» катион в структуре). Обнаружен в массе лимонита в виде бурых радиально-волокнистых агрегатов (Рошфор-эн-Терр, Франция). *Фосфофибрил* найден в Шварцвальде (рудник Клара) в ассоциации с фармакосидеритом. Образуется в виде лучистых желто-зеленых агрегатов с твердостью около 3. Полупрозрачен, со спайностью.

Отдельно следует остановиться на фосфатах Fe^{2+} и Al, принадлежащих к группе воксита, — это *воксит*, *паравоксит*, *метавоксит* и *сиглоит*. Минералы очень редкие, известные из зоны выветривания сульфидно-оловянных рудников Боливии (Жажагуа, Сигло). Для них характерны корки из удлиненных, очень хрупких кристаллов белой или желтоватой окраски, а также взаимные псевдоморфозы замещений (например, сиглоит по паравокситу).

Последние шесть фосфатов в табл. 19 являются соединениями преимущественно Ca и Al (с Fe и Mn). В большей мере они характерны для кор выветривания вмещающих пород и отвалов. *Хагендорфит* найден в отвале железного рудника в Баварии. По физическим свойствам он напоминает роговую обманку. *Файрфил-*

дит — продукт окисления родохрозита, похож на гипс, но тверже (3,5). *Изоклазит* гипсоподобен даже по твердости, отмечается в Яхимове. *Крибергит* — мелоподобный сульфофосфат Al обнаружен в одном из рудников Швеции, где связан с зоной окисления пиритовых руд.

Наконец, следует отметить *коллинсит*, описанный из зоны окисления цинковых месторождений района Рифук-Хилл в Южной Австралии, и *сенегалит*, обнаруженный в железорудном месторождении Курудиако (Сенегал). Коллинсит представлен серо-голубыми радиально-лучистыми агрегатами, содержащими от 9 до 14 % ZnO. Отношение Zn : Mg в нем колеблется от 0,6 до 1,4. Если учесть возможность присутствия до 8,5 % Fe (образцы из Британской Колумбии), то можно полагать о существовании в коллинсите широкого изоморфизма между Mg, Fe и Zn с образованием микрозональных кристаллов. Сенегалит представлен бесцветными удлиненными кристаллами, собранными в пучки и лучистые сростки с твердостью около 4. Характерна ассоциация минерала с бирюзой.

1.5. КАРБОНАТЫ

Список карбонатов, распространенных в зоне гипергенеза рудных месторождений, содержит около 40 минеральных видов (табл. 20), т. е. достаточно велик, но наиболее обычными являются не более десяти минералов (кальцит, арагонит, малахит, азурит, смитсонит, церуссит, бисмутит, сферокобальтит и т. д.) — по 1—2 минералам на отдельный тип оруденения. Редкие карбонаты изучены недостаточно. Особый интерес вызывают обнаруженные в окисленных рудах карбонаты, концентрирующие в своем составе редкие земли (La, Ce, Nd), например лантанит. Образование карбонатов в составе окисленных руд связано преимущественно с промежуточной и конечной стадиями их формирования. При этом широко распространенные кальцит и малахит маркируют щелочные условия минералообразования ($pH > 8$).

Как и в других случаях, описанные минералы разделены на группы по ведущему в их составе катиону, определяющему формационный тип месторождения. Внутри групп в первую очередь рассмотрены наиболее простые по химическому составу безводные минералы, затем содержащие добавочные анионы (OH, O, Cl, SO₄) и далее — содержащие молекулярную воду.

Карбонаты меди характерны для зоны гипергенеза соответственно медных месторождений, но известны и в других, особенно полиметаллических типах оруденения, содержащих широко распространённые сульфиды меди (халькопирит, борнит, халькозин и др.). Среди них *малахит* и *азурит* тяготеют к поздним «щелочным» этапам формирования окисленных руд ($pH > 8$) и образуются в соответствии с гидролизной реакцией типа 2 $[CuHCO_3^+ + H_2O \rightarrow Cu_2CO_3(OH)_2 + CO_2 + 2H^+]$. При этом малахит по сравнению с азуритом кристаллизуется из более разбавленных бикар-

Карбонаты

Минерал	Формула
Cu	
Хальконатронит	$\text{Na}_2\text{Cu}[\text{CO}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Малахит	$\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$
Розазит	$(\text{Cu}, \text{Zn})_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$
Макжойннессит	$(\text{Cu}, \text{Mg})_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$
Азурит	$\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$
Джорджент	$\text{Cu}_5[\text{CO}_3]_3(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Купрогидромагнезит	$(\text{Cu}, \text{Mg})_5[\text{CO}_3]_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Купроартинит	$(\text{Cu}, \text{Mg})_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Кларит	$(\text{Cu}, \text{Zn})_3[\text{CO}_3](\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Каллагханит	$\text{Cu}_2\text{Mg}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Zn, Cd	
Смитсонит	$\text{Zn}[\text{CO}_3]$
Монгеймит	$(\text{Zn}, \text{Fe})[\text{CO}_3]$
Минрекордит	$\text{ZnCa}[\text{CO}_3]_2$
Гидроцинкит	$\text{Zn}_5[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_6$
Аурихальцит	$(\text{Zn}, \text{Cu})_5[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_6$
Цинкрозазит	$(\text{Zn}, \text{Cu})_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$
Отавит	$\text{Cd}[\text{CO}_3]$
Pb	
Церуссит	$\text{Pb}[\text{CO}_3]$
Гидроцеруссит	$\text{Pb}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$
Шуилингит	$\text{PbCuTR}[\text{CO}_3]_3\text{OH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
Фосгенит	$\text{Pb}_2[\text{CO}_3]\text{Cl}_2$
Сюзаннит (триг.)	$\text{Pb}_4[\text{CO}_3]_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$
Макферсонит (ромб.)	$\text{Pb}_4[\text{CO}_3]_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$
Леджиллит (мон.)	$\text{Pb}_4[\text{CO}_3]_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$
Наследовит	$\text{Pb}_3\text{Al}[\text{CO}_3]_4(\text{SO}_4)_{0,5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Дундасит	$\text{PbAl}_2[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Bi	
Бисмутит	$\text{Bi}_2[\text{CO}_3]\text{O}_2$
Бейерит	$\text{Bi}_2\text{Ca}[\text{CO}_3]_2\text{O}_2$
Кетнерит	$\text{BiCa}[\text{CO}_3]\text{OF}$
Co, Ni	
Сферокобальтит	$\text{Co}[\text{CO}_3]$
Кошнит	$\text{Ni}[\text{CO}_3]$
Гаспеит	$(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe})[\text{CO}_3]$
Хеллиэрит	$\text{Ni}[\text{CO}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Наллаганит	$\text{Ni}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$

Минерал	Формула
Глаукоферрит	$(\text{Ni}, \text{Cu})_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$
Колвезит	$(\text{Co}, \text{Cu})_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$
Комблайнит	$(\text{Ni}, \text{Co})_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Камбальдит	$\text{NaNi}_4[\text{CO}_3]_3(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Заратит	$\text{Ni}_3[\text{CO}_3](\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ривесит	$\text{Ni}_6\text{Fe}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Ca, Mg, Al, TR (Ce, La)
Кальцит (триг.)	$\text{Ca}[\text{CO}_3]$
Арагонит (ромб.)	$\text{Ca}[\text{CO}_3]$
Сергеевит	$\text{Ca}_2\text{Mg}_{11}[\text{CO}_3]_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Параалюмогидрокальцит	$\text{CaAl}_2[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Лантанит	$(\text{Ce}, \text{La})_2[\text{CO}_3]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

бонатных растворов, обычно содержащих менее 0,02 г/л CO_2 . В связи с изменчивостью обстановки минералообразования наблюдаются зональные агрегаты, в которых малахит чередуется с азуритом, хризоколлой и другими минералами.

Розазит — практически цинкистый малахит, впервые найденный в руднике Розаз в Испании, является довольно редким минералом зоны гипергенеза, известным из медных и полиметаллических месторождений. Отношение $\text{Cu} : \text{Zn}$ в нем чаще отвечает интервалу 3 : 2—2 : 1. Выделяется в виде радиально-лучистых, сосцевидных и зональных агрегатов, которые имеют голубую или зеленую окраску и могут быть легко приняты за азурит или малахит. В СССР первая находка этого карбоната относится к полиметаллическому месторождению Кызыл-Эспе в Казахстане.

Известны также цинкистый и магнистый розазит — цинкروزазит, макгюйннесит. *Цинкروزазит*, найденный в зоне окисления Цумба, выделяется в виде корочек, состоящих из почти белых волокнистых кристалликов. Отношение $\text{Zn} : \text{Cu}$ в нем близко к 1. *Макгюйннесит* из Бу-Аззера в Марокко и Новой Зеландии образует голубовато-зеленые сферолиты с твердостью 2,5. Ассоциирует с хризоколлой, малахитом и гётитом. Содержит до 40 % CuO и до 27 % MgO .

Джорджеит близок по составу к малахиту, но содержит молекулярную воду. Найден в Cu-Ni -м месторождении Карп-Бойд (Западная Австралия), где ассоциируется с малахитом и с *хальконатронитом*. Выделяется в виде светло-голубоватых натечных агрегатов. Изучен недостаточно.

В месторождении Джэббс (шт. Невада, США) обнаружены *купрогидромагнезит* (голубой, пластинчатый, с твердостью 3,5) и *купроартинит* (светло-голубой, радиально-лучистый, с твердостью 2,5). Отношение $\text{Cu} : \text{Mg}$ в этих карбонатах близко к 2 : 1.

Клараит найден в составе окисленных руд месторождения Клара в Шварцвальде. Ассоциирует с малахитом, азуритом и оливие-

нитом. Характерны сферолиты из ромбоэдрических кристаллов голубовато-зеленого цвета с твердостью 2. Цинк содержится в количестве 8—10 %.

Последний в группе медных карбонатов — *каллагханит*, — очевидно, вполне возможен в составе окисленных руд. Описан в виде ярко-голубых корочек из коры выветривания серпентинитов.

Карбонаты цинка представлены безводными и гидроксилсодержащими соединениями, в составе которых наиболее характерной изоморфной примесью является медь. Пока неизвестны минералы, содержащие молекулярную воду.

Смитсонит, видимо, не требует специального представления, так как является широко распространенным гипергенным рудным минералом полиметаллических месторождений. Нужно лишь отметить, что образование смитсонита происходит в основном на раннем этапе окисления цинковых руд путем кристаллизации из углекислых растворов, нередко при замещении вмещающих карбонатных минералов. Образование его может происходить и на более позднем, щелочном этапе развития зоны окисления ($pH > 7$).

Когда руды представлены железистым сфалеритом, формируется железистая разновидность цинкового карбоната — *монгеймит*, содержащий до 25—28 % FeO и при дальнейшем выветривании замещающийся гидроксидами железа, в связи с чем имеет бурую окраску. Зидаровым описан Fe-Mn-й смитсонит (Маданский рудный район в Болгарии), в составе которого указывается до 12 % FeO и до 21 % MnO. Помимо железистого смитсонита, известны его кобальтистая (до 10 % CoO; рудник Болео в Мексике) и медистая (до 6 % CuO; Зыряновский рудник на Алтае) разновидности, имеющие соответственно розовую и яблочно-зеленую окраску.

Минрекордит найден в окисленных рудах «глубокой» («второй») зоны гипергенеза месторождения Цумб (Намибия) в виде искривленных ромбоэдрических кристаллов молочно-белого цвета, нарастающих на диоптаз; этот карбонат обнаружен также в виде магнезиальной разновидности (до 5 % MgCO₃). В этом случае его ромбоэдрические кристаллы правильны, прозрачны и имеют более низкие показатели преломления и плотность. Минрекордит легко растворим в HCl. Структура доломитоподобная.

Гидроцинкит также широко распространен в окисленных рудах цинковых месторождений. Будучи гидратным соединением, отлагается из более поздних разбавленных вод путем реакции гидратации иона [ZnHCO₃⁺]. В связи с обычными колебаниями состояния растворов наблюдаются смитсонит-гидроцинкитовые агрегаты, в которых оба минерала перемежаются друг с другом. Гидроцинкит мягче смитсонита и почти всегда выделяется в виде белых натечных корочек. Нередко ассоциирует с гипсом (свидетельство переноса сульфатными растворами). В месторождениях с подчиненной цинковой минерализацией гидроцинкит может выделяться на более поздних стадиях развития гипергенного процесса (корочки на каламине).

Аурихальцит — медистый гидроцинкит, характерный для зон окисления медно-цинковых месторождений. Широкого распространения не имеет. Образуется, как и гидроцинкит, из сильно разбавленных растворов, в большей степени на поздних стадиях гипергенного процесса, хотя иногда отмечается и несколько генераций этого карбоната [7]. Минерал слагает агрегаты из пластинчатых или игольчатых кристалликов, пучки, натечные и лучистые корочки на смитсоните, лимоните, гидроцинките, каламине. Окраска его зеленоватая или зеленовато-синяя. Отношение $Zn : Cu$ обычно колеблется от 3 : 1 до 3 : 2.

В аналогичных условиях, благоприятных для развития гидратационных реакций иона $[(Zn, Cu) HCO_3]^+$, когда определяющим фактором становится щелочность — кислотность среды, образуется более редкий *цинкрозазит*, известный из Цумеба (Намибия), для которого характерны слегка голубоватые волокнистые агрегаты с твердостью 1. Отношение $Zn : Cu$ в нем близко к 1.

В месторождении Отава (Намибия) в ассоциации со смитсонитом, церусситом и пироморфитом обнаружен редчайший и единственный карбонат Cd — *отавит* в виде корочек из желтовато-бурых ромбоэдрических кристалликов с алмазным блеском.

Среди гипергенных *карбонатов свинца* по распространенности первое место принадлежит *церусситу* — одному из главных минералов окисленных руд свинцовых месторождений. Минерал образуется в виде сплошных зернистых и кристаллических агрегатов белой, желтоватой, серой и черноватой окраски. Кристаллы церуссита, как правило, столбчатые. Церуссит ранних генераций чаще массивный, мелкозернистый, иногда ассоциирующийся с англезитом. Оба замещают галенит. Поздний церуссит обычно отчетливо кристаллический, светло окрашенный, близкий по времени образования к малахиту, каламину, кварцу и вульфениту. Известны псевдоморфозы указанных минералов по кристаллам церуссита. Кроме того, церуссит может замещать фосгенит, ледгиллит, англезит.

Гидроцеруссит известен в виде корочек, состоящих из таблитчатых кристаллов, иногда заметно крупных размеров (рудник Маммот, Аризона в США; Риддер на Алтае; Лауриум в Греции). Минерал бесцветный, несколько мягче церуссита. Образуется на поздних стадиях формирования зоны гипергенеза, в условиях высокой разбавленности вод. Меньше сведений имеется о *шуллингите*, найденном в месторождении Шинколобве (провинция Шаба в Заире) в виде корочек из игольчатых кристалликов лазурно-голубой окраски, ассоциирующих с малахитом, вульфенитом, церусситом. Карбонат концентрирует редкие земли неодим-гадолиниевого состава. При этом сумма TR_2O_3 достигает 24 %.

Фосгенит образуется редко, обычно в обстановке сухого климата, в виде зернистых агрегатов или короткостолбчатых кристаллов с квадратным сечением. Минерал белый, желтоватый, под действием углекислых вод теряет Cl и переходит в церуссит.

Три полиморфные модификации — *сюзаннит*, *макферсонит* и *ледгиллит* — обнаружены в Ледгилле (Шотландия) в ассоциации

с церусситом, пироморфитом и другими минералами окисленных галенитсодержащих руд. Сходные друг с другом макроскопически, толстотаблитчатые или ромбоэдрические желто-зеленоватые зерна и кристаллы со смолистым блеском, твердостью 2—3, могут быть надежнее диагностированы по ИКС (в основном по полосам поглощения ОН-групп).

Наследовит найден в ряде месторождений Узбекистана (Алтын-Топкан, Сардоб) в виде белых сферолитовых и спутанно-волоконистых агрегатов с твердостью 2. Содержит до 1 % Zn. Изучен слабо. К еще более поздним свинцовым карбонатам следует отнести *дундасит*, который облагается в обстановке миграции Al и Si. Для него характерны белые радиально-лучистые и спутанно-волоконистые агрегаты, а в числе спутников — смитсонит, гидросмитсонит, крокоит и поздний церуссит.

Висмутовые карбонаты в основном представляет *бисмутит*. Находки этого минерала обычно относятся к зонам окисления висмутового оруденения и вольфрам-молибденовых месторождений, содержащих висмутин. Бисмутит чаще выделяется в виде псевдоморфоз по висмутину, состоящих из охристых образований желтого, иногда серого и даже черного цвета. В массе псевдоморфного вещества обнаруживаются кальцит, бисмоклит, сендеровит, бисмит, сенармонтит. Образование бисмутита происходит на месте при медленном окислении висмутина, практически без миграции висмута.

Прочие гипергенные карбонаты висмута — *бейерит* и *кеттнерит* содержат в своем составе дополнительно Са. Это недостаточно изученные, довольно редкие карбонаты, известные прежде всего как гипергенные образования в пегматитах, несущих первичную висмутовую минерализацию. Но есть их находки и в зонах окисления гидротермальных месторождений с висмутином и висмутовыми сульфосолями. В частности, бейерит описан из Шнееберга, где он выделяется в виде белых землистых масс или пластинчатых агрегатов на кварце и бисмутите.

Среди *карбонатов Со и Ni* прежде всего следует остановиться на *сферокобальтите*, который в виде кристаллических корочек ярко-малиновой окраски более характерен не для чисто арсенидных Со-Ni-х месторождений, а для смешанных по составу, относительно маломышьяковых арсенидно-сульфидных и сульфоарсенидных руд (Шнееберг в Саксонии, Дашкесан в Азербайджане). Минерал ассоциируется с эритрином, гетерогенитом, Со-адамином, Со-кальцитом. Устойчив в нейтрально-щелочных условиях.

Карбонат никеля — *кошиит* указывается в зоне окисления медного месторождения в КНР. Этот минерал также из группы кальцита, имеет изумрудно-зеленую окраску. Содержит достаточно высокую примесь магния (отношение Ni : Mg около 1). Очень близок по составу к кошииту *гаснейт*, найденный в Канаде (р-он Квебека); является продуктом окисления миллерита. Ассоциирует с аннабергитом и отличается от арсената ромбоэдрической формой

зерна, яркой зеленой окраской и повышенной твердостью (около 5). Имеет переменное содержание Ni, Mg и Fe.

Показанные в таблице 20 *хеллиэрит* и *заратит* пока известны лишь в никеленосных корах выветривания. Оба минерала вполне возможны в составе окисленных руд. *Глаукосферит* является, по существу, никелистым розазитом, содержащим до 26 % NiO. Зеленые сферолитовые корочки глаукосферита характерны для окисленных руд медно-никелевых месторождений Западной Австралии (Камбалда и др.). *Ривесит* указан в качестве редкого минерала в зоне окисления Cu-Ni месторождений ЮАР (Бушвелд), где для него типичны золотисто-желтые таблитчатые кристаллики и их сростки.

В последнее время в составе окисленных руд Заира и Западной Австралии (Камбалда) обнаружены новые кобальт-никелевые карбонаты. Это *наллагайнит* (ярко-зеленые сферолиты), *колвезит* (темно-серые корочки и стяжения с твердостью 4; содержит 23 % CoO и до 48 % CuO), *комблайнит* (бирюзовые натечные корочки, в которых отношение Ni : Co близко к 2 : 1) и *камбальдаит* (изумрудно-зеленый, игольчатый).

Карбонаты нерудных элементов (Ca, Mg и Al) обнаруживаются в различных рудно-формационных типах месторождений и чаще формируются на поздних этапах развития гипергенеза, когда интенсивно выветриваются вмещающие оруденение породы. Список этих карбонатов, вероятно, мог быть увеличен за счет включения в него *магнезита* и *гидромагнезита*, *пироаурита* и *артинита*, *сидерита* и других минералов, широко распространенных в коре выветривания горных пород. Здесь для примера отмечены лишь некоторые главнейшие (кальцит, арагонит) и некоторые экзотические карбонаты из состава окисленных руд.

Гипергенный *кальцит* очень широко распространен в различных типах рудных месторождений, но его количество находится в прямой связи с содержанием кальция во вмещающих породах. Особенно обильны гипергенным кальцитом месторождения в известняках или с жильным карбонатом. Многочисленные наблюдения свидетельствуют о кристаллизации кальцита из углекислых растворов преимущественно на позднем этапе развития зоны гипергенеза, в обстановке повышенной щелочности среды (pH > 8). Этот минерал образуется позднее гидроксидов Fe, малахита, церуссита, каламина, хризоколлы. Известны данные о содержании в составе биогенного кальцита ионов Na, OH и SO₄, которые влияют на растворимость, твердость и параметры элементарной ячейки карбоната.

На никель-кобальтовых месторождениях распространены разности Со-кальцита и Ni-кальцита соответственно розовой и яблочно-зеленой окраски, в которых фиксируется до 1—2 % Со и Ni. В качестве примера можно привести Дашкесанское месторождение, где кобальтистый кальцит образуется путем воздействия кобальтсодержащих бикарбонатных вод на гипогенный карбонат. Известны также разности очень редких свинцовистого (до 2 % PbO; Ледхилл в Шотландии) и цинкистого (до 4 % ZnO) кальцита [33].

Арагонит нередок в зоне гипергенеза. Иногда он тесно ассоциирует с гипсом (Джезказган, Гульшад в Казахстане). Пока имеется мало данных для точного определения места этого карбоната в парагенетических рядах зоны гипергенеза.

Сергеевит — водный карбонат Mg и Ca оригинален своим образованием при выветривании пироксенового скарна, содержащего сульфидную минерализацию в месторождении Тырныауз (Северный Кавказ). Минерал выделяется в виде белых растворимых в кислоте мелоподобных желваков с твердостью 3,5. *Параалюмогидрокальцит* — водный карбонат Ca и Al обнаружен в окисленных рудах некоторых серных месторождений (Водинское и Гаурдакское). Для него типичны белые сферолиты с твердостью 2, легко растворяющиеся в HCl.

Особо интересен *лантанит* — карбонат Ce (до 20 % Ce_2O_3), La (до 15 % La_2O_3), Nd (до 14 % Nd_2O_3) и других редких земель (Sm, Gd), который был обнаружен в окисленных медных рудах Уэльса (Великобритания) в виде бесцветных прозрачных пластинок, покрытых малахитом и ассоциирующих с брошантитом, познякитом и халькоалюмитом. Минерал мягкий (твердость 2,5), легко режется и вскипает в HCl.

1.6. ВАНАДАТЫ

Ванадаты характерны для зоны гипергенеза свинцовых, некоторых медных и в основном урановых месторождений, где вмещающими породами руд обычно служат основные и ультраосновные породы, а также кремнисто-углистые сланцы, являющиеся источником ванадия. Ванадаты, зафиксированные в таких месторождениях, в количестве около четырех десятков представлены в табл. 21. Преобладающими служат соединения «нерудных», в основном литофильных элементов (Ca, Ba, Sr, Mn, Al, Fe, Na, K и др.), обнаруживаемые не непосредственно в составе окисленных руд, а в коре выветривания вмещающих оруденение пород.

Образование ванадатов происходит преимущественно на поздних стадиях развития зоны гипергенеза, в обстановке жаркого и сухого климата местности, в условиях мало разбавленных вод с повышенной щелочностью.

Следует отметить весьма слабую изученность минералов этого класса, трудности их прямого диагностирования, недостоверность и условность многих формул. Нередко возникает вопрос о правомочности отнесения данного ванадиевого минерала к ванадатам, так как его природа могла быть и оксидной. Во многих случаях остаются неясными валентное состояние ванадия, тип гидроксильных группировок, роль кислорода.

Ванадаты Pb, Cu, Zn, Bi, Sb

Первый в списке свинцовых ванадатов — *кусуит* содержит разновалентный свинец и церий (17 % PbO , 18 % PbO_2 и до 35 %

Ванадаты

Минерал	Формула
Pb, Cu, Zn, Bi, Sb, (Ce, Ca, Mn, Ba)	
Кусунт	$(\text{Ce}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Pb}^{4+})[\text{VO}_4]$
Шерветит	$\text{Pb}_2[\text{V}_2\text{O}_7]$
Моттрамит	$\text{Pb}(\text{Cu}, \text{Zn})[\text{VO}_4]\text{OH}$
Деклуазит	$\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Cu})[\text{VO}_4]\text{OH}$
Чехит	$\text{Pb}(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{VO}_4]\text{OH}$
Мунанант	$\text{PbFe}_2^{3+}[\text{VO}_4]_2(\text{OH})_2$
Хейит	$\text{Pb}_5\text{Fe}_2^{3+}[\text{VO}_4]_2\text{O}_4$
Ванадинит	$\text{Pb}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$
Бракебушит	$\text{Pb}_2(\text{Mn}, \text{Fe})[\text{VO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Цизит	$\text{Cu}_2[\text{V}_2\text{O}_7]$
Стойберит	$\text{Cu}_5[\text{V}_2\text{O}_7]\text{O}_3$
Фольбортит	$\text{Cu}_3[\text{VO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Намбит	$\text{CuBi}_2[\text{VO}_4]\text{O}_2$
Духамелит	$\text{Cu}_4\text{Pb}_2\text{Bi}[\text{VO}_4](\text{OH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Кальциофольбортит	$\text{CuCa}[\text{VO}_4]\text{OH}$
Везиньеит	$\text{Cu}_3\text{Ca}[\text{VO}_4]_2(\text{OH})_2$
Стибиванит	$\text{Sb}_2[\text{VO}_4]\text{O}$
Fe, Al (Na, K, P)	
Шубнелит	$\text{Fe}_2[\text{VO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Альванит	$\text{Al}_6[\text{VO}_4]_2(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Гуцевичит	$(\text{Al}, \text{Fe})_3[(\text{V}, \text{P})\text{O}_4]_2(\text{OH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Русаковит	$(\text{Fe}, \text{Al})_5[(\text{V}, \text{P})\text{O}_4]_2(\text{OH})_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Сатпаевит	$\text{Al}_{12}[\text{V}_2^{4+}\text{V}_6^{5+}\text{O}_{37}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Ваналит	$\text{NaAl}_8[\text{V}_{10}\text{O}_{38}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Бокит	$\text{KAl}_3\text{Fe}_6[\text{V}_6^{4+}\text{V}_{20}^{5+}\text{O}_{76}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Шодерит	$\text{Al}[\text{VO}_4](\text{PO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Ca, Mg, Sr (Ba), Na (K), Mn	
Симплотит	$\text{Ca}[\text{V}_4\text{O}_9] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Шервудит	$\text{Ca}_3[\text{V}_8\text{O}_{22}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Хендерсонит	$\text{Ca}_2[\text{V}^{4+}\text{V}_8^{5+}\text{O}_{24}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Дельриоит	$\text{CaSr}[\text{HVO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Баннерманит	$\text{Na}[(\text{V}^{4+}, \text{V}^{6+})_6\text{O}_{15}]$
Барнесит	$\text{H}_2\text{Na}_2[\text{V}_6\text{O}_{17}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Хьюмалит	$\text{Na}_4\text{Mg}[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Сантафеит	$\text{Na}_2\text{Mn}_6^{2+}\text{Mn}_3^{4+}[\text{VO}_4]_6(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Страчекит	$(\text{K}, \text{Ca}, \text{Ba})[\text{V}_{1.5}^{4+}\text{V}_{6.4}^{5+}\text{O}_{20}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Se_2O_3). Это единственный гипергенный ванадат с редкими землями в высокой степени концентрации. Найден в Заире (месторождение Кусу) в виде черных бипирамидальных кристалликов с высокой твердостью (4,5), с искривленными и исштрихованными гранями. Ассоциирует с деклуазитом, ванадинитом, азуритом, хризоколлой, бракебушитом.

Шерветит структурно не изучен, возможно, имеет анионную группировку из двух спаренных через общий кислород тетраэдров VO_4 . Найден в окисленных рудах уран-ванадиевого месторождения Мунана в Габоне, где ассоциирует с вульфенитом и столь же редким *мунанитом*. Оба ванадата выделяются в виде буровато-красноватых и желтоватых кристаллических корочек из плоских кристаллов и порошковатых налетов. В недавней второй находке шерветита в Пришибраме (ЧССР) этот минерал замещал ванадий-содержащий миметезит.

В изоморфном ряду *моттрамит-деклуазит*, помимо меди и цинка, нередко присутствует As (до отношения $\text{V} : \text{As} = 3 : 1$), Mn и Fe (каждого до 1 %) и P_2O_5 (до 1 %). Для ванадатов этой группы типичны волокнистые и сосцевидные агрегаты, друзовидные корки с твердостью около 4, вишнево-буроватая, бурая, желтая окраски, оранжевая черта и алмазный блеск. Оба могут образовывать псевдоморфозы по вульфениту и пироморфиту. Ассоциируют с церусситом, ванадинитом, вульфенитом. Известны из многих месторождений (Катанга в Конго, Цумеб в Намибии, Брокен-Хилл в Австралии, месторождения Аргентины, Чили, Мексики).

Среди других свинцовых ванадатов с добавочными анионами (OH, O, Cl) следует отметить чехит, хейит и ванадинит. *Чехит* — основной ванадат Pb, Fe^{2+} и Mn^{2+} (содержание MnO до 5 %), представитель группы моттрамита — деклуазита. Черный, хрупкий, непрозрачный, с твердостью 5. Найден в рудном отвале Пришибрама (ЧССР). Здесь же уместно указать на еще одного представителя водных ванадатов Pb, Mn^{2+} и Fe^{2+} , но без добавочного аниона — *бракебушит*, известный из окисленных руд Pb—Zn-х жил в Сьерра-де-Кордова (Аргентина). Минерал темно-коричневый с алмазным блеском, с твердостью 3,5, в форме сферолитов и пучковых агрегатов. Содержит до 5 % FeO и MnO (каждого) и до 1,5 % ZnO. *Хейит* является, подобно мунаниту, основным ванадатом Pb и Fe^{3+} с добавочным кислородом. Найден в ванадиевом месторождении Мунана (Габон), где для него типичны бурые кристаллические корочки с повышенной твердостью (5).

Ванадинит с хлором в качестве добавочного аниона сравнительно широко распространен. Его находки характерны для Березовского месторождения (Урал), мексиканских и африканских рудников. Ассоциирует с вульфенитом, платтнеритом, пироморфитом, деклуазитом, англезитом, церусситом, лимонитом. Химический состав переменный: изоморфные примеси Zn и Cu по Pb фосфор до отношения $\text{V} : \text{P} \approx 5 : 1$ и мышьяк до отношения $\text{V} : \text{As} \approx 1$ (*эндлехит*). Минерал характеризуется игольчатыми, скелетными пусто-

тельными кристаллами и их сростками. Окраска буро-красная, оранжевая, буро-желтая. Блеск алмазный.

Среди медных ванадатов преобладают минералы сложного состава, в которых, кроме Cu, содержатся Pb, Bi, Ca и Ba, а также добавочные анионы (O, OH) и лишь в отдельных случаях молекулярная вода. К собственно медным ванадатам относятся цизит, стойберит и фольбортит. *Цизит* и *стойберит* в единичных находках известны как продукты окисления обломков базальтовой брекчии вулкана Исалько в Сальвадоре. Ассоциируют с халькангитом, шербинантом и халькоцианитом. Оба черные, с металлическим блеском, с красновато-бурой чертой. *Стойберит* пластинчатый. Растворимы в разбавленной серной кислоте. *Фольбортит* известен из окисленных руд многих месторождений штата Юта в США и Ферганы, а также из Сысертского месторождения на Урале. Типичны зеленые и оливково-зеленые волокнистые и землистые агрегаты.

Следующие два медных ванадата — *намибит* и *духамелит* — являются висмутсодержащими. *Намибит* в виде пластинчатых темно-зеленых кристаллов со спайностью описан из месторождений Намибии; *духамелит* найден в месторождении Рейсон (шт. Аризона в США). Для него типичны волокнистые кристаллы густого зеленого цвета, хрупкие, с твердостью 3. Эти ванадаты ассоциируют с хризоколлой, малахитом, бисмутитом и вульфенитом.

Кальциофольбортит и *везиньеит*, содержащие Ca и Ba, — это чрезвычайно редкие ванадаты, обнаруженные в месторождениях Средней Азии, Тюрингии и Англии. Похожи на фольбортит по окраске и в порошковатых агрегатах диагностируются трудно. *Везиньеит* более надежно устанавливается по пластинчатым кристаллам.

В последнее время обнаружен самостоятельный ванадат сурьмы — *стибиванит* (месторождение Лейк-Джорджа в Канаде). Первые исследования показали содержание в минерале четырехвалентного ванадия. Характерными признаками этого ванадата являются лучистые сростки волокнистых кристаллов темной желтовато-зеленой окраски с алмазным блеском и твердостью около 4. Минерал ассоциирует с остаточными антимонитом и пиритом, сенармонтитом и самородной сурьмой.

Ванадаты Fe и Al

Из восьми минералов данной группы (см. табл. 21) два наиболее редких — *шубнелит* (фосфат-ванадат Al) и *шодерит* (ванадат Fe) — отмечаются в зоне окисления уран-ванадиевого месторождения Мунана (Габон). Оба изучены слабо, особенно шодерит, который найден в виде мелкозернистых оранжевых корочек, схожих с вульфенитом и ванадинитом. Шубнелит характеризуется черной окраской, алмазным блеском, сильной магнитностью.

Прочие ванадаты этой группы описаны в работе Е. А. Анкинович из ванадиевого месторождения Курумсак в Каратау (Казах-

стан), где они выделяются в коре выветривания углисто-кремнистых сланцев. Для них типичны налеты, корки, стяжения, почковидные агрегаты. Изучены недостаточно. Характерны высокое содержание H_2O (до 30 «молекул»), одновременное присутствие V^{4+} и V^{5+} (что служит удобным геологическим потенциометром), изоморфное замещение ванадия фосфором или наличие самостоятельного аниона PO_4 . Можно отметить лишь окраску отдельных ванадатов Al и Fe из Курумсака: *альванит* — голубой, *гуцевичит* — оливковый, *русаковит* — оранжевый, *сатпаевит* — канареечно-желтый, *ваналит* — яично-желтый, *бокит* — черный с полуметаллическим блеском.

Ванадаты Ca, Mg, Sr (Ba), Na (K), Mn

Ванадаты данной группы в основном обнаружены в зоне выветривания пород уран-ванадиевых месторождений США (штаты Юта, Арканзас, Колорадо, Нью-Мексико). Изучены очень слабо. Выделяются чаще в виде корочек из пластинчатых или волокнистых (страчекит) кристаллов, реже почковидных (хьюмалит) и розетковидных (сантафеит) форм и выцветов с низкой твердостью (1—3). Окраски минералов в большинстве случаев достаточно яркие: *симлотит* и *хендерсонит* — темно-зеленые, *шервудит* — сине-черный, *дельриоит* — яркий желтый, *хьюмалит* — оранжевый, *сантафеит* и *страчекит* — зеленовато-черные. Некоторые из перечисленных минералов радиоактивны (сантафеит). *Баннерманит*, включенный в этот список ванадатов, найден в зоне выветривания туфов вулкана Исалько (Сальвадор) вместе с цизитом и стойбритом в виде черных уплощенных кристаллов с полуметаллическим блеском. Не исключена его принадлежность к оксидным соединениям.

1.7. СИЛИКАТЫ

Немаловажную роль в минеральном составе зоны гипергенеза рудных месторождений играют силикаты, фиксирующие и концентрирующие рудогенные элементы. В табл. 22 эти минералы представлены тремя группами — медной, свинцово-цинковой и хром-кобальт-железной, объединяющими силикаты, характерные для окисленных руд различных типов медных и полиметаллических месторождений, а также месторождений с никель-кобальтовой и железной минерализацией.

Помимо собственных минералов Cu, Zn, Pb и Fe, большую группу в этом списке составляют силикаты, в которые рудные элементы входят в виде изоморфной примеси, нередко в существенной концентрации. В основном это слоистые силикаты таких структурных групп, как смектиты, галлуазит, сепиолит-палыгорскит, слюды, хлориты.

Особенностью гипергенных силикатов является их образование на позднем (щелочном) этапе формирования окисленных руд, ко-

Таблица 22

Силикаты, концентрирующие рудные элементы

Cu	Zn, Pb	Fe, Cr, Al, Co, Ni
Диоптаз $Cu_6[Si_6O_{18}] \cdot 6H_2O$ Хилалит $Cu_5[Si_6O_{17}] \cdot 7H_2O$	Виллемит $Zn_2[SiO_4]$ Алаомзит $Pb_2[Si_2O_6]$	Нонтронит $Fe_2[Si_4O_{10}] (OH)_2 \cdot 2H_2O$ Со-соконит $(Al, Fe, Co)_2[Si_4O_{10}] \times$ $\times (OH)_2 \cdot nH_2O$ Волконскоит $(Al, Cr)_2[Si_4O_{10}] (OH)_2 \times$ $\times nH_2O$ Канбит $Fe_4[Si_4O_{10}] (OH)_8$
Апачит $Cu_9[Si_{10}O_{29}] \cdot 11H_2O$	Каламин $Zn_4[Si_2O_7] (OH)_2 \cdot H_2O$	Fe-галлуазит $(Al, Fe)_4[Si_4O_{10}] (OH)_8 \times$ $\times nH_2O$ Пекорант $Ni_6[Si_4O_{10}] (OH)_8$ Гизингерит $Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$
Ладденит $Cu_2Pb_2[Si_5O_{14}] \cdot nH_2O$	Сурит $Pb_2(Al, Fe)_2[Si_{3.7}Al_{0.3}O_{10}] \times$ $\times (CO_3)_2(OH)_2$ Кегелит $Pb_{12}Zn_2Al_4[Si_{11}S_4O_{54}]$	Аллофаноиды $nSiO_2 \cdot mAl_2O_3 \cdot pH_2O$
Кризейит $Cu_2Pb_2(Fe, Al)_2[Si_5O_{17}] \times$ $\times 6H_2O$ Ахонт $Cu_2Al[Si_3O_9]OH \cdot 2H_2O$ Хризоколла $H_4Cu_4[Si_4O_{10}] (OH)_8 \times$ $\times nH_2O$ Шаттукит $Cu_5[Si_4O_{10}]O_2(OH)_2 \times$ $\times nH_2O$ Яхонтовит $(Cu, Fe^{3+})_{2.5}[SiO_{10}] \times$ $\times (OH)_2 \cdot 3H_2O$ Cu-нонтронит $(Fe, Cu)_2[Si_4O_{10}] (OH)_2 \times$ $\times nH_2O$ Cu-галлуазит $(Al, Cu)_4[Si_4O_{10}] (OH)_8 \times$ $\times nH_2O$	Фрепонит $Zn_4Al[Si_3AlO_9] (OH)_8$ Цинальзит $Zn_5Al[Si_3AlO_{10}] (OH)_8$ Плюмбоцумит $Pb_5[Si_4O_8(OH)_2] (OH)_8$ Цинксилит $Zn_3[Si_4O_{10}] (OH)_2 \cdot 4H_2O$ Zn-вермикулит $Zn_3[Si_{2.5}Al_{1.5}O_{10}] (OH)_{0.5} \times$ $\times 4H_2O$ Zn-сепиолит $(Mg, Zn)_5[Si_6O_{15}] (OH)_4$ Zn-серпофит $(Mg, Zn)_6[Si_4O_{10}] (OH)_8$ Соконит $(Al, Zn)_2[Si_4O_{10}] (OH)_2 \times$ $\times nH_2O$ Zn-галлуазит $(Al, Zn)_4[Si_4O_{10}] (OH)_8 \times$ $\times nH_2O$	

гда происходит не только окисление рудных (сульфидных) минералов, но и выветривание кремнийсодержащих вмещающих руденные пород, сопровождающееся активной миграцией кремния. С этим же связано нередкое вхождение в состав силикатов железа, алюминия, магния, хрома, а также добавочных анионов (OH, CO₃ и др.).

В составе окисленных медных руд обнаружены такие собственно медные силикаты, как диоптаз (аширит), хилалит, апачит, ладденит, кризейит, ахонт, хризоколла, шаттукит и яхонтовит.

Хризоколла принадлежит к числу наиболее распространенных и хорошо известных силикатов меди. В качестве изоморфных примесей обычно содержит Al (до 2,5 %), Fe (до 2 %) и P (до 5 % P_2O_5). Выделяется в виде колломорфных зональных агрегатов яркой или светло-голубой окраски в ассоциации с кварцем (халцедоном), гидротитом, малахитом, азуриком, вульфенитом, каламином, атакамитом, купритом, брошантитом, халькантитом и др. Соотношения между указанными минералами и хризоколлой самые различные. Прямое замещение хризоколлой сульфидов не характерно. В числе морфологических разновидностей хризоколлы известны *планшеит* (темно-синий) и *бисбиит* (бледно-голубой). К планшеиту близок *шаттукуит* (в отличие от хризоколлы содержит добавочный кислород), для которого известна одна находка (Бисби, шт. Аризона, США) в виде псевдоморфозы по малахиту. Окраска густая синяя, кристаллы тонковолокнистые.

Хризоколла принадлежит к поздним минералам зоны гипергенеза, образующимся из щелочных, сильно разбавленных растворов, в обстановке аридного (сухого) климата. Образование силиката может быть описано гидролизной реакцией типа $4[Ca(OH)]^+ + 4[Si(OH)_2]^{2+} + 6H_2O \rightarrow H_4Cu_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 12H^+$.

Классическое проявление *диоптаза* связано с месторождением Алтын-Тюбе в Казахстане, откуда известны его кристаллические агрегаты, в которых присутствуют кальцит и реже малахит. Более редки отложения этого силиката на вульфените и каламине, еще реже в полостях хризоколлы. Иногда кристаллы диоптаза покрывают корочки кварца, гипса и гёта. Диоптаз, видимо, кристаллизуется непосредственно из раствора.

Хилалит в виде сферолитов из игольчато-волокнистых голубовато-зеленых кристаллов с твердостью 2, легко растворимых в разбавленных кислотах, найден в месторождении Кристмас (шт. Аризона, США), где ассоциирует с *апачитом*. Последний имеет голубую окраску, волокнистое строение сферолитовых агрегатов с твердостью 2.

Ладденит (Cu-Pb-й силикат) обнаружен в окисленных Ag-Pb-Cu-рудах месторождения Тайгер (шт. Аризона, США) в форме пластинчатых зеленоватых кристаллов клиновидных очертаний со спайностью. В этом же месторождении, а также в Соноре (Мексика) найден *кризейит*, по химическому составу близкий к ладдениту, но содержащий в числе катионов, кроме Cu и Pb, алюминий и железо. Для него характерны плоско-удлиненные зеленые кристаллы, собранные в пучки и сферолиты. В ассоциации с ладденитом и кризейитом отмечены вульфенит, хризоколла, миметезит, аламозит и церуссит. *Ахоит* — очень редкий, обнаружен в руднике Ахо (шт. Аризона, США) в типичных для него агрегатах, состоящих из сине-зеленых таблитчатых кристаллов.

Медистый галлуазит образуется на различных стадиях формирования зоны гипергенеза. Нередко выделяется в тектонических трещинах. Может быть принят за хризоколлу из-за скрытокристаллического сложения и зеленовато-голубой окраски. Содержит

до 5—12 % Си. *Медистый нонтронит* (СиО до 5 %), внешне не отличимый от обычного нонтронита, обнаружен в окисленных рудах Джекказгана [38].

Яхонтовит — медистый смектит (содержание СиО колеблется в пределах 17—23 %, Fe_2O_3 — 8—12 %, MgO — 2—9 %, Al_2O_3 < 1 %), обнаруженный в глубоко окисленных олово-сульфидных рудах месторождения Придорожное (Восточная Сибирь) в виде прожилков и корочек в пустотах выщелачивания халькопирита. Минерал тонкодисперсный, под электронным микроскопом — в форме хлопьевидных частиц. Окраска яркая фисташково-зеленоватая, твердость 2. Прилипает к мокрым предметам, легко полируется ножом; излом раковинистый. Ассоциирует с хризоколлой, малахитом, гидрогётитом, кварцем и псевдомалахитом [30].

В составе окисленных цинковых руд наиболее обычны *виллемит* и особенно *каламин*, которые выделяются друзовидными агрегатами, чаще среди лимонита или на корочках смитсонита. Микроскопическое исследование лимонита позволяет обнаружить значительное количество в нем каламина. Виллемит более характерен для древних зон гипергенеза, глубоко проработанных в аридной климатической обстановке.

В Цумебе (Намбия) обнаружены *аламозит*, *кегелит* и *плюмбоцумит*, ассоциирующие с ледгиллитом, англезитом, миметезитом и флейшеритом. Кегелит, являющийся сульфат-силикатом Pb, Zn и Al, выделяется в виде бесцветных псевдогексагональных табличек без спайности. Бесцветные прозрачные зерна плюмбоцумита с твердостью 2 имеют спайность.

К группе силикатов Pb и Al относится *сурит*, в составе которого имеется добавочный карбонатный анион, а Al находится в двух координационных позициях — шестерной и четверной. Структура этого силиката весьма оригинальна — смектитовые слои в ней чередуются с карбонатными (фрагментами церусситовой структуры). Минерал обнаружен в месторождении Крус-дель-Сур в Аргентине. Для него характерны белые плотные агрегаты, сложенные мельчайшими табличками с твердостью 2—3. В органических жидкостях не разбухает, в HCl растворяется со вскипанием.

В зоне гипергенеза свинцово-цинковых месторождений распространены глинистые цинкодержащие образования силикатной природы, называемые мореснетитом или цинковыми глинками, которые обычно представлены в форме линзочек, гнезд и прожилковидных агрегатов среди глубоко окисленных руд карбонатно (церуссит, смитсонит)-лимонитового состава (месторождения Казахстана — Акджал, Ачисай; Бельгии — Альтенберг, Моресне; США — Сильвер-Билл и Глисон в шт. Аризона и др.).

Цинковые глинки — плотные компактные агрегаты с раковинистым изломом, полирующиеся ногтем. Окраска их белая, кремовая, голубоватая или красновато-бурая. Глинки содержат переменное, но иногда очень высокое (30—40 % ZnO) количество Zn. Детальное исследование [43] позволяет выделить среди них разновидности, обогащенные *цинальситом*, *фрепонтитом*, *Zn-серпофитом* или *Zn-*

сепиолитом, структура которых близка к серпентину (бертьерину или палыгорскиту, а Al наполовину октаэдрический и тетраэдрический), *цинксилитом* или *соконитом* (монтмориллонитовыми силикатами с алюминием только в октаэдрической координации), а также *цинкистым вермикулитом* и *цинксодержащими галлуазитом* и *хлоритом*.

Цинальсит и фрепонтит (Zn-бертьерин), цинксилит (Zn-монтмориллонит) и Zn-вермикулит — высокие концентраторы цинка. В цинковых глинках они ассоциируют с галлуазитом, гидрослюдой, алунином, монтмориллонитом. Zn-серпофит (до 7 % ZnO) и Zn-сепиолит (до 3 % ZnO) описаны из месторождения Кургашинокан в Узбекистане [11], где выделяются в виде белых войлоковидных агрегатов.

Образование цинковых глинок происходит в условиях миграции разбавленных Si- и Zn-содержащих растворов зоны гипергенеза. Возможно воздействие этих растворов на глинистые прослои во вмещающих породах (известняках) месторождения.

В зоне гипергенеза кобальтовых месторождений, содержащих в рудах сфалерит, может быть обнаружен *кобальтистый соконит* — кобальт- и цинксодержащий монтмориллонит. Подобная разность соконита бледно-розовой окраски, содержащая до 4 % CoO, описана из Дашкесанского месторождения.

Силикаты Fe (Cr) — *нонтронит*, *гизингерит* (аморфный аналог железистого каолинита — *канбиита*), *ферри-* и *феррогаллуазит*, *волконскоит* (Cr-монтмориллонит) иногда обнаруживаются в зонах окисления рудных месторождений практически любого первичного состава. Они образуются на сравнительно поздних стадиях формирования окисленных руд в связи с интенсивным выветриванием железистых силикатов вмещающих пород (скарнов) — гранатов, геденбергита, актинолита.

Аналогично в параллельно формирующихся корках выветривания обычно образуются монтмориллонит, галлуазит, керолит, серпофит, тальк — силикаты коры выветривания. В их составе могут фиксироваться различные рудогенные элементы путем сорбирования и в виде изоморфных примесей. Такой Ni-серпентин — *пекораит*, найденный в Камбалде в виде зеленых сферолитов.

Несколько слов следует сказать о распространенных в составе окисленных руд аморфных водных соединений Si и Al — *аллофаноидах*, различающихся друг от друга соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$ и примесями различных рудогенных элементов (Fe_2O_3 до 20 %, CuO до 14 %, MnO, ZnO и PbO каждого до 6—7 %, CoO и NiO до 2 %, As_2O_5 и P_2O_5 до 7—17 %). Аллофаноиды обычно образуются на поздней стадии гипергенеза месторождений различных типов. Ассоциируют с хризокolloй, галлуазитом, малахитом, бирюзой, кварцем, лимонитом. Имеют вид массивных, стекловатых полупросвечивающих агрегатов с переменной окраской (голубая, зеленая, белая, бурая, черная). Более детально изучены из месторождений Средней Азии С. Т. Бадаловым и др.

1.8. МОЛИБДАТЫ

Молибдаты характерны для зоны гипергенеза молибденовых, вольфрам-молибденовых, медно-молибденовых и молибден-полиметаллических месторождений. В табл. 23 показаны десять известных молибдатов, среди которых наиболее распространены повеллит, вульфенит и ферримолибдит.

Повеллит чаще образуется в виде псевдоморфоз по молибдениту, в форме землистых агрегатов и кристаллических корочек. Характерен для раннего этапа окисления руд. Окраска молибдата белая, желтоватая, серая. Форма кристалликов пластинчатая и дипирамидальная. Псевдоморфозы и землистые агрегаты повеллита указывают на быстрое, а кристаллические — на медленное развитие окислительного процесса [38].

Вульфенит характерен для многих месторождений молибдена, но при наличии свинцовой (галенит, свинцовые сульфосоли) минерализации. В частности, среди месторождений степной части Казахстана этот молибдат развит в Кызыл-Эспе, Акджале, Коунраде. Образуется в виде кристаллических корочек, состоящих из пластинчатых или дипирамидальных кристаллов желтой, оранжевой или буроватой окраски с алмазным блеском. Известен кальцистый вульфенит (до 7 % CaO), у которого меньше размер элементарной ячейки. В отличие от повеллита, вульфенит приурочен к поздним стадиям формирования окисленных руд и выделяется

Таблица 23

Молибдаты, вольфраматы и хроматы

Молибдаты	Вольфраматы	Хроматы
Повеллит $\text{Ca}[\text{MoO}_4]$ Вульфенит $\text{Pb}[\text{MoO}_4]$ Чиллагит $\text{Pb}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$ Эозит $\text{Pb}[(\text{Mo}, \text{V})\text{O}_4]$ Патерант $\text{Co}[\text{MoO}_4]$ Линдгрениит $\text{Cu}_3[\text{MoO}_4]_2\text{H}_2\text{O}$	Молибдошеелит $\text{Ca}[(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4]$ Штольцит (тетр.) $\text{Pb}[\text{WO}_4]$ Распит (мон.) $\text{Pb}[\text{WO}_4]$ Ферритунгстит $\text{Fe}_2[\text{WO}_4]_3 \cdot (2-3)\text{H}_2\text{O}$ Купротунгстит $\text{Cu}_2[\text{WO}_4](\text{OH})_2$ Русселит $\text{Bi}_2[\text{WO}_4]\text{O}_2$	Крокоит $\text{Pb}[\text{CrO}_4]$ Иранит $\text{Pb}[\text{CrO}_4]\text{H}_2\text{O}$ Фёниксохронит $\text{Pb}_3[\text{CrO}_4]_2\text{O}$ Вокеленит (лакманит) $\text{Pb}_5[\text{CrO}_4]_2(\text{PO}_4)_2$ Эмбрейит $\text{Pb}_5[\text{CrO}_4]_2(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ Березовит $\text{Pb}_6[\text{CrO}_4]_3\text{CO}_3\text{O}_2$ Гемизэдрит $\text{Pb}_{10}\text{Zn}[\text{CrO}_4]_6(\text{SiO}_4)_2 \times \text{F}_2$ Макквартит $\text{Pb}_3\text{Cu}[\text{CrO}_4](\text{SiO}_3)(\text{OH})_4 2\text{H}_2\text{O}$
Ферримолибдит $\text{Fe}_2[\text{MoO}_4]_3 \cdot (7-8)\text{H}_2\text{O}$ Бетпакадалит $\text{H}_2\text{KCa}[\text{Mo}_8\text{As}_2\text{Fe}_3\text{O}_{37}] \times 17\text{H}_2\text{O}$	Мелковит $\text{H}_6\text{CaFe}[\text{MoO}_4]_4(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Молибдофернесит $\text{Pb}_2\text{Cu}[(\text{Mo}, \text{Cr})\text{O}_4] \times [(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]\text{OH}$	
	Купрошеелит $n[\text{CaWO}_4]m[\text{Cu}_2\text{WO}_4] \times (\text{OH})_2$ Филлотунгстит $\text{HCaFe}_3[\text{WO}_4]_6 10\text{H}_2\text{O}$	

на хризоколле, малахите, каламине. В ряде случаев молибден в составе вольфенита заимствуется из вмещающих пород.

Чиллагит более редок. По особенностям химического состава это вольфрамыштый вольфенит. Отношение $W : Mo$ в нем колеблется от 3 : 5 до 1 : 1. Макроскопически чиллагит сходен с вольфенитом. *Эозит* крайне редок. Может быть назван ванадиевым вольфенитом. Известны единичные находки в зарубежных месторождениях, в частности в Ледхиллсе (Шотландия). Содержание V_2O_5 в нем достигает 1—1,5 %. В отличие от вольфенита и чиллагита — красный. *Патераит* — сомнительный молибдат Co . Известна одна старая находка этого минерала в Яхимове (Чехия, середина XIX в.). Материал в виде черной корочки был крайне неоднороден.

Линдгрениит — водный молибдат Cu , являющийся сравнительно редким минералом. Известен в одной находке из Чукикамата (Чили), где ассоциирует с антлеритом, лимонитом, кварцем. Характерны зеленые просвечивающие пластинчатые кристаллики.

Ферримолибдит — канареечно-желтый, в форме плотных волоконистых и землистых корок, пленок и гнезд. Ассоциирует с ярозитом, кварцем, гипсом, галлуазитом. Для образования этого молибдата нужны умеренно кислые воды, содержащие железо. Среда с величиной $pH < 3$, когда в рудах много пирита, не благоприятна. В зоне окисления образуется на разных этапах окисления молибденовых руд. Легко может быть принят за гидроксиды молибдена — молибденовые охры.

Бетпакадалит выделяется в форме охристых или тонкозернистых (изометричные зерна) агрегатов, заполняющих пустотки в кварце. Окраска ярко-желтая, как у ферримолибдита. В тесной ассоциации с бетпакадалитом отмечаются гипс, адамин, повеллит, скородит, каолинит, ярозит, лимонит (Караоба в Казахстане, Цумб в Намибии). Образуется в условиях, близких к образованию ферримолибдита. В соответствии с новейшими данными, предполагается каркасная структура. Каркас образуют октаэдры Mo и Fe и тетраэдры As . Часть воды цеолитная. *Мелковит* — кислый фосфатомолибдат Ca и Fe с добавочным фосфатным анионом и водой. Описан из зоны окисления молибденового рудопроявления в Центральном Казахстане, где обнаружен в виде лимонно-желтых мелкозернистых налетов, находящихся в ассоциации с ярозитом и ферримолибдитом. В Цумбе (Намибия) обнаружен *молибдофернесит* — молибдат Pb и Cu с добавочными анионами OH^- , CrO_4^{2-} (до 3 % Cr) и PO_4^{3-} (до 2 % P_2O_5). Минерал представляет собой оливково-зеленые агрегаты, состоящие из игольчатых прозрачных хрупких кристаллов без спайности с твердостью 3,5.

1.9. ВОЛЬФРАМАТЫ

Вольфраматы, характерные для зоны гипергенеза шеелитовых и вольфрамитовых месторождений, показаны в табл. 23. Больших скоплений эти минералы, как правило, не образуют. Для них

типичны кристаллические корочки, налеты, присыпки, охристые агрегаты и отдельные кристаллики, образовавшиеся близ первичных минералов или путем их непосредственного замещения (псевдоморфозы). Чаще обнаруживается *ферритунгстит*, состав которого отвечает водному вольфрамату трехвалентного железа. Сингония минерала кубическая. Порошок ферритунгстита канареечно-желтой окраски имеет большое сходство с ферримolibдитом и молибдитом. Ферритунгстит обычно развивается по вольфрамиту и ассоциирует с ярозитом, гипергенным шеелитом и ферримolibдитом. Гидроксиды Fe и Mn в этой ассоциации обычно отсутствуют.

Молибдошеелит гипергенный очень редок. Описан из месторождения Акчатау, где образуется в форме натечных бугорчатых корочек, выстилающих пустотки в кварце, а также располагающихся на ферритунгстите. Авторы соответствующих описаний считают, что минерал образовался при действии бикарбонатных вод на ферритунгстит в условиях потери водами CO_2 . В его составе определены H_2O (до 3 %), MoO_3 (до 8 %) и F (до 2 %). Характер взлохотнения в минерал фтора не ясен.

Штольцит и *распит* образуются соответственно в форме дипирамидальных и пластинчатых кристалликов, корочек и присыпок красновато-бурой, желтой или оранжевой окраски с характерным алмазным блеском. Оба могут содержать примесь Mo, т. е. быть *молибдоштольцитом* или *молибдораспитом* (отношение $W : \text{Mo} \approx 1$). Отмечены в зонах окисления вольфрамитовых месторождений Саксонии, Сардинии, ЧССР. Минералы редкие.

Купротунгстит — водный вольфрамат меди; обычно формируется по шеелиту в виде псевдоморфоз, а также рыхлых или воскоподобных агрегатов зеленой или фиштакшковой окраски. Содержит 4—7 % H_2O и до 4 % CaO. Вглубь шеелитовой массы переходит на шеелит сернокислых медьсодержащих растворов. На месторождении Караоба (Казахстан) купротунгстит отмечен в ассоциации с хризоколлой, ферритунгститом и малахитом [13]. Характерен также для ряда месторождений Мексики, Чили, Калифорнии, Африки (пров. Трансвааль).

Русселит характерен для окисленных Bi-Mo-W месторождений (Торговское на Полярном Урале), где образуется в виде зеленовато-желтых корочек по шеелиту и вольфрамиту и псевдоморфоз по айкиниту. Содержит заметные примеси Pb, Mo и Ag. Является минералом, специфичным для зон гипергенеза, формирующихся в холодной климатической обстановке, когда W и Mo оказываются слабо подвижными [42].

Филлотунгстит обнаружен в окисленных шеелитовых рудах месторождения Клара в Шварцвальде (ФРГ), где ассоциирует с ферритунгститом и представлен желтыми радиально-лучистыми и таблитчатыми агрегатами с твердостью 2. Таблитчатые кристаллики имеют спайность и перламутровый блеск.

1.10. ХРОМАТЫ

Хроматы — мало распространенные минералы зоны гипергенеза, характерные для полиметаллических месторождений, залегающих в хромсодержащих вмещающих породах. В настоящее время известны 8 гипергенных хроматов (см. табл. 23), среди которых *березовит*, в свое время открытый на Березовском месторождении Я. В. Самойловым, пока остается сомнительным. Этот минерал в виде мелких пластинчатых кристаллов темно-красного цвета был обнаружен в ассоциации с крокоитом и церусситом. Требуются повторные находки и новые исследования.

Более обычен *крокоит*, хорошо известный из Березовского месторождения на Урале, где, как и прочие хроматы, образуется на позднем этапе развития гипергенных процессов; хром для образования крокоита заимствуется из вмещающих основных пород, из силикатов, выветривание которых обычно протекает позднее окисления сульфидов. Крокоит парагенетически связан с пироморфитом, церусситом, вокеленитом, ванадинитом. Подобная ассоциация крокоита указывается и для других его находок, в частности в месторождении Кызыл-Эспе в Казахстане [7, 38].

Близкий по химическому составу к крокоиту *иранит* является чрезвычайно редким минералом, макроскопически (по форме кристаллов и шафранно-желтой окраске) схожим с крокоитом. Известна одна находка иранита из зоны окисления Zn-Pb-го рудника Себарз в Иране, где минерал ассоциирует с диоптазом, церусситом, смитсонитом и котунитом.

Фёникохроит весьма редок. Отмечается в зоне окисления Березовского месторождения, рудника Дандас (Тасмания), в Кургашинке [11]. Для него типичны желтовато-оранжевые или гиацинтово-красные корочки, состоящие из таблитчатых кристаллов.

Далее следует отметить два хроматофосфата — вокеленит (лакманит) и эмбрейит, фторосиликат-хромат — гемиздрит и силикато-хромат — макквартит. Все это редкие, слабо изученные минералы из окисленных руд свинцово-цинковых месторождений. *Вокеленит* в виде желтых или зеленоватых клинообразных кристалликов с обычным для хроматов алмазным блеском обнаружен в ряде месторождений Урала, Средней Азии и Казахстана (Березовское, Кызыл-Эспе и др.). Количество фосфора в нем достигает 8—9%. В этих же месторождениях отмечаются находки *эмбрейита*, для которого характерны таблитчатые оранжевые (но менее яркие, чем у крокоита) кристаллы без спайности.

Гемиздрит и *макквартит* описаны из зоны окисления некоторых рудников штата Аризона в США, где они ассоциируют с феникохроитом, диоптазом, вокеленитом, церусситом. Гемиздрит позднее обычно замещается вульфенитом. Кристаллы его оранжевые, удлиненные, богатые гранями, с сильным алмазным блеском. Макквартит встречается в виде удлиненных оранжевых кристаллов со спайностью и твердостью около 3,5. Ассоциирует чаще с диоптазом.

1.11. ТЕЛЛУРИТЫ И ТЕЛЛУРАТЫ

Теллуриды и теллуриды являются редкими, слабо изученными минералами. Особенно редки теллуриды в связи с высоким потенциалом окисления теллура до шестивалентного (0,5—1,0 В в зависимости от pH раствора). За последнее десятилетие число известных гипергенных теллуридов—теллуридов практически удвоилось. Теллуриды и теллуриды известны в основном из зоны гипергенеза месторождений, содержащих в составе руд самородный теллур, теллуриды, теллуристые интерметаллиды и сульфосоли (блеклые руды и др.). Среди отечественных месторождений такого типа можно назвать Жан-Тюбе в Казахстане, Зодское в Армении, Пионерское в Восточных Саянах, Агинское на Камчатке; за рубежом — месторождения Соноры (Бамболла) в Мексике, Томбстоун в шт. Аризона (США), ряд месторождений в штатах Невада, Калифорния, Колорадо, а также в Румынии, Испании (Родалкилар) и Японии (рудник Тейне).

В табл. 24 известные теллуриды и теллуриды представлены двумя группами: 1) Bi-Zn-Cu-Pb и 2) Ca-Mn-Fe. Как и в других случаях, внутри групп вначале описаны простые и водосодержащие теллуриды, далее теллуриды и затем минералы, содержащие одновременно два аниона (TeO_3^{2-} и TeO_4^{2-}), состав которых обыч-

Таблица 24

Теллуриды и теллуриды

Pb, Cu, Zn, Bi	Fe, Mn, Ca
Роджеит $\text{Cu}[\text{Te}_2\text{O}_5]$ Плюмботеллуриг (ромб.) $\text{Pb}[\text{TeO}_3]$ Файрбанкиг (трикл.) $\text{Pb}[\text{TeO}_3]$ Баякиннит $\text{Cu}[\text{TeO}_3]$ Грэмит $\text{Cu}[\text{TeO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Чолоалит $\text{CuPb}[\text{TeO}_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Цэманит $\text{Zn}_2[\text{TeO}_3]_3 \text{Na}_x \text{H}_{2-x} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ Кецадькоатлит $\text{Cu}_4 \text{Zn}_8 [\text{TeO}_3]_3 (\text{OH})_{18}$ Цезбронит $\text{Cu}_5 [\text{TeO}_3]_2 (\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Денингит (Mn, Fe) $[\text{Te}_2\text{O}_5]$ Эммонсит (ромб.) $\text{Fe}_2^{3+} [\text{TeO}_3]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Маккейт (тетр.) $\text{Fe}_2^{3+} [\text{TeO}_3]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Киничилит $(\text{H}, \text{Na})_2 (\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn})_2 [\text{TeO}_3]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Сонораит $\text{Fe}^{3+} [\text{TeO}_3] (\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ Поит $\text{Fe}_2^{3+} [\text{TeO}_3]_2 (\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Родалкиларит $\text{H}_3 \text{Fe}_2^{3+} [\text{TeO}_3]_4 \text{Cl}$ Куцтикит $\text{Fe}_2^{3+} [\text{TeO}_4] \text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Тейнеит $\text{Cu}[\text{TeO}_4] 2\text{H}_2\text{O}$ Ксокомекалит $\text{Cu}_3 [\text{TeO}_4] (\text{OH})_4$ Кхинит (ромб.) $\text{Cu}_3 \text{Pb} [\text{TeO}_4] (\text{OH})_6$ Паракхинит (гекс.) $\text{Cu}_3 \text{Pb} [\text{TeO}_4] (\text{OH})_6$ Куранахит $\text{PbMn} [\text{TeO}_4] \text{O}_2$ Смирнит $\text{Bi}_2 [\text{TeO}_4] \text{O}$ Монтанит $\text{Bi} [\text{TeO}_4] \text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Карлфризит $\text{H}_4 \text{Ca} [\text{TeO}_3]_3$ Мросцит $\text{Ca} [\text{TeO}_2] \text{CO}_3$
Гидрит $\text{H}_2 \text{Pb}_3 [\text{TeO}_3] [\text{TeO}_4] \text{O}_2$ Эцтлит $\text{Pb}_2 \text{Fe}_6 [\text{TeO}_3]_3 [\text{TeO}_4] \text{O}_2 (\text{OH})_{10} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ Обойерит $\text{H}_6 \text{Pb}_6 [\text{TeO}_3]_3 [\text{TeO}_4]_2 \text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Тлапаллит $\text{H}_6 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 [\text{TeO}_3]_4 [\text{TeO}_4] (\text{SO}_4) \text{O}_2$ Тлалокит $\text{Cu}_{10} \text{Zn}_6 [\text{TeO}_3] [\text{TeO}_4]_2 (\text{OH})_{25} \text{Cl} \times 27\text{H}_2\text{O}$	

но усложняется за счет катионной части и добавочных анионов (ОН, О, Cl, SO₄). Одновременное присутствие в минералах Te⁴⁺ и Te⁶⁺ позволяет рассматривать их в качестве геологических потенциометров.

Среди теллуридов Pb и Cu *роджеит* (зеленый, зернистый, в виде псевдоморфозы по тейнеиту) известен из месторождения Лоун-Пайн (шт. Нью-Мексика). *Плюмботеллурид* найден в месторождении Жан-Тюбе (Казахстан) в виде псевдоморфоз по алтаиту, представленных тонкодисперсными бурыми агрегатами. Характерен для глубоких горизонтов окисленных руд. Легко гидролизуется, замещаясь водным теллуридом железа маккейитом. Триклинный аналог плюмботеллурида *файрбанкит* похож на церуссит (бесцветные удлинённые кристаллы с алмазным блеском, с твердостью 2); известен из месторождения Томбстоун (США). Зеленоватые кристаллические кристаллы *балякинита* обнаружены в окисленных рудах месторождений Пионерское (Саяны) и Ачинское (Камчатка), а близкий этому теллуриду меди *грэмит* (водный аналог) найден в месторождении Бисби (шт. Аризона, США). Для него характерны сине-зеленые корочки и ассоциация с малахитом. Балякинит обычно замещается водным теллуридом меди — *тейнеитом* (темно-синие призматические кристаллы) и далее малахитом.

Чолоалит (хрупкие октаэдрические кристаллы с твердостью 3, растворимые в HCl), *цэманит* (очень хрупкие светло-бурые призматические кристаллы) и *цезбронит* (сферолиты из зеленоватых острых кристалликов) обнаружены в месторождениях Соноры (Бамболла, Моктесума) в Мексике. Характерны для галенит-борнит-гесситового оруденения. Ассоциируют с азуридом, тейнеитом, церусситом, диккитом.

Теллуриды Cu — тейнеит (описан выше), *ксокомекатлит* (густо-зеленые сферолиты), *кхинит* (хрупкие бочковидные темно-зеленые кристаллы) и *паракхинит* (зеленые таблитчатые кристаллы) найдены в руднике Томбстоун (шт. Аризона, США). Они замещаются карбонатами меди — азуридом и малахитом. *Куранахит* (теллурид Pb и Mn) образуется по теллуридам и ассоциирует с гипергенным золотом. Позднее замещается гидроксидами Mn (Якутия).

Известны два висмутовых теллурида — *смирнит* из окисленных руд Зодского месторождения в Армении, где он развивается среди теллуридов и галенита в виде пластинчатых светло-зеленых полупрозрачных кристаллов или иногда — псевдоморфоз по теллуровисмутину и тетрадимиту; и *монтанит*, образующийся по теллуровисмутину в форме землистых зеленоватых агрегатов (Румыния).

Теллуриды-теллуриды Pb и Cu найдены в основном в двух месторождениях — в Томбстоуне (шт. Аризона) и в Бамболле (Мексика). Это *гидрит* (мелоподобные хрупкие сферолиты) и *обойерит* (белые волокнистые сферолиты), *эцтлит* (желтоватые корочки, замещающиеся куцтикитом), *тлапаллит* и *тлалокит* (чешуйчатые и сноповидные зеленоватые агрегаты). Первые два ми-

нерала из окисленных руд Томбстоуна. В отечественных месторождениях теллуриды-теллулаты Pb и Cu не обнаружены.

Широко распространенные теллуриды (реже теллулаты) трехвалентного железа представляют прежде всего двухводные, полиморфы *эммонсит* и *маккейт*, известные из рудников Калифорнии, Невады, Колорадо, где ассоциируют с самородным теллуром и золотом, с кварцем, баритом и лимонитом. Эммонсит в виде волокнистых желто-зеленоватых, а маккейт — в виде оливково-зеленых корочек из удлиненных кристаллов.

Сонорит (гидроксилтеллурид) и *пойт* (сульфотеллурид) характерны для окисленных руд Бамболлы (Мексика). Сонорит найден в виде желто-зеленых розетковидных агрегатов с алмазным блеском и твердостью 3, поит — в виде твердых (твердость 4) буроватых зернистых корочек. *Родалкиларит* (хлортеллурид) обнаружен в месторождении Родалкилар (Испания). Для него характерны изумрудно-зеленые кристаллические агрегаты с твердостью 3. *Куцтикит* (оксителлурид) типичен для окисленных руд Бамболлы, в которых ассоциирует с куранахитом, эммонситом и лимонитом. Образуется в виде гелеподобных буроватых корочек или полных псевдоморфоз по пириту. *Динингит* является теллуридом Mn и Zn, известным также в Бамболле, где выделяется в форме светло-зеленых пластинчатых агрегатов. В составе *кинчилита* содержится Fe³⁺, Mg (до 3 %), Zn (до 5 %), Mn (до 2 %) Se (до 0,5 %). Минерал найден в Au-Ag-м месторождении Кавацу (Япония). Для него характерны бурые гексагональные призматические кристаллики с алмазным блеском, твердостью 1.

Карлфризит и *мросеит* — теллуриды Ca (мросеит — гипотеллурид-карбонат), обнаруженные также в Бамболле (Мексика), характеризуются буровато-желтыми скорлуповатыми агрегатами и ассоциируют с церусситом, хлораргиритом и диккитом.

1.12. СЕЛЕНИТЫ И СЕЛЕНАТЫ

Эти классы минералов включают природные соединения соответственно с четырех- и шестивалентным селеном в кислородсодержащих анионах SeO₃²⁻ и SeO₄²⁻. Минералы довольно редкие, изученные недостаточно как в общем, так и генетическом плане. Известны в основном из полиметаллических месторождений Боливии (Пакахаке, Пакаайне и др.), Аргентины (Кандор и др.) и КНР (пров. Ганьсу). За последнее десятилетие почти не произошло изменений в количестве известных селенитов и селенатов — речь идет о первом десятке минеральных видов, показанных в табл. 25. Следует указать на возможные изменения в систематике рассматриваемых здесь соединений селена — при детальном структурном и кристаллохимическом их исследовании они могут занять место среди оксидов—гидроксидов. Аналогичные изменения за последнее десятилетие произошли в таких классах, как арсениды, антимониты и антимонаты.

Таблица 25

Селениты и селенаты

Селениты	Селенаты
Керстенит $\text{Pb}[\text{SeO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Халькоменит (ромб.) $\text{Cu}[\text{SeO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Клинохалькоменит (мон.) $\text{Cu}[\text{SeO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Кобальтоменит $\text{Co}[\text{SeO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Мандариннит $\text{Fe}_2[\text{SeO}_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Альфельдит $\text{Ni}[\text{SeO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Шмайдерит $(\text{Pb}, \text{Cu})_2[\text{SeO}_4](\text{OH})_2$ Олзахерит $\text{Pb}_2[\text{SeO}_4](\text{SO}_4)$

Обращает на себя внимание сравнительная простота химических формул селенитов и селенатов, почти постоянное содержание молекулярной воды (тип солей кристаллогидратов). Катионами являются чаще Pb, реже Cu, Co, Ni и Fe. Число селенитов, как и у кислородных солей с теллуrom, больше, чем селенатов.

Селениты и селенаты Pb — керстенит, шмайдерит и олзахерит (сульфоселенат) — в единичных находках представлены хрупкими бесцветными или желтоватыми зернистыми агрегатами с жирным блеском, твердостью около 2.

Минералы Ni и Co — альфельдит и кобальтоменит — соответственно напоминают аннабергит и эритрин. Селениты Cu — полиморфные модификации халькоменит и клинохалькоменит (найденный в КНР) — схожи. Выделяются в виде игольчатых и гроздевидных агрегатов голубой окраски с повышенной твердостью (3—4). Недавно обнаруженный (в Боливии) мандариноит (селенит Fe^{3+}) игольчатый, желтовато-зеленый, без спайности, с твердостью 2,5. Ассоциирует с самородным селеном, сидеритом и лимонитом.

1.13. АНТИМОНАТЫ, СУЛЬФИТЫ, АРСЕНИТЫ

Данные минералы весьма малочисленны и к тому же представлены единичными находками, в каждой из которых изучены в общем виде, в связи с чем здесь пока объединены в одной группе (табл. 26).

Таблица 26

Антимонаты, сульфиты и арсениты

Антимонаты	Сульфиты	Арсениты
Цианофиллит $\text{Cu}_5^+ \text{Al}_2[\text{SbO}_4]_3(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Куалстибит $\text{Cu}_6^{2+} \text{Al}_3[\text{SbO}_4]_3(\text{OH})_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Шотландит $\text{Pb}[\text{SO}_3]$	Рейнерит $\text{Zn}_3[\text{AsO}_3]_2$ Лейтит $\text{Zn}[\text{AsO}_2]_2$

Антимонаты

К антимонатам отнесены цианофиллит и куалстибит, которые, при недоказанности аниона $[\text{SbO}_4]^{3-}$, очевидно, могут быть рассмотрены и в качестве сложных гидроксидов Cu, Al и Sb. Оба минерала обнаружены в окисленных рудах медно-сурьмяного месторождения Клара в ФРГ, где образуют корочки на зернах барита и кварца и ассоциируют с корнваллитом, гётитом, хризокolloй, трипугинитом и брошантитом. *Цианофиллит* представлен голубыми пластинчатыми кристаллами с твердостью около 2, со спайностью. *Куалстибит* также в форме тригональных табличек, плотных масс и псевдоморфоз по неизвестному минералу. Окраска голубовато-зеленая, твердость 2, спайность отсутствует.

Сульфиты

Этот класс представлен одним минералом — *шотландитом*, найденным в месторождении Лёдхиллс в Шотландии в пустотках по выщелоченному бариту, где он выделяется в виде друз из клиновидных светло-желтых кристалликов длиной до 1 мм с твердостью 2. Блеск минерала алмазный; ассоциирует с ланаркитом. Отмечается принадлежность шотландита к наиболее поздним гипергенным минералам.

Арсениты

В данном классе известны два минерала — *рейнерит* и *лейтит*. Оба обнаружены в глубоких горизонтах гипергенной зоны в Цемебе (Намибия). Рейнерит кристаллизуется в форме голубых твердых (твердость 6) призматических кристаллов. Лейтит характеризуется гибкими, мягкими (твердость 1) пластинчатыми кристаллами, окраска которых меняется от почти бесцветной до буроватой. Рейнерит ассоциирует с лудлокитом.

1.14. ГАЛОГЕНИДЫ

Галоидные соединения в составе окисленных руд принадлежат к числу редких и мало изученных минералов. В большей степени распространены хлориды, характерные для окисленных руд свинцовых, медных, висмутовых и ртутных месторождений. Фториды в виде фтороалюминатов (галогеносолей) в основном кальция, реже стронция и редких земель типичны для сравнительно поздних этапов формирования зоны гипергенеза флюоритсодержащих месторождений. Флюорит обычно упоминается в качестве источника фтора. Наиболее редкими являются йодиды и бромиды. Йод связан главным образом с серебром.

Общее число галогенидов, соотносящихся с зоной гипергенеза рудных месторождений, около 60. За последнее десятилетие в этом классе было обнаружено 10 новых минералов, найденных в

окисленных рудах. За счет этих находок существенно расширился список галогенидов ртути, кобальта, никеля (поярковит, келянит, лаврентьевит, кузнецовит, албриттонит, никельбишофит и др.).

Среди известных галогенидов зоны гипергенеза около 1/3 минералов приходится на хлориды свинца. На втором месте по числу минеральных видов стоят хлориды Cu и Hg (табл. 27).

В составе галоидных соединений нередко содержится вода (в виде OH и H_2O), а также добавочные анионы (O , SO_4 , NO_3 , S). Некоторые среди новых минералов принадлежат к галогенидсульфидным соединениям (лаврентьевит, арзакит).

Галогениды зоны гипергенеза, как принято выше, представлены рядами ведущих катионов (Pb , Cu , Ag , Hg , Co , Ni , Sn , Ca). Внутри рядов выделены группы с учетом содержания в составе минералов добавочных анионов и воды. В соответствии с новейшими предложениями по систематике галогенидов [10] галоидные соединения кальция и стронция обособлены в группу фторалюминатов.

Находки галогенидов в зонах гипергенеза служат показателем аридных, в том числе и криогенных, условий их формирования.

Соединения Pb могут быть отнесены к шести основным группам. 1. Группа минералов, близких по составу к котунниту ($PbCl_2$) с заменой Cl на F и OH — *котуннит*, *матлокит*, *лаурионит*, *бликсит* и *фидлерит*. Это белые или слабо-зеленоватые галогениды, которые в виде кристаллических корочек выделяются на англезите, церуссите, фосгените. Кристаллы их таблитчатые или игольчатые с алмазным блеском. Известны в таких месторождениях, как Маммот в шт. Аризона (США), Лаврион (Греция), Матлок (Великобритания) и некоторые чилийские рудники, Надор в Алжире.

2. Более сложные по составу оксигалогениды Pb с добавочным кислородным анионом представлены *мендипитом*, для которого характерны белые с желтоватым, иногда с медовым оттенком и алмазным блеском призматические кристаллы, а также корочки, желваки и прожилки. Минерал очень редкий, известен из вышеуказанных месторождений.

3. Группа оксихлоридов свинца с Sb и As — *надорит*, *экдемит* и *гелиофиллит* — принадлежит к числу очень редких образований зоны гипергенеза (рудник Маммот в шт. Аризона, США; месторождение Надор в Алжире). Для них типичны тонкие корочки из желтых и красно-коричневых таблитчатых кристаллов и розетковидные агрегаты. Экдемит и гелиофиллит диморфны. Отлагаясь обычно на вульфените, они нередко прорастают друг друга.

4. Гидроксидхлориды свинца и одновременно меди, а также олова: *перцилит*, *диаболеит*, *хлороксифит* и *куменгит*. Эти минералы яркой синей окраски обнаружены в ассоциации с церусситом, вульфенитом, смитсонитом и болеитом в окисленных рудах ряда мексиканских и чилийских месторождений и рудника Маммот в США. Отдельно следует отметить *абхурит* (бесцветные, хрупкие шестигранные таблички) — возможный продукт рудного

Галогениды

Минерал	Формула
Pb, Sn, Bi (Cu, Sb, As, Ag, Al, Cr)	
Котуннит	$PbCl_2$
Матлокит	$PbClF$
Лаурионит	$PbClOH$
Бликсит	$Pb_2Cl(O, OH)_2$
Фидлерит	$Pb_3Cl_4(OH)_2$
Мендипит	$Pb_3Cl_2O_2$
Надорит	$PbSbClO_2$
Экдемит (ромб.)	$Pb_6As_2Cl_4O_7$
Геллофиллит (тетр.)	$Pb_6As_2Cl_4O_7$
Перцилит	$PbCuCl_2(OH)_2$
Диаболент	$Pb_2CuCl_2(OH)_4$
Хлороксифит	$Pb_3CuCl_2(OH)_2O_2$
Абхурит	$Sn_3Cl_2(OH)_2O$
Куменгит	$PbCuCl_2(OH)_2 \cdot nH_2O$
Болеит	$Pb_3Cu_3AgCl_6(OH)_7$
Бидоит	Pb_2AgCl_3FOH
Иедлинит	$Pb_6Cr(Cl, O)_6(O, OH)_2$
Маммотит	$Pb_6Cu_4SbAlCl_4(SO_4)_2 \cdot (OH)_{18}$
Сундиусит	$Pb_{10}Cl_2(SO_4)_8O_8$
Зеелигерит	$Pb_3Cl_3(IO_3)O$
Бисмоклит	$BiClO$
Добренит	$Bi(Cl, OH)O$
Заварицкит	$BiFOH$
Cu, Zn	
Нантокит	$CuCl$
Маршит	CuI
Атакамит	$Cu_2Cl(OH)_3$
Параатакамит	$Cu_3ZnCl_2(OH)_6$
Кальюметит	$Cu(Cl, OH) \cdot 2H_2O$
Антониит	$Cu(Cl, OH) \cdot 3H_2O$
Кларингбуллит	$Cu_4Cl(OH)_7 \cdot nH_2O$
Симонколлент	$Zn_3Cl_2(OH)_8 \cdot H_2O$
Хлоротионит	$K_2CuCl_2(SO_4)$
Арцрунит	$Cu_4Pb_2Cl_6(SO_4)(OH)_2O \cdot 3H_2O$
Буттгенбахит	$Cu_{19}Cl_4(OH)_{32} \times$ $\times (NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
Ag	
Хлораргирит (кераргирит)	$AgCl$
Бромаргирит	$AgBr$
Эмболит	$Ag(Cl, Br)$
Подаргирит	AgI
Майерсит	$(Ag, Cu)I$
Купройодаргирит	$(Cu, Ag)I$

Минерал	Формула
Hg	
Каломель	Hg_2Cl_2
Терлингуант	Hg_2ClO
Поярковит	Hg_3ClO
Пинчит	$\text{Hg}_5\text{Cl}_2\text{O}_4$
Эглестонит	$\text{Hg}_6\text{Cl}_4\text{O}$
Каманчеит	$\text{Hg}_{13}(\text{Cl}, \text{Br})_8\text{O}_9$
Кузнецовит	$\text{Hg}_6\text{As}_2\text{Cl}_2\text{O}_9$
Келянит	$\text{Hg}_{36}\text{Sb}_3(\text{Cl}, \text{Br})_9\text{O}_{28}$
Лаврентьевит	$\text{Hg}_3(\text{Cl}, \text{Br})_2\text{S}_2$
Арзакит	$\text{Hg}_3(\text{Br}, \text{Cl})_2\text{S}_2$
Мозезит	$\text{Hg}_2\text{N}(\text{Cl}, \text{CO}_3, \text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Клейнит	$\text{Hg}_2\text{N}(\text{Cl}, \text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Co, Ni, Fe	
Гидромолизит	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Албриттонит	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Никельбишофит	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ca, Sr	
Флюорит	CaF_2
Геарксутит	$\text{Ca}[\text{AlOHF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ярославит	$\text{Ca}_3[\text{AlOHF}_5]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Кридит	$\text{Ca}_3[\text{AlOHF}_4]_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Чухровит	$\text{Ca}_3\text{TR}[\text{Al}(\text{OH})_{0,5}\text{F}_6]_2(\text{SO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Тихоненковит	$\text{Sr}[\text{AlOHF}_4]\text{H}_2\text{O}$

гипергенеза, обнаруженный на поверхности оловянного слитка, пролежавшего на дне Красного моря после кораблекрушения около 100 лет.

5. Гидроксидхлориды Pb с Cu, Ag и Sr — *болеит* (темно-синие псевдокубические кристаллы со спайностью по 101, твердостью 3,5—4 в ассоциации с фосгенимом, атакамитом, церусситом), *бидоит* (корочки из белых изометричных кристаллов, чаще на болейте) и *йедлинит* (красно-фиолетовые призматические кристаллы в ассоциации с диаболеитом, вульфенитом и бидонитом) — редкие минералы в окисленных рудах Мексики (Болео и др.) и Чили.

6. Оксихлориды Pb с добавочными анионами (SO_4 и IO_3) — недавно обнаруженный *сундиусит* (бесцветные перистые агрегаты с твердостью 3 в ассоциации с гидроцерусситом и мендинитом в Лонгбане Швеция) и *зеелигерит*, найденный в чилийских место-

рождениях в сростании с боленом в виде желтых таблитчатых кристаллов.

Среди соединений Bi более распространен *бисмоклит*, образующийся в виде псевдоморфоз по висмутину или землистых сферолитовых агрегатов серой окраски. Отмечается в зоне окисления месторождения Караоба (Казахстан). Очень редкий *заварицкит*, известный среди продуктов окисления висмутина Шерловой Горы, и *добреит*, отмеченный в боливийских месторождениях. Оба серовато-белые, в виде землистых корочек, похожие на бисмоклит.

Галогениды Cu по особенностям химического состава могут быть разделены на три группы.

1. Простые галогениды меди, в основном хлориды, без молекулярной воды — *нантокит*, *маршиит*, *атакамит* и *параатакамит*. Первые два минерала белые или слегка желтоватые, в виде зернистых корочек на лимоните, псиломелане. Известны в Гайском месторождении (Урал), в чилийских (Нантоко и др.) и австралийских (Брокен-Хилл) месторождениях. Более распространен аатакамит. Для него типичны зеленые сферические и почковидные агрегаты в ассоциации с гипсом, формирующиеся на куприте, самородной меди, малахите, брошантите. Минерал обнаружен не только в зарубежных (Чили, Перу, Мексика) медных рудниках, но и в ряде месторождений СССР — Урала (Меднорудянское и Турьинское), Казахстана, Рудного Алтая, Средней Азии [7, 11, 13, 38]. Характерен для средних стадий развития зоны окисления, формирующейся в условиях аридного климата. Параатакамит содержит помимо меди до 16 % Zn . Обнаружен в руднике Герминия в Чили в ассоциации с аатакамитом. Имеет сходство не только с аатакамитом, но и с брошантитом, либетенитом и пироморфитом.

2. Группа медных (реже цинковых) хлоридов, содержащих молекулярную воду, — *кальюметит*, *антониит*, *кларингбуллит* и *симонколлит*. Первые два минерала очень редкие, описанные в окисленных рудах медных месторождений шт. Мичиган (США). Кальюметит — лазурно-голубой, антониит — лиловый. Ассоциируют с малахитом, аатакамитом, купритом. Кларингбуллит голубой, в виде пластинчатых кристаллов со спайностью. Найден в месторождениях Нчанга (Замбия) и Мсеса (Заир) вместе с брошантитом, малахитом и купритом. Симонколлит (Zn -хлорид) обнаружен среди продуктов окисления древних шлаков в горах Рихельсдорф (ФРГ) в ассоциации с церусситом, диаболитом и гидроцинкитом в виде бесцветных таблитчатых кристалликов с твердостью 1—1,5.

3. Хлориды меди с добавочными анионами — *хлоротионит*, *арцрунит* и *буттгенбахит*. Это ярко-синие, игольчатые, иногда тонковолокнистые агрегаты на куприте, малахите и брошантите. Известны из медных месторождений Заира (Ликази и др.). Изучены очень слабо.

Соединения Ag представлены хлоридами, бромидами и йодидами. *Хлораргирит* (кераргирит), *бромаргирит* и промежуточ-

ный член в этом изоморфном ряду кубических галогенидов — *эмболит* — в ассоциации с малахитом, англезитом, ярозитом, церусситом, деклуазитом, ванадинитом, гидрогетитом выделяются в виде восковидных корочек, пленок, дендритов и псевдоморфоз по различным серебряным минералам. Минералы ковкие, с большой плотностью. Окраска серая, на свету переходит в серо-фиолетовую. Указываются в месторождениях Казахстана (Джеламбет, Майкаин и др.), Средней Азии (Кургашинкан), Мексики. *Йодаргирит* описан из месторождения Майкаин, где выделяется среди ярозита с серой и другими самородными элементами, а также на лимоните как более поздняя генерация. *Майерсит* и *купройодаргирит* — медьсодержащие йодиды — отмечаются в Чукикамате (Чили) и в Брокен-Хилле (Австралия). Оба желтые (особенно яркий — майерсит) с алмазным блеском, в форме восковидных корочек на сульфидах и на лимонит-ярозитовых агрегатах.

Галонидные соединения Fe, Co и Ni представлены шестиводными хлоридами этих элементов. *Гидромолизит* (Fe) описан в смеси с гипсом и галитом в составе оранжево-красной корки на магнетите железорудного месторождения Эльбы. *Албриттонит* (Co) и *никельбишофит* (Ni) найдены в серпентинитовом карьере Оксфорд (шт. Техас, США) в виде продуктов окисления кобальтина, никелина и зигенита в ассоциации с эритрином, заратитом и аннабергитом. Типичны кристаллические корочки и налеты. Твердость минералов около 1,5. Албриттонит сиренево-красный, никельбишофит — изумрудно-зеленый. Оба со спайностью, полупрозрачные.

Среди галогенидов Hg много новых минералов, обнаруженных в ртутных месторождениях СССР. Более известна *каломель* — хлорид белого цвета, характерный для зоны гипергенеза таких киноварных месторождений, как Никитовка (УССР), Кубадру (Алтай), Келянское (Бурятия). Иногда каломель отлагается на *эглестоните* — оранжевом оксихлориде, с которым нередко ассоциирует ярко-желтый *терлингуаит* (землистые агрегаты и призматические кристаллики), бурый пластинчатый *пинчит*, самородная ртуть, кварц и кальцит. Эти минералы известны из месторождений Чукотки, Киргизии, США (Терлингуа).

В группе новых галогенидов Hg *поярковит* (оксихлорид Hg) описан из Хайдаркана (КиргССР), где найден в виде малиново-красных зерен, чернеющих на изломе, в ассоциации с каломелью и эглестонитом. Твердость минерала 2,5. *Каманчеит*, также оксихлорид Hg, содержащий Br, известен из месторождения Мариноза (шт. Техас, США). Типичные красные звездчатые хрупкие агрегаты с твердостью 2. Кристаллы игольчатые. *Кузнецовит* содержит дополнительно As. Окраска минерала медовая, светло-бурая. Твердость 2,5—3. Характерны хрупкость и легкость разложения в кислотах. Ассоциирует с каломелью, самородной Hg, эглестонитом, гидрогетитом, шаховитом, терлингуаитом. Найден в рудных месторождениях Арзак (Тувинская АССР) и Хайдаркан (КиргССР). *Келянит* — сурьмяно-ртутный оксихлорид (бромид) — обнаружен в месторождении Келяна (Бурятская АССР). Харак-

терны хрупкие буровато-красные зерна с твердостью 3. Ассоциирует с каломелью и эггестонитом. Содержит до 1 % Вг.

Сульфид-галогениды — *лаврентьевит* и *арзакит* — обнаружены в Аразакском и Кадырэльском рудопроявлениях ртути (Тувинская АССР). Лаврентьевит — хлорид, арзакит — бромид. Образуются в пустотах между шаровидными агрегатами каолинита, окружающими киноварь. Реже покрывают корочками киноварь непосредственно. Лаврентьевит оливково-болотный, арзакит — светло-бурый. На свету быстро темнеют. Блеск алмазный, твердость 2—2,5. Ассоциируют с каломелью, эггестонитом, самородной ртутью, кузнецовитом.

Мозезит и *клеинит* принадлежат к числу очень редких хлоридов Hg, содержащих добавочные анионы (SO_4 , CO_3), воду и азот. Оба канареечно-желтые (Терлингуа, США).

Фториды Ca и Al — фторалюминаты: хотя и не концентрируют «рудные» элементы, служат показателем глубокой проработанности зоны гипергенеза и активной роли фтора в этом процессе. Источником фтора считаются флюорит, топаз и слюды. Образование фторалюминатов, очевидно, происходило из кислых сульфатных вод, так как наблюдалось замещение кридитом и геаркутитом сидерита [3].

Гипергенный *флюорит* в виде белых и фиолетовых кристаллических корочек описан из Кызыл-Эспе, Караобы, Кургашиканка. Отлагается на ярозите, кварце, бедантите. Минерал редкий.

Кридит и *геаркутит* выделяются в форме желваков и глинистых белых агрегатов в тектонических трещинах, в виде корочек на пирите, кварце и сидерите, иногда вместе с галлуазитом. Известны не только в казахстанских рудных месторождениях (Караоба, Акчатау и др.), но и в зарубежных (в штатах Калифорния и Колорадо, США).

Чухровит, впервые найденный в месторождении Караоба [13], принадлежит к очень редким редкоземельным фторалюминатам. Характерны кубические белые кристаллы. Отлагается в полостях кварца в ассоциации с геаркутитом, кридитом, англезитом. Источником редких земель и фтора в чухровите (до 18 %) считается флюорит. В зоне гипергенеза одного из сибирских месторождений в ассоциации с геаркутитом и чухровитом обнаружен *ярославит*, для которого характерны белые сферические агрегаты. В качестве источника фтора также указывается флюорит.

1.15. СУЛЬФИДЫ И ИХ АНАЛОГИ

Среди многочисленных природных сульфидов и их аналогов представители зоны гипергенеза рудных месторождений насчитывают всего лишь около четырех десятков минеральных видов (табл. 28). Эта цифра весьма условна в связи с трудностями учета гипергенных сульфидов и аналогичных им соединений (арсенидов, селенидов, теллуридов и др.) и отсутствием надежных сведений об их генезисе. Особенно это касается открытия новых мине-

Сульфиды и их аналоги

Cu	Zn, Pb, Cd, Ag, Au	Fe, Ni, Co	Mo, W, Hg
Ковеллин CuS	Сфалерит ZnS	Пирит (куб.) FeS_2	Иордизит $\text{MoS}_2(?)$
Ярроунт $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$	Вольтцит $\text{Zn}_5\text{S}_4\text{O}$	Мельниковит FeS_2	Трисульфид Mo MoS_3
Спниокопит $\text{Cu}_{1,4}\text{S}$	Гринокит (гекс.) CdS	Марказит (ромб.) FeS_2	Дрисдаллит MoSe_2
Джирит $\text{Cu}_{1,6}\text{S}$	Хоулит (куб.) CdS	Бравонит $(\text{Fe, Co, Ni})\text{S}_2$	Тунгстенит WS_2
Анилит $\text{Cu}_{1,7}\text{S}$	Галенит PbS	Миллерит NiS	Қиноварь (гекс.) HgS
Дигенит $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$	Акантит Ag_2S	Виоларит Ni_2FeS_4	Метациннабарит (куб.) HgS
Джарлеит $\text{Cu}_{1,9}\text{S}$	Штрмейерит AgCuS	Гаухекорнит	
Халькозин Cu_2S	Аргиродит Ag_8GeS_6	$(\text{Ni, Co})_9(\text{Bi, Sb})_2\text{S}_8$	
Халькопирит CuFeS_2	Полибазит $(\text{Ag, Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$		
Борнит Cu_5FeS_4	Петровскант $\text{AuAg}(\text{S, Se})$		
Идаит Cu_5FeS_6	Мутманнит AuAgTe_2		
Джесказганит			
(сульфид Cu и Re)			
Домейкит Cu_3As			
Альгодонит Cu_6As			
Риккардит Cu_3Te_2			

ралов с помощью электронного зонда, когда на первое место ставятся физические константы и химический состав, а условия образования, как правило, остаются неясными. Число же таких открытий за последнее время немало.

Гипергенные сульфиды и их аналоги в зоне окисленных руд образуются тремя способами: 1) в результате обменных реакций типа сульфид — сульфат; 2) путем сульфатредукции, т. е. восстановления иона SO_4^{2-} до S^{2-} с участием соответствующих бактерий, и 3) через электрохимическое взаимодействие первичных (гипогенных) сульфидов.

Для формирующихся гипергенных сульфидов характерны каемчатые, цементационные, колломорфные и прожилковые формы выделений. В связи с тем, что аналогичные морфологические типы сульфидов могут возникать и на поздних стадиях гипогенного (гидротермального) процесса, для однозначного решения вопроса о генезисе необходимы тщательные исследования руд, в том числе и непосредственно в полевой обстановке. При отсутствии или недостаточности подобного изучения создается неопределенность в генетической характеристике сульфидов. Не уточняет или мало уточняет генетическое положение указание на вторичность сульфида или на присутствие в парагенетической ассоциации с ним гипергенных несульфидных минералов. Отсюда вытекают главные осложнения с учетом сульфидов собственно из зоны гипергенеза, и, несмотря на достаточную тщательность рассмотрения имеющихся материалов, подготовленная опись минералов этого класса (см. табл. 28), несомненно, остается неполной.

Ученные сульфиды (арсениды, селениды, теллуриды) разделены на четыре группы в зависимости от типа первичной минерализации месторождений: 1) медную, 2) свинец-серебро-цинковую с Cd, Sb и Ge, 3) железо-никель-кобальтовую и 4) ртуть-молибден-вольфрамовую. Всего учтено около 40 минералов.

В медных месторождениях, особенно стратиформного типа (Удоканское, Джекказганское, Спионкоп-Крик и Ярроу-Крик в Канаде и др.), широко распространены гипергенные *ковеллин* (сине-сажистые агрегаты и каемки по халькопириту, борниту, галениту и пириту), *ярроуит* (пластинчато-лучистые агрегаты, двутраженные от синего до голубовато-белого), *спионкопит* (пластинчатый, сходный с ярроуитом), *джирит* (каемки по сульфидам, в отраженном свете голубовато-белый), *анилит* (ярко-синий), *дигенит*, *джарлеит* и *халькозин*, образующие ряд постепенного изменения химического состава от CuS до Cu_2S (в котором минералы очень трудно отличаются друг от друга) и замещающиеся самородной медью, купритом, малахитом и азуритом.

Халькопирит лишь в единичных случаях отмечается как минерал зоны вторичного рудного обогащения. *Борнит* и *идаит* описываются в основном как цементационные образования в халькопирит-сфалерит-пиритовых агрегатах (Кафанское в Армении, Успенское в Казахстане).

Джезказганит найден в Джезказгане в виде колломорфных микроагрегатов в борните, содержащих до 50 % Re и 10—20 % Cu. Изучен слабо.

Домейкит и *альгодонит* установлены в рудах месторождений Верхнее (США), Альгодонес в Чили, рудопроявлений Ирана и Франции как образованные в зоне гипергенеза и ассоциирующиеся с самородной медью и серебром, купритом. Минералы обладают сильным металлическим блеском и стально-серой или серебристо-белой окраской. *Риккардит* — пурпурный теллурид меди — описан из золоторудных месторождений шт. Колорадо (США) и Японии, где замещает теллуриды золота и самородный теллур.

В составе окисленных руд свинцово-цинковых месторождений прежде всего следует отметить гипергенные *галенит* и *сфалерит*, обнаруживаемые в виде колломорфных корочек в ассоциации с церусситом и смитсонитом или прожилков в пирите (Ачисайское месторождение в Казахстане), а также в условиях техногенной зоны окисления — в виде порошокватых налетов на железных предметах, на деревянной крепи. Из зоны окисления Бело-Осиповского ртутного месторождения в Кузнецком Алатау описан гипергенный ртутьсодержащий (до 19 % Hg) практически безжелезистый сфалерит. Иногда отмечается интенсивное замещение халькопирита высокожелезистым гипергенным сфалеритом, устойчивость которого, по мнению Уола, определяет высокая активность цинка в растворах, повышенная щелочность и низкий окислительный потенциал среды.

Другой цинковый сульфид (окисульфид) — *вольцит* — кирпично-красный, с переменным содержанием кислорода (до 10 %), известен в Садоне (Северо-Осетинская АССР) и Яхимове (ЧССР).

Среди сульфидов кадмия в числе гипергенных указываются *гринокит* и *хоулит* — оба в виде желтых налетов на сфалерите и смитсоните. Среди хоулитсодержащих руд — месторождение Алтын-Топкан в Узбекистане. Гринокит чаще представлен рентгеноаморфной разновидностью — *ксантохроитом*.

В этом же типе месторождений иногда отмечаются такие гипергенные сульфиды и сульфосоли серебра, как *акантит* и *штроемейрит*, а также весьма редкие — *аргиродит* и *полибазит*. *Акантит* известен из Яхимова (ЧССР), Фрайберга (ГДР), месторождений Алтая, Урала и Северо-Востока СССР. Для него типичны корочки по серебру, псевдоморфозы по галениту, пластинки и землистые агрегаты («серебряная чернь»). *Штроемейрит* отмечен в горизонте вторичного обогащения месторождений Урала и Алтая, где образуется по сербросодержащим блеклым рудам.

Недавно обнаруженный *петровскаит* (Казахстан) является селеносодержащим (1—2 % Se) гипергенным сульфидом золота, ассоциирующимся с другими гипергенными сульфидами Ag и Cu. Образует тончайшие микропористые пленки на поверхности золотин. Окраска минерала темно-серая до черного, блеск металлический. Характерна высокая хрупкость. Образование петровскаита свиде-

тельствует о важной роли тиосульфидных комплексов Au и Ag в растворах зоны гипергенеза.

Мутманнит (теллурид Ag и Au) в настоящее время надежно описан как гипергенный, образующий каемки замещения калаверита и псевдоморфозы по калавериту в месторождении Бая-де-Ареш (Румыния). Минерал в отраженном свете наиболее сходен с петцитом. Распространен только в горизонте цементационных процессов (низы зоны гипергенеза).

В месторождениях с широко распространенными в составе руд пиритом и пирротинном (в первую очередь это колчеданные месторождения), а также с сульфидами Co и Ni (Норильск, Монче-Тундра в СССР, Сёдбери в Канаде, Камбалда в Австралии и др.) обнаружен в виде образований зоны вторичного обогащения целый ряд гипергенных сульфидов Fe, Co и Ni. Это *марказит* (чаще по пирротину в виде колломорфных образований), *пирит* (иногда параморфозы по марказиту), *мельниковит* (в виде черных сажистых масс), *бравойт* с переменным содержанием Co и Ni, *миллерит* (в форме волосовидных латунно-желтых агрегатов), *виоларит* (обычно по пентландиту) и весьма редкий сульфид Ni и Bi — *гаухекорнит*, образующийся по линнеиту (рудник Фридрих, ФРГ), и содержащий до 6 % Sb и до 5 % Co. Окраска минерала бронзовая, твердость около 6.

В молибден-вольфрамовых и ртутных месторождениях указываются гипергенные *иордизит*, неназванный *трисульфид* MoS_3 , *дрисдаллит*, *тунгстенит*, *киноварь* и *метациннабарит*. Первые три минерала, отмеченные в медно-молибденовых месторождениях (в частности, в Чили), похожи. Выделяются в виде черных колломорфных агрегатов. Иногда пересекают прожилками хризоколлу, замещаются голубоватой охрой (ильземаннитом?). Дрисдаллит — селенид Mo — структурный аналог молибденита, обнаруженный в одном из месторождений Замбии (Африка) в виде зернистых серовато-черных масс в ассоциации с уранинитом. Тунгстенит выделяется как продукт окисления вольфрамитов и сульфидов (пирротин и др.) на восстановительном барьере (углистые сланцы), где образованные при их окислении ионы WO_4^{2-} и SO_4^{2-} восстанавливаются соответственно до W^{4+} и S^{2-} и в дальнейшем образуют сульфид вольфрама. Описанная ситуация характерна для некоторых месторождений Северо-Востока СССР.

Гипергенная киноварь описана из окисленных руд месторождения Теректы в Южном Казахстане, где цементирует зерна смитсонита. Метациннабарит известен в ряде ртутных рудников США (шт. Калифорния) и в отечественных месторождениях (Хайдаркан, Чаувай в Средней Азии) в виде черных налетов по киновари.

1.16. САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Минералы этого класса не играют существенной роли в составе зоны гипергенеза рудных месторождений, что в первую очередь

Таблица 29

Самородные элементы и интерметаллические соединения

Самородные элементы	Интерметаллиды
Медь Cu Золото Au Серебро Ag Платина Pt Ртуть Hg Цинк Zn Свинец Pb Селен Se Теллур Te Мышьяк As Висмут Bi Сера S	Билибинскит $Au_3Cu_2PbTe_2$ Безсмертновит $Au_4Cu(Te, Pb)$ Богдановит $Au_5(Cu, Fe)_3(Te, Pb)_2$ Альтмаркит $HgPb_2$ Конгсбергит Ag_6Hg

связано с ограниченностью проявления в ней тех условий, в которых формируются простые вещества, в частности, восстановительной среды минералообразования. Как известно, основная масса самородных элементов и интерметаллидов приурочена к наиболее глубоким горизонтам зоны гипергенеза, где в большей мере создается благоприятная обстановка для восстановления вещества до элементарного состояния. В ассоциации с самородными элементами и интерметаллидами обычно находятся сульфиды — продукты гипергенного преобразования руд в условиях обменных реакций типа $R_2'S + R''SO_4 \rightarrow R''S + R_2'SO_4$ или сульфатредукционной деятельности бактерий, а также при электрохимическом взаимодействии первичных (гипогенных) сульфидов.

В последние годы благодаря детальному минералогическому изучению ряда золотых месторождений Востока обнаружены гипергенные интерметаллиды, расширившие список минералов рассматриваемого класса (табл. 29) и внесшие существенный вклад в минералогию самородных элементов зоны гипергенеза рудных месторождений.

Среди собственно самородных элементов зоны гипергенеза наиболее распространенными являются металлы изоструктурной группы медь — золото — серебро и сера.

Медь самородная в окисленной зоне месторождений обнаруживается не только в виде неправильных зерен и дендритов, но и в виде кристаллов, известных, например, из Турьинских рудников (Урал). Нередки находки псевдоморфоз меди по халькозину, куприту, антлериту, азуриту, кальциту. На Урале найдена медь в лимоните, явно выделившаяся из медистых (сульфатных) растворов, но основное место ее накопления — низы зоны окисления, места развития гипергенных сульфидов. Медь обнаружена в ряде медных месторождений (Турьинское и Меднорудянское на Урале,

Джезказган и Успенское в Казахстане, Белоусовское и Зырянское на Алтае, Бисби в шт. Аризона и Тинтик в шт. Юта, США).

Серебро в виде тонких пластинок, чешуек, зерен, колломорфных и дендритовидных агрегатов описано из зоны окисления серебряных свинцово-цинковых и колчеданных месторождений (Урал, Казахстан, Кремиковцы в Болгарии, Потоси в Боливии; рудники Чили, Мексики). Характерны псевдоморфозы по галогенидам серебра. Известна находка серебра, содержащего до 10 % Hg и имеющего наиболее крупную элементарную ячейку и наиболее низкое отражение. Ртутное серебро находится в ассоциации с ковеллином, купритом, самородной медью (месторождение Кремиковцы в Болгарии). *Золото* в форме микрозолотин и пленок образуется за счет окисления гипогенных теллуридов и селенидов золота, в результате растворения (водами с Cl, Br, Fe³⁺) гипогенного золота, перехода его в коллоидный раствор и переотложения в массе лимонита и ярозита. Гипергенное золото, как правило, имеет меньше примесей, т. е. является более высокопробным. При формировании зоны гипергенеза золоторудных месторождений отмечается приуроченность золота к ранней сульфат-арсенатной стадии ее развития (ярозит, скородит), которую сменяет стадия хлоридной минерализации.

Платина в зоне гипергенеза проблематична, а *ртуть*, являясь продуктом разложения киновари, известна в Никитовском и Хайдарканском ртутном месторождениях. Редчайшие находки *цинка* и *свинца* относятся к Pb-Zn-Ag- и Cu рудникам Канады и Чили.

Среди «полуметаллов» особенно редок *висмут*. *Селен* описан в месторождении Пакахаке (Боливия), где для него характерны серые войлокоподобные кристаллики и их пучки и где он образуется за счет окисления селенидов. *Теллур* в виде игольчатых оловянно-белых кристалликов с серой чертой, связанных с окислением теллуридов, известен в месторождениях Мексики и Румынии. Не более част в зоне окисления и *мышьяк*, для которого характерны колломорфные светло-серые агрегаты, темнеющие на воздухе.

Сера обнаруживается в составе окисленных руд (в горизонте сыпучек и гипергенных сульфидов в колчеданных месторождениях, таких как Блява на Урале, Майкаин в Казахстане), где образуется при окислении сульфидов или в процессах бактериальной сульфатредукции. Характерны налеты, пленки, полосчатые и почковидные агрегаты, кристаллические корки. Обычно принадлежит к ромбической α -форме.

Интерметаллические соединения в зоне гипергенеза рудных месторождений, очевидно, распространены шире, чем известно в настоящее время. Основная часть этих минералов (см. табл. 29) относится, как это уже указывалось, к находкам последних лет в связи с детальным изучением минералогии окисленных золото-теллуридных руд отдельных месторождений. К ранее известному интерметаллиду серебра и ртути — *конгсбергиту* (месторождение Конгсберг в Норвегии; ассоциация с аннабергитом и

эритрином) теперь добавились интерметаллические соединения Au с Cu, Te и Pb — билибинскит, безсмертновит и богдановит, которые рассматриваются в качестве минералов горизонта вторичного рудного обогащения.

Билибинскит образует каемки из радиально-лучистых агрегатов на самородном золоте. Светло-коричневый с полуметаллическим блеском. Хорошо полируется. В отраженном свете красный, анизотропный. *Безсмертновит* тесно ассоциирует с билибинскитом, с теллуритами Cu, Pb и Fe. Похож на золото. Кристаллы утолщено-удлиненные. В отраженном свете оранжево-желтый, слабо анизотропный. Образует каемки на золотых зернах. *Богдановит* вначале принимался за теллурид Cu — риккардит. Ассоциирует с билибинскитом, гипергенным золотом, теллуритами Fe, Cu, Pb, Ag, с лимонитом. Максимальное содержание Cu и Fe достигает соответственно 15 и 10 %. Макроскопически материал розовато-бурый, с полуметаллическим блеском, синевато-черной побежалостью, без спайности. В отраженном свете несколько похож на билибинскит и риккардит. Двуотражение с сильным цветовым эффектом.

Альтмаркит — интерметаллид Hg и Pb — обнаружен как техногенное образование, покрывающее металлические части механизмов в месторождении Альтмарк (ГДР). Характерны серебристо-серые налеты и корки с твердостью 1,5. Ассоциирует с самородными Pb и Hg.

ГЛАВА 2

ОСНОВНЫЕ ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В МИНЕРАЛОГИИ ОКИСЛЕННЫХ РУД

Материалы по минеральному составу гипергенных продуктов, характерных для поверхностных и близповерхностных частей рудных месторождений, с максимально возможной полнотой помещенные в предыдущей главе, позволяют не только вести изучение минералов, но и решать генетические вопросы, касающиеся рудного гипергенеза. Если минералогические пробы достаточно равномерно размещаются в пространстве рудной залежи, их исследование позволяет решать две важные задачи.

1. Установление зональности распределения гипергенных продуктов и стабильности гипергенеза.

2. Составление минералогических и технологических карт, разрезов и другой необходимой горно-геометрической графики для эффективной отработки месторождения.

Однако решение указанных задач ставит исследователей перед новыми, в том числе важнейшими в экологическом и экономиче-

ском отношении, научными и техническими проблемами. К примеру, возникает необходимость промышленной оценки месторождения на глубину и прогнозирования техногенных преобразований нарушенных взрывами различных типов руд в массиве, а также добытой товарной руды. Пока далеко не всегда учитывается необходимость такого рода прогнозов, но, как показано работами последних лет, интенсивность техногенных процессов окисления руд, как правило, на порядок и более превосходит соответствующие «чисто природные» явления, характерные для зоны гипергенеза рудных месторождений.

Тщательное изучение минерального состава как естественной зоны гипергенеза, так и техногенных продуктов окисления руды должно дополняться исследованием целого ряда генетических факторов зоны гипергенеза, к важнейшим из которых следует отнести минеральный состав первичной руды, ее текстурно-структурные особенности, определяющие характер контактов рудных минералов и их электрохимические взаимодействия, а также гидрорхимические условия зоны гипергенеза и режим подземных вод в пространстве месторождения и вмещающих пород. Во многих случаях первостепенное значение имеют микробиологический (бактериальный) фактор, вносящий специфику в направление и кинетику гипергенных преобразований минералов, и климатические условия развития зоны гипергенеза, в частности определяющие формирование в ней криогенных образований. При расшифровке воздействия генетических факторов неопределимую помощь оказывают типоморфные признаки гипергенных минералов.

Имея целью привести справочный материал, полезный для рассмотрения генетических проблем рудного гипергенеза, авторы в настоящей главе попытались суммировать и проанализировать накопленные материалы и преимущественно новые генетические данные. По возможности они систематизированы в такой форме, чтобы сохранился справочный характер руководства.

Несколько особняком в гл. 2 стоит раздел, в котором освещаются некоторые аспекты классификации гипергенных минералов. С первого взгляда эти вопросы не имеют прямого отношения к генетическим проблемам. Однако детальный анализ методологии минералогических классификаций позволяет утверждать, что без учета геолого-генетических моментов удовлетворительные классификации минералов построены быть не могут, ибо минеральный вид как основа классификаций характеризуется естественными генетическими границами.

2.1. ПРОЦЕССЫ ДЕСТРУКЦИИ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

В табл. 30 приводятся представляющиеся наиболее вероятными реакции, отражающие процессы окисления семнадцати важнейших рудных минералов. Если бы была поставлена задача сделать сводку опубликованных в литературе данных по этому вопросу, то список минералов в таблице мог быть увеличен примерно вдвое

Вероятные реакции окисления минералов в сернокислых растворах

Минерал, снижение ЭП с увеличением pH в условиях проведенных экспериментов	pH раст	
	<5	>5
Арсенопирит FeAsS 0,52→0,40 (p-тип) 0,42→0,30 (n-тип) [43]	(p-тип) $4\text{FeAsS} + 6,5\text{H}_2\text{O} + 12,75\text{O}_2 \rightarrow 8\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 4\bar{e}$ (n-тип) $2\text{FeAsS} + 5\text{H}_2\text{O} + 4,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \times \text{HAsO}_2 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HSO}_4^- + 5\text{H}^+ + 6\bar{e}$	
Висмутин Bi ₂ S ₃ 0,40→0,28	$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{BiO}^+ + \text{HSO}_4^- + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}^+ + 4\bar{e}$	
Галенит PbS 0,32→0,28	$\text{PbS} + 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,75\text{O}_2 \rightarrow [\text{PbHSO}_4]^+ + \bar{e}$	
Кобальтин CoAsS 0,60→0,45 (p-тип)	$\text{CoAsS} + 4,5\text{H}_2\text{O} + 1,75\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}^+ + 6\bar{e}$	
Лёллингит FeAs ₂ 0,47→0,20 [43]	$\text{FeAs}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{HAsO}_2 + 6\text{H}^+ + 8\bar{e}$	
Марказит FeS ₂ 0,55→0,42	$2\text{FeS}_2 + 1,5\text{H}_2\text{O} + 7,25\text{O}_2 \rightarrow [\text{FeHSO}_4]^{2+} + [\text{FeSO}_4]^+ + 2\text{HSO}_4^- + \bar{e}$	
Никелин NiAs 0,41→0,08 [43]	$\text{NiAs} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{AsO}_3^{7-} + 10\text{H}^+ + 5\bar{e}$	
Пентландит Ni ₄ Fe ₅ S ₈ 0,38→0,20 [43]	$\text{Ni}_4\text{Fe}_5\text{S}_8 + 5\text{H}_2\text{O} + 11,5\text{O}_2 \rightarrow 5\text{Fe}^{2+} + 4\text{Ni}^{2+} + 4\text{HSO}_3^- + 4\text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+ + 12\bar{e}$	
Пирит FeS ₂ 0,60→0,45 (p-тип) 0,42→0,32 (n-тип) [45]	$\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	
Пирротин * Fe _{1-x} S 0,49→0,37	$2\text{FeS} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow [\text{FeHSO}_4]^+ + [\text{FeHSO}_4]^{2+} + 2\text{H}^+ + 5\bar{e}$	

вора	Типичные ранние гипергенные минералы	
	<5	>5
$\text{FeAsS} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+ + \bar{e}$		Скородит, симплезит (при отводе кислых продуктов реакции)
$2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 6,5\text{H}_2\text{O} + 11\text{O}_2 \rightarrow 0,5\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{BiO}^+ + 6\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 5\bar{e}$		Бисмит, бисмутит, сендеровит и их смеси
$4\text{PbS} + 6\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2 \rightarrow [\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\bar{e}$		Англезит, линарит, биверит
$\text{CoAsS} + 2,5\text{H}_2\text{O} + 3,25\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}^+ + 3\bar{e}$		Эритрин, смольяниновит, Сокальцит, розелит
$\text{FeAs}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \bar{e}$		Лазаренкоит, арсенолит, ховахсит
$\text{FeS}_2 + 2,5\text{H}_2\text{O} + 2,75\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}^+ + 4\bar{e}$		Мелантерит, гидроксиды железа
$2\text{NiAs} + \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ni}^{2+} + 2\text{HAsO}_2 + 4\bar{e}$		Аннабергит, арсенолит с реликтами никелина («сажистый никелин»)
$\text{Ni}_4\text{Fe}_5\text{S}_8 + \text{H}_2\text{O} + 15,5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Ni}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 8\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 9\bar{e}$		Ретгерсит, моренозит, никельгексагидрит, никельбуссенготит
$\text{FeS}_2 + 2,5\text{H}_2\text{O} + 2,75\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}^+ + 4\bar{e}$		Ярозит, гидроксиды железа
$2\text{FeS} + 2,5\text{H}_2\text{O} + 2,75\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}^+ + 7\bar{e}$		Мелантерит, марказит, гидроксиды железа

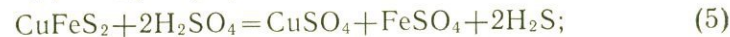
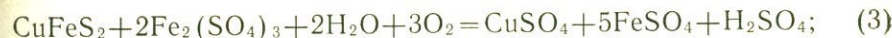
Продолжение табл. 30

Минерал, снижение ЭП с увеличением pH в условиях проведенных экспериментов	pH раст	
	<5	
Саффорит CoAs ₂ 0,57→0,25 [43]	CoAs ₂ +4H ₂ O→Co ²⁺ +2HAsO ₂ +6H ⁺ +8ē	
	<4	
Раммельсбергит NiAs ₂ 0,45→0,10 [43]	NiAs ₂ +8H ₂ O→Ni ²⁺ +2AsO ₄ ⁵⁻ +16H ⁺ +8ē	
Сфалерит ZnS 0,38→0,30	5ZnS+2,5H ₂ O+8,75O ₂ →Zn ²⁺ +4[ZnHSO ₄] ⁺ + +HSO ₄ ⁻ +H ⁺ +6ē	
Тетраэдрит Cu ₃ SbS ₃ 0,50→0,40	Cu ₂ S+1,5H ₂ O→0,5CuS+1,5Cu ⁺ +0,15S ₂ O ₃ ²⁻ + +6H ⁺ +30ē	
Халькозин Cu ₂ S 0,25→0,07	Cu ₂ S+1,1H ₂ O→0,5CuS+1,5Cu ⁺ +0,15S ₂ O ₃ ²⁻ + +0,2HSO ₄ ⁻ +2H ⁺ +3ē	
Халькопирит CuFeS ₂ 0,42→0,35 (л-тип)	CuFeS ₂ +1,5H ₂ O+3,75O ₂ →[CuHSO ₄] ⁺ + [FeHSO ₄] ⁺ + +H ⁺ +3ē	
	<5	
Шмальтин CoAs ₂₋₃ 0,51→0,10	CoAs ₂₋₃ + (4-6)H ₂ O→Co ²⁺ + (2-3)HAsO ₂ +nH ⁺ +kē	

* В оценочных расчетах x принимался равным 0.

вора		Типичные ранние гипергенные минералы
>5		
CoAs ₂ +3H ₂ O+2,5O ₂ →Co ²⁺ +H ₂ AsO ₄ ⁻ +H ₃ AsO ₄ ⁺ + +H ⁺ +2ē		Эритрин, ховахсит
4-8	>8	
NiAs ₂ +1,5H ₂ O+2,25O ₂ → →Ni ²⁺ +HAsO ₂ + +H ₂ AsO ₄ ⁻ +ē	2NiAs ₂ +8H ₂ O+4O ₂ → →2Ni ²⁺ +H ₂ AsO ₄ ⁻ + +3H ₃ AsO ₄ +5H ⁺ +8ē	Аннабергит, арсенолит, «са- жистые продукты»
ZnS+0,5H ₂ O+1,75O ₂ → →[ZnHSO ₄] ⁺ +ē	ZnS+2,5H ₂ O+1,25O ₂ → →[ZnOH] ⁺ +H ₂ SO ₄ + +2H ⁺ +3ē	Госларит, ганингит, бианкит
Cu ₃ SbS ₃ +6O ₂ →3Cu ²⁺ + +3SO ₄ ²⁻ +Sb ⁵⁺ +5ē	2Cu ₃ SbS ₃ +5H ₂ O+ +11,5O ₂ →6Cu ²⁺ + +2Sb ⁵⁺ +6SO ₄ ²⁻ + +10H ⁺ +20ē	Брошантит, халькантит, сер- вантит, биндгеймит
Cu ₂ S+0,5H ₂ O+1,75O ₂ → →2Cu ²⁺ +HSO ₄ ⁻ +3ē	Cu ₂ S+H ₂ O+1,5O ₂ → →2Cu ²⁺ +SO ₄ ²⁻ +2H ⁺ + +4ē	Самородная медь, куприт, ковеллин
CuFeS ₂ +4O ₂ →Cu ²⁺ + +[FeSO ₄] ⁺ +SO ₄ ²⁻ +ē	CuFeS ₂ +1,5H ₂ O+ +3,25O ₂ →Cu ²⁺ +Fe ³⁺ + +SO ₄ ²⁻ +H ₂ SO ₄ +H ⁺ + +4ē	Халькантит, брошантит, ме- лантерит, гидроксиды желе- за
	>5	
2CoAs ₂₋₃ + (6-9)H ₂ O+ (5-7,5)O ₂ →2Co ²⁺ + + (4-6)H ₃ AsO ₄ +4ē		Арсенолит, эритрин

[34, 38, 40 и др.]. Однако подавляющее большинство реакций окисления, известных из литературы, составлено достаточно произвольно, без опоры на количественные экспериментальные данные и без учета современного состояния важнейших разделов физической химии неорганических систем: равновесий в водных растворах и кинетики реакций, происходящих в них. Вследствие этого часто приводится несколько производных реакций, описывающих окисление одного и того же сульфида. Так, окисление халькопирита описывалось семью возможными уравнениями [34]:



Ни одно из приведенных уравнений, кроме (6) и (7), приписываемых подзоне вторичного обогащения руд, не конкретизировано в отношении условий окисления халькопирита.

Известна попытка количественно оценить реальность уравнений (1)–(7) определением изменения изобарного потенциала. Теоретический расчет показал, что уравнения (1)–(7), имея соответственные значения ΔZ^0_R (округленно), равные 1357, 720, 909, 184, 42, 306 и 130 кДж/моль, могут самопроизвольно протекать в условиях зоны гипергенеза. При этом реакции (1) и (3), характеризующиеся максимальным изменением изобарного потенциала, являются наиболее вероятными. Однако следует подчеркнуть, что высокое значение величины ΔZ^0_R какой-либо реакции служит хоть и веским, но недостаточным доводом в пользу реального характера этой реакции, поскольку скорость протекания даже выгодного в термодинамическом отношении процесса может быть настолько небольшой, что его реальное значение сведется к нулю. Современное учение о равновесиях формулирует следующее положение: реакция не пойдет, даже если она термодинамически возможна, когда нет маршрута с низкой энергией активации. Такое состояние системы называют инертным [4, 21, 36].

Допуская все же возможность окисления халькопирита по термодинамически наиболее выгодным уравнениям (1) и (3), необходимо подчеркнуть, что современные данные о состоянии меди и железа в водных растворах, определенно указывающие на первостепенное значение аква- и сульфатных комплексов этих элементов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{FeSO}_4]^+$, видимо, не позволяют считать адекватными не только (1) и (3), но и все прочие приведенные выше уравнения реакций окисления [4, 8].

В связи с этим авторы настоящей работы сочли возможным поместить в табл. 30 лишь те 17 рудных минералов, для которых они располагали надежными экспериментальными данными и минералогическими материалами, содержащимися в литературе и полученными лично в ходе полевых наблюдений и лабораторных исследований.

Методика вывода приведенных в табл. 30 уравнений окисления рудных минералов [43] основывается на использовании комплекса данных, в число которых входят:

- 1) полевые наблюдения над гипергенными процессами и детальные исследования соответствующих гипергенных минералов;
- 2) экспериментальное изучение окисления рудных минералов при различном режиме взаимодействия их с водой и воздухом, со строгим количественным контролем миграции конstituентов [43];
- 3) диаграммы состояния химических элементов в водных растворах [47];
- 4) экспериментальное изучение зависимости электродного потенциала (ЭП) окисляющегося рудного минерала от рН натрий-сернокислого электролита;

5) современные данные о комплексообразовании в водных растворах, основанные на так называемом принципе жестких и мягких кислот и оснований*.

Именно по сформулированной выше комплексной методике были выведены, в частности для халькопирита, возможные уравнения окисления этого сульфида, характерные для трех выделенных интервалов изменения кислотности — щелочности среды (см. табл. 30). Неясность формы аквакомплексов Cu^{2+} и Fe^{2+} (тетрали гексаформа?) не позволила привести их в правой части уравнений, что не означает в данном случае отсутствия комплексообразования. В то же время принцип жестких и мягких кислот и оснований вместе с имеющейся их конкретной классификацией требует постоянно иметь в виду высокую вероятность комплексообразования при реакции в растворе жесткой кислоты Fe^{3+} с жесткими основаниями H_2O , OH^- и SO_4^{2-} . Комплекс $[\text{FeSO}_4]^+$ уже при $\text{pH}=3$ связывает около 70 % железа в сульфатном растворе [26], и, видимо, характерен для природных вод.

Возможность представления окисления халькопирита уравнением (для $\text{pH}=4-8$) $\text{CuFeS}_2 + 4\text{O}_2 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + [\text{FeSO}_4]^+ + e^-$ подтверждается расчетом изменения изобарного потенциала с использованием величины ΔZ^0 комплекса $[\text{FeSO}_4]^+$, округленно равной 787 кДж/моль [24].

Высокая вероятность и большое минералогическое значение формирования в процессе окисления рудных минералов комплексных ионов гипергенных растворов подтверждается рядом фактов, полученных при изучении минерального состава зоны окисления рудных месторождений. Так, в зоне гипергенеза медно-колчеданных руд обычна ассоциация халькантита с ромбоклазом (Серро-де-Паско, Перу и др.). Понятно, что при наличии умеренно кислых растворов, где среди сульфатных анионов преобладает HSO_4^- [47], а жесткая кислота Fe^{3+} связана с жестким основанием SO_4^{2-} в комплекс $[\text{FeSO}_4]^+$, самым естественным образом может формироваться ромбоклаз: $[\text{FeSO}_4]^+ + \text{HSO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Показательно, что в составе ромбоклаза из месторождения Ссомольнок (ЧССР) содержится 0,03 % CuO . Эта примесь хотя и невелика, но определенно свидетельствует об отложении сульфата из «халькантитовых» растворов.

Выше приведен лишь один минералогический факт и обсуждается для примера только система реакций окисления халькопи-

* Кислотой в этой концепции считается любой акцептор электронов (кислота Льюиса), основанием — любой донор электронов (основание Льюиса), а взаимодействие кислот и оснований рассматривается как процесс обобществления по крайней мере одной пары электронов. Принцип жестких и мягких кислот и оснований сформулирован следующим образом: жесткие кислоты предпочтительно реагируют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты предпочтительно взаимодействуют с мягкими основаниями [36]. Отсюда вытекает повышенная вероятность комплексообразования в водном растворе при взаимодействии жестких кислот Co^{3+} (но не Co^{2+}), Fe^{3+} (но не Fe^{2+}), VO_2^{2+} , MoO_3^{3+} и других с жесткими основаниями H_2O , OH^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl и др.

Таблица 31

«Ряды напряжения» рудных минералов для сернокислого раствора

рН=2—3		рН=5—6	
Минерал	ЭП, В	Минерал	ЭП, В
Пирит <i>p</i> -типа	0,58	Кобальтин <i>p</i> -типа	0,50
Марказит	0,55	Марказит	0,48
Сафлорит	0,55	Пирит <i>p</i> -типа	0,45
Кобальтин <i>p</i> -типа	0,55	Арсенопирит <i>p</i> -типа	0,45
Арсенопирит <i>p</i> -типа	0,50	Пираргирит	0,43
Шмальтин	0,50	Пирротин (гекс.)	0,42
Леллингит	0,45	Тетраэдрит	0,42
Тетраэдрит	0,45	Стефанит	0,40
Пирротин (гекс.)	0,45	Халькопирит	0,38
Арсенопирит <i>n</i> -типа	0,42	Молибденит	0,35
Пентландит	0,42	Полибазит	0,34
Раммельсбергит	0,42	Пирит <i>n</i> -типа	0,32
Пираргирит	0,41	Сфалерит	0,32
Пирит <i>n</i> -типа	0,40	Пирротин (мон.)	0,30
Висмутин	0,40	Арсенопирит <i>n</i> -типа	0,30
Пирротин (мон.)	0,40	Висмутин	0,30
Никелин	0,40	Сафлорит	0,30
Халькопирит	0,40	Серебро	0,30
Стефанит	0,39	Фрейбергит	0,29
Молибденит	0,38	Пентландит	0,28
Фрейбергит	0,37	Галенит	0,25
Сфалерит	0,35	Халькозин	0,25
Серебро	0,34	Леллингит	0,22
Полибазит	0,34	Шмальтин	0,10
Галенит	0,30	Раммельсбергит	0,10
Халькозин	0,25	Никелин	0,10

рита. Можно было бы также обратить внимание на детальную разработку В. Ф. Барабановым и другими исследователями поведения вольфрама в водных растворах (особенно комплексобразования) и соответствующие генетические выводы, весьма существенные для понимания процессов формирования зоны окисления вольфрамовых месторождений. Вообще же количество минералогических и экспериментальных данных, обосновывающих принятую в настоящем справочном пособии комплексную методику составления уравнений окисления минералов, легко увеличить, что, однако, не являлось задачей авторов.

Проведенные авторами исследования изменения зависимости ЭП сульфидов, арсенидов и сульфоарсенидов от кислотности — щелочности сернокислого раствора позволили получить большой фактический материал, обобщением которого явились «ряды напряжения» важнейших рудных минералов. В табл. 31 эти ряды показаны для двух состояний сернокислого раствора, характеризующихся интервалами рН 2—3 и 5—6. Преимущество составленных рядов перед уже известными (В. Готшалка и Х. Бюглера,

Р. Уэллса, Т. Нишихары и др.) заключается прежде всего в том, что они получены для всех минералов в одних и тех же условиях эксперимента в растворах, близких к природным, характерным для формирования зон гипергенеза и деструктирования рудных минералов. Выбор величин рН растворов обусловлен наблюдениями на ряде месторождений (Комсомольский оловорудный район, Устарасайское месторождение, Ховуаксинское, Ак-Джилга и др.) обстановок, в которых совершаются процессы выветривания рудных минералов (кислые и умеренно кислые среды). В «рядах напряжения» минералы ранжированы по величине ЭП, т. е. по величине скачка потенциала на границе минерал—раствор (электродит). Значение ЭП, являющееся определенной мерой вероятности выхода электрона из структуры минерала, как известно (см. табл. 31), зависит в первую очередь от их конституционных (кристаллохимических) особенностей (примеси, дефекты, полупроводимость, тип связей и др.). Так, минерал с дырочной проводимостью (*p*-тип) имеет более высокий электродный потенциал по сравнению с этим же минералом, характеризующимся электронной проводимостью (*n*-тип). Приведенные в табл. 31 данные также свидетельствуют о большом значении для окисления сульфидов состояния раствора. Так, при смене кислого раствора на умеренно кислый или близкий нейтральный (рН 5—6) свое положение в «ряду напряжения» ощутили повысили кобальтин, халькопирит, молибденит, сфалерит. Наоборот, сафлорит, леллингит, шмальтин, никелин и раммельсбергит — арсениды Fe, Co и Ni — в этих условиях оказались практически замыкающими ряд, т. е. более легко подверженными разрушению.

Экспериментально показано [43], что механизм взаимодействия рудных минералов-полупроводников (сульфиды, арсениды, сульфоарсениды), контактирующих друг с другом в гипергенных растворах (электродитах), имеет электрохимическую природу. Токи, возникающие между минералами-проводниками [5], служат одной из активнейших сил развития зоны гипергенеза; при циркулировании таких токов при прочих равных условиях более высокопотенциальный минерал имеет повышенную вероятность сохраниться в неизменном виде, в то время как относительно низкопотенциальный партнер в общем случае подвергается более интенсивному разрушению по сравнению с окислением его в изолированных зернах. Такая в принципе простая схема в природных условиях существенно усложняется параллельно протекающими химическими процессами, а также за счет многократного контактирования рудных минералов (тройное и более) и их сложного внутреннего строения (зональность и пр.).

Но анодно-катодное положение минерала в электрохимической цепи с помощью «рядов напряжения» можно оценить лишь приближенно. Для получения более реальной картины необходимы замеры ЭП контактирующих минералов, погруженных в раствор данного вида. Авторы настоящей работы осуществили несколько серий подобных экспериментов, моделирующих процесс окисления

Таблица 32

Величины ЭП (В) некоторых сульфидов Устарасайского месторождения, контактирующих друг с другом в сернокислом растворе с рН 6—8

Рассматриваемый сульфид и его ЭП вне контакта	Присоединяемый сульфид			
	Висмутин	Арсенопирит	Пирротин (мон.)	Марказит
Висмутин, 0,25		0,33	0,21	0,35
Арсенопирит, 0,28	0,32		0,28	0,42
Пирротин (мон.), 0,28	0,10	0,29		0,36
Марказит, 0,53	0,48	0,51	0,55	

Таблица 33

Величины ЭП арсенидов Ховуаксинского месторождения, контактирующих друг с другом в воде с рН 5—6

Рассматриваемый арсенид и его ЭП вне контакта, В	Присоединяемый арсенид			
	Саффлорит	Леллингит	Шмальтин-хлоантит	Никелин
Саффлорит 0,28		0,22	0,27	0,22
Леллингит 0,19	0,22		0,18	0,17
Шмальтин-хлоантит 0,10	0,09	0,09		0,09
Никелин 0,07	0,08	0,08	0,09	

массивных руд различного типа, в которых минералы тесно контактируют друг с другом. Результаты двух подобных исследований представлены в таблицах 32 и 33.

Экспериментальный материал табл. 32 иллюстрирует «работу» контактирующих друг с другом главнейших рудных минералов висмутитового Устарасайского месторождения. Наиболее активными гальваническими парами в данном случае являются марказит-висмутитовая, марказит-пирротитовая, марказит-арсенопиритовая (с марказитом на катоде) и висмутит-пирротитовая (с катодным положением висмутита). С их работой связано гипергенное минералообразование и устойчивость висмутита (сульфидного висмута) в составе гипергенных продуктов месторождения.

Аналогичные вопросы рассмотрены в отношении зоны гипергенеза арсенидного кобальт-никелевого месторождения Хову-Аксы. Приведенные в табл. 33 данные свидетельствуют о достаточно хорошем соответствии электрохимических характеристик контактных пар арсенидов гипергенному преобразованию последних [43].

Не следует, однако, полагать, что отмеченное соответствие результатов экспериментов, отраженных в табл. 32 и 33, минералогическим данным является полным и прямым соответствием между разностью электродных потенциалов контактирующих рудных минералов и интенсивностью, а тем более скоростью развития

соответствующих гипергенных процессов. Следует постоянно иметь в виду уже отмеченное обстоятельство, а именно: разность потенциалов, свойственная природным гальваническим парам минералов, служит важным, но далеко не единственным фактором, определяющим пути гипергенной эволюции рассматриваемых рудных систем. Другие факторы, сопряженные с влиянием разности потенциалов или хотя бы действующие параллельно, могут вносить ощутимые коррективы в интерпретации и прогнозы, основанные исключительно на величинах электродных потенциалов рудных минералов.

В указанном контексте показателен специально проанализированный пример, имеющий соответствующее методическое значение; окисление шмальтина, образующего гальваническую пару с пиритом. Приведенные в табл. 31 данные позволяют предполагать, что шмальтин в ассоциации с пиритом будет окисляться значительно быстрее, чем в мономинеральном виде. Однако выполненные эксперименты показали противоположный результат. Присутствие пирита замедляет процесс окисления шмальтина приблизительно в три раза. Причина, как выяснилось, заключалась в том, что первой стадией окисления шмальтина является процесс его арсенолитизации. В результате замкнутая гальваническая пара пирит—шмальтин на ранней стадии окисления приводит к усиленному образованию непроводящего арсенолитового чехла вокруг зерен арсенида и тем самым автоматически размыкается. Очевидно, что если в каком-либо месте защитная арсенолитовая оболочка шмальтина разрушается, то вновь возникающая замкнутая пара пирит—шмальтин приведет к быстрому ее восстановлению. Рассмотренный пример достаточно определенно подтверждает необходимость комплексного подхода к интерпретации гипергенных процессов или, что еще более ответственно, к прогнозированию развития техногенеза, непосредственно связанного с освоением рудных месторождений.

2.2. ПОВЕДЕНИЕ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВИЯ БАКТЕРИАЛЬНОГО ФАКТОРА

По пространственному положению в земной коре гипергенная зона рудных месторождений относится к биосфере — особой оболочке Земли, характеризующейся процессами жизни. Как известно, биосфера представлена различными биокосными системами, т. е. такими комплексами, в которых проявлено единство косной (неживой — руды, породы) и живой (микроорганизмы) материи. Примерами биокосных систем служат почвы, коры выветривания пород, гидросфера, зоны гипергенеза рудных месторождений [27, 44].

Микроорганизмы, в первую очередь бактерии, существуют за счет глубокого преобразования с их участием органической и неорганической материи земной коры. На рудных месторождениях жизнеобеспечение бактерий, распространенных в растворах, а так-

же в микропорах и микротрещинах рудной массы, осуществляется в условиях стимулированного ими выветривания прежде всего рудных минералов (сульфидов, сульфоарсенидов, арсенидов). Высокая скорость размножения бактерий (60—70 делений в сутки), интенсивный энергетический и конструктивный метаболизм, т. е. накопление энергии и биомассы, при большой концентрации живых клеток в рудах и водах превращает жизнедеятельность этих микроорганизмов в фактор интенсивного гипергенного изменения месторождений, в фактор формирования на них зоны гипергенеза.

В настоящее время имеется сравнительно мало данных по бактериальному обследованию рудных месторождений. То, что сделано в этом направлении, носит не систематический характер и чаще всего не сопровождается параллельным исследованием состояния косной среды, содержащей живое вещество. Пока нет ни одного примера получения на месторождениях бактериальных данных, относящихся к типам руд, к минеральным ассоциациям, к горизонтам гидрохимического профиля зоны гипергенеза, данных, отвечающих сезонным климатическим переменам. Совершенно нет подобных сведений для рудно-формационных типов месторождений, размещенных в близких геологических и климатических обстановках, что должно характеризовать отдельные рудные регионы страны (Казахстан, Средняя Азия, Северный Кавказ, Забайкалье и т. д.). Подобные обследования могут быть выполнены квалифицированно лишь при совместной работе минералогов и микробиологов. Только на такой основе могут научно и практически решаться различные экологические проблемы, а также возможно выделение в биокосных системах зоны гипергенеза рудных месторождений некоторых подсистем, в которых тонкая специфика месторождений (например, тип оруденения) будет характеризоваться связанным с ней живым веществом — семействами и родами микроорганизмов.

Более или менее цельную картину распространенности в рудных месторождениях бактерий удалось получить, проанализировав разрозненные литературные сведения, касающиеся тионовой бактерии *Thiobacillus ferrooxidans*, которая является наиболее характерной для сульфидных месторождений и используется в практике бактериального выщелачивания металлов из руд. Эти данные сконцентрированы в табл. 34, где материал систематизирован с учетом типов месторождений. Как видно, наиболее низкие концентрации живых клеток данного микроорганизма приходятся на месторождения, которые имеют или близонейтральные гипергенные растворы (например, Садонская группа с карбонатными вмещающими породами, нейтрализующими кислоты), или низкотемпературные условия гипергенеза (Кольская группа). Роль минералого-генетического типа месторождения в данном случае пока остается не вполне ясной.

В табл. 35 приведен перечень и дана краткая характеристика главнейших тионовых (связанных с сульфидными рудами) бактерий, установленных в рудных месторождениях. Отмечена их выяв-

Таблица 34

Распространенность бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* в рудах некоторых типов месторождений [44]

Месторождение	t °C	pH растворов	Eh, В	Концентрация клеток на 1 г руды
Медно-колчеданные месторождения				
Дегтярское (Средний Урал)	10—21	2,2—3	0,50—0,89	10^5 — 10^8
Блява (Южный Урал)	10—12	0,7—1,7	0,54—0,78	10^6
Кафанское (АрмССР)	15—17	2—2,5	0,75—0,77	10^5
Колчеданно-полиметаллические месторождения				
Квемо-Болнисское (ГрузССР)	—	3,2—4,5	0,48—0,62	10^4 — 10^7
Маднеули (ГрузССР)	—	2,5—3,7	0,52—0,72	10^7
Николаевское (КазССР)	—	2,5—5	—	10^2 — 10^5
Полиметаллические месторождения				
Садонская группа	—	—	—	—
Садон	—	6—7	—	0— 10
Худес	—	2—4	—	10^2 — 10^4
Уруп	—	3,8	—	0— 10^3
Медно-вкрапленные месторождения				
Коунрад (Центральный Казахстан)	—	3—4	—	10^4
Медно-никелевые месторождения				
Кольская группа	—	—	—	—
Каула	2—4	7—8	—	0— 10^2
Ниттис-Кумужья	2—4	6—8	0,2—0,4	0— 10^3
Нюд	2—4	2,4—2,8	—	10^3 — 10^4
Норильская группа	—	—	—	—
Талнах	10—12	6—9	0,2—0,4	10 — 10^2
Пиритизированные породы (кора выветривания)				
Черемшанское и Липовское (Урал)	10—15	3—4	0,58	10^5
Сев. Кавказ	—	4	0,68	10^4

Таблица 35

Характеристика главнейших бактерий, распространенных на рудных месторождениях

Бактерия	Форма и размер, мкм	Интервал pH культурального раствора	Окисляемый или восстанавливаемый субстрат	Тип месторождения
Бактерия, окисляющая субстрат				
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Палочка с одним жгутиком 0,4×(1—1,5)	1—5	Сера, S ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ ²⁻ , Fe ²⁺	Серные и сульфидные руды
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	Палочка со спиралевидным жгутиком (0,5—0,8)×1	1—5	Сера, SO ₃ ²⁻	Преимущественно серные
<i>Thiobacillus thioparus</i>	Палочка с закругленными концами и с полярным жгутиком Длина до 1,5	3—10	Сера, H ₂ S	То же
<i>Thiobacillus neapolitanus</i>	Палочка с одним жгутиком 0,5×1	3—7	Сера, H ₂ S, S ₂ ²⁻ , Fe ²⁺	Преимущественно пиритизированные угольные
<i>Thiobacillus „у“</i>	Палочка с одним жгутиком 0,5×1	5—9	Сера, S ²⁻	Галенит-антимонитовые и висмутиновые руды
<i>Thiobacillus organoparus</i>	Палочка с закругленными концами с 1—2 субтерминальными жгутиками (0,5—0,8)×(1—1,5)	2—5	Органические вещества	Серные руды
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Спиральная палочка 0,5×3,5	1—4	Fe ²⁺ , S ²⁻ , S ₂ ²⁻	Сульфидное (пиритовое) оруденение
<i>Stibiobacter senarmontii</i>	Палочка с субтерминальным жгутиком 0,5×(0,5—1,8)	5—8	Sb ³⁺	Антимонитовые руды
Бактерии, восстанавливающие субстрат				
Сульфатредуцирующие бактерии	Вибрионы и палочки	5—10	S ⁶⁺ , органические вещества	Серные и сульфидные руды

ленная специфичность, т. е. связь с определенным типом оруденения — преимущественно с серными месторождениями (*Thiobacillus thiooxidans*, *Th. thioparus*), с антимонитовым оруденением (*Stibio-bacter*, *Thiobacillus «у»*), с усиленной пиритизацией углей и других типов полезных ископаемых и горных пород (*Th. neapolitanus*, *Leptospirillum*) и т. д. Универсально распространенной в различных типах месторождений остается *Th. ferrooxidans*. Отдельно выделены сульфатредуцирующие бактерии, которые, в отличие от рассмотренных окисляющих микроорганизмов, осуществляют восстановительную функцию.

Культура *Thiobacillus ferrooxidans* достаточно хорошо изучена в отношении природного жизнеобеспечения, физиологии и характера взаимодействия с рудными минералами. Эта культура широко использована в различных экспериментальных работах. На ее примере наиболее удобно рассматривать роль бактериального фактора в формировании окисленных руд, а также общие вопросы, связанные с ролью живого вещества в гипергенных процессах иного типа, например в коре выветривания горных пород.

Бактериальная культура *Th. ferrooxidans*, по данным обследования сульфидных месторождений различных типов микробиологами, обитает в сернокислых ($\text{pH} < 3$) растворах, просачивающихся через рудное тело по трещинам, порам и капиллярным каналам. Обычная концентрация бактерий составляет 10^5 — 10^8 клеток в 1 г руды или в 1 мл раствора. Выше указывалось на большую скорость их размножения, осуществляемого делением клеток.

Главный процесс, в котором активно участвуют бактерии *Thiobacillus ferrooxidans*, — процесс окисления сульфидов, по скорости во много раз превосходящий абиогенное (химическое) окисление. Для живого вещества в его осуществлении заключено жизнеобеспечение, ибо биохимические процессы в бактериальной клетке протекают с участием электронов, продуцируемых окислительными реакциями на неорганическом субстрате. Бактериальная клетка, стимулируя окисление минерала, выступает в роли окислителя, а с позиции электрохимической (коррозионной) модели природного окисления проводящих рудных минералов (сульфидов), погруженных в раствор (электролит), — в роли своеобразного «живого катода». Природные растворы, содержащие *Thiobacillus ferrooxidans*, обычно характеризуются высоким окислительным потенциалом (0,6—0,65 В), способны окислять различные по устойчивости сульфиды. Активно участвуя в электрохимическом механизме окисления минералов, бактериальный фактор является неотъемлемой деталью коррозионной модели формирования зоны гипергенеза рудных месторождений [43].

Бактериальное окисление рудных минералов отличается от химического не только более высокой интенсивностью, но и характером формирующегося при этом раствора, из которого в дальнейшем могут кристаллизоваться гипергенные минералы. Прежде всего это относится к валентному состоянию элементов, обладающих в случае биогенного окисления минералов в растворе преиму-

щественно высшей зарядностью. К примеру, при биогенном окислении железистых сульфидов (пирит и др.) железо в растворе с $pH < 3$, вопреки диаграмме состояния, концентрируется в форме трехвалентных катионов.

Следует также отметить особенность бактериального окисления сульфидов, относящуюся к степени концентрации (степени разбавленности) и состоянию элементов в формирующемся растворе. Протекая в порах и микротрещинах минерала, к тому же с высокой скоростью, этот процесс обеспечивает малое разбавление растворов, сохранение их относительно высокой концентрации и специфического состояния элементов. В этом случае среди образующихся в растворе комплексных ионов на первое место выходят катионы типа $[CuHSO_4]^+$ и $[FeHSO_4]^{2+}$, которые, гидролизуясь, создают основу для кристаллизации гипергенных минералов из группы основных сульфатов.

Примером могут служить реакции образования батлерита $[FeHSO_4]^{2+} + 3H_2O \rightarrow FeSO_4(OH)2H_2O + 2H^+$, ярозита $3[FeHSO_4]^{2+} + 3K^+ + 6H_2O \rightarrow KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + K_2SO_4 + 9H^+$ и других минералов, образующих обычно как полные, так и частичные псевдоморфозы по халькозину и пириту. Химическое (абиогенное) окисление сульфидов, протекая несравненно медленнее и, следовательно, с меньшей вероятностью сохранения высокой концентрации раствора, практически не может привести к указанным результатам.

Многие стороны проблемы, связанной с процессом окисления минералов, раскрываются полнее, если рассматриваются в условиях действия интенсивного бактериального окислителя. С позиции электрохимической (коррозионной) модели процесса окисления окислитель, забирая электроны на себя, преодолевает работу выхода электронов из кристаллического поля минерала.

При этом окислитель кислород (в водном растворе) в зависимости от pH раствора восстанавливается по схеме $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ или $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 3O^{2-} + 2H^+$; окислитель ион Fe^{3+} превращается в Fe^{2+} согласно реакции $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$; окислитель сульфид, имеющий более высокий окислительный потенциал, может принимать электроны на себя; живой окислитель (бактериальная клетка), как уже отмечалось, «добывает» электроны для жизнеобеспечения.

Работа выхода электронов из структуры рудного минерала зависит от типа проводимости последнего и оказывается выше в случае дырочной проводимости, поэтому сульфиды с дырочной проводимостью окисляются сравнительно труднее. Эта важная закономерность, свидетельствующая о роли тонкой конституции минералов при их окислении, раскрыта при исследовании механизма бактериального окисления сульфидов [15, 44].

В качестве примера можно рассмотреть результаты исследования бактериального окисления моноклинного пирротина и пентландита. В структуре пирротина, как известно, ионы железа имеют октаэдрическую позицию, хотя анион серы выделяет октаэдру же-

леза не шесть, а всего лишь четыре пары электронов. Для стабилизации железа в структуре Fe-октаэдра выстраиваются в колонки, в которых оказываются объединенными общими гранями, что позволяет атомам железа обмениваться собственными электронами. В результате в структуре пирротина усиливаются электронные связи, возрастает роль свободных электронов, уменьшается ширина запрещенной зоны. Тем самым, несмотря на дырочную проводимость сульфида, создаются условия, обеспечивающие сравнительно легкий выход электронов из его структуры и, следовательно, более вероятный процесс окисления.

Результаты экспериментов по бактериальному окислению полностью согласуются с отмеченными структурными особенностями пирротина. У сульфида оказался довольно низкий электродный потенциал (ЭП), являющийся экспериментальной мерой вероятности его деструктирования и составивший при pH 2,5 всего 0,3 В. Окисление пирротина началось интенсивно, особенно в отношении выхода в раствор серы, содержащейся в пирротине, как известно, в некотором избытке по отношению к железу. Бактерии, «довольствуясь» легко получаемыми электронами, «выпустили» в раствор недоокисленную серу в форме HS^- и H_2S . Тем самым, помимо сероводородного заражения раствора, произошло повышение его pH, вызвавшее массовую гибель микроорганизмов. В результате процесс бактериального окисления сульфида прекратился или мог перейти в химический, так как параметры раствора в отношении его состояния и жизнеобеспечения (pH, содержание кислорода, сероводорода и т. д.) существенно изменились.

Химическое окисление пирротина происходит аналогичным образом, но значительно медленнее. Неживому окислителю (кислороду) менее опасны последствия данного процесса. Что касается формирования гипергенных минералов в связи с окислением пирротина, то в обоих случаях в соответствии с химизмом образующихся растворов ими являются сульфиды (продукты нередко ярко выраженной «дисульфидизации»; марказит, мельниковит), а также нормальные и основные сульфаты оксидов железа (II+III) мелантерит, батлерит, сидерит и др.).

Другой пример, иллюстрирующий специфику бактериального окисления сульфидов, относится к окислению пентландита. Эти опыты выполнены в соответствии с методикой, применяемой при исследовании бактериального окисления сульфидов [44]. Сульфидная проба представлена суспензией на специальной питательной для бактерий сернокислой среде с pH 2,7, содержащей культуру *Thiobacillus ferrooxidans* с концентрацией 10^5 клеток/мл. В течение всего опыта в сосуде с суспензией находился миниатюрный пентландитовый электрод. Опыт проводили в термостате (+28 °C) при постоянном качании сосудов с суспензией. Ежедневно производилось измерение Eh и pH раствора, а также ЭП сульфида. Через сутки в растворе определяли содержание Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni и S, а в конце опыта — концентрацию бактерий. Параллельно проводили холостой (абиогенный) эксперимент.

Основные результаты экспериментальной работы по бактериальному окислению пентландита следующие: 1) процесс окисления минерала протекал в условиях ускоренной экстракции никеля при отставании выщелачивания железа; если в исходной пробе отношение $Fe : Ni : S$ было близко к $1 : 1 : 2$, то в экстрагированном веществе оно составило $1 : 2 : 2$; 2) железо в раствор поступало в двухвалентной форме, сера накапливалась в виде сульфатного аниона; 3) в течение эксперимента величина pH раствора находилась на исходном уровне; 4) бактерии на пентландитовой основе развивались вполне удовлетворительно — их конечная концентрация составила 10^8 клеток/мл.

Полученные данные полностью объяснимы структурными особенностями пентландита и подтверждают представление о развитии бактериального окисления сульфидов по законам коррозионного процесса. Никель и часть железа в тетраэдрической позиции структуры пентландита $(Ni, Fe)_8^{IV}Fe^{VI}S_8$, не получая от серы нужного количества пар электронов, объединены в объемные «звезды» из восьми тетраэдров с кластерным положением металлов и, следовательно, локальным усилением электронных связей. Остальное железо размещено в октаэдрах-одиночках. Бактериальная стимуляция процесса окисления пентландита должна привести к первоочередному выходу электронов в результате разрушения электронных связей в «звездах», т. е. к экстракции в раствор никеля и тетраэдрического железа, переходящего в раствор в двухвалентном состоянии.

Нельзя не отметить характер поведения величин Eh и ЭП в период эксперимента. Как следует из анализа результатов, максимальное различие между Eh и ЭП приходится на первые сутки опыта, когда бактерии интенсивно стимулировали выход из структуры электронов, разрушая «звезды» и переводя «тетраэдрические» металлы в раствор. В последующем величины Eh и ЭП стабилизировались в соответствии с полным разрушением структуры пентландита — в растворе появились ионы SO_4^{2-} и Fe^{3+} . Соответственно первыми продуктами окисления пентландита должны быть сульфаты никеля и закисного железа (Ni-мелантерит, роценит, моленозит), что обычно и наблюдается в природных условиях. Абиогенное окисление пентландита осуществляется аналогичным образом, но значительно медленнее.

Небезынтересно сравнить процесс бактериального окисления пирротина, пентландита и пирита. Для последнего также имеются экспериментальные данные. В структуре пирита «гантельная» сера (S_2^{2-}) полностью обеспечивает железо (Fe^{2+}) числом электронных пар. При окислении этого сульфида окислителю (бактериям) приходится разрывать в его структуре прочные донорно-акцепторные связи и менять валентное состояние серы ($S_2^{2-} \rightarrow S^{6+}$ и $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$), преодолевая довольно высокий потенциальный барьер. Особенно затруднен этот процесс в пирите с дырочным типом проводимости.

При интенсивном бактериальном окислении пирита в формирующийся раствор поступают ионы $[\text{FeHSO}_4]^{2+}$, являющиеся основой для кристаллизации сульфатов типа ярозита и ромбиклаза. Абиогенное окисление минерала в этих условиях ($\text{pH} < 3$) сопровождается накоплением в растворе двухвалентного железа, главным образом в форме аквакомплексов.

Данные, касающиеся условий бактериального выщелачивания некоторых сульфидов меди, железа и никеля, суммированы в табл. 36. Среди медных сульфидов наиболее интенсивно выщелачивается халькозин, но процесс протекает в условиях контроля за кислотностью раствора. Халькопирит, обладая электронной проводимостью, как и пирит *n*-типа, в процессе выщелачивания требует периодического перетирання проб и обнажения свежих поверхностей минеральных частиц. Кристаллохимическая обусловленность выщелачивания пентландита и пирротина рассмотрена выше.

Процесс окисления сульфидов, в том числе и бактериальный, зависит от характера контактирования минералов друг с другом. Среди двух контактирующих сульфидов, погруженных в раствор-электролит, один всегда защищен от процесса окисления, так как в образованной гальванической паре играет роль катода, стимулирующего окисление партнера в анодной позиции. Появление в такой паре живого вещества — более интенсивного окислителя, чем уже имеющийся «катодный» партнер, значительно усиливает деструкцию низкопотенциального (анодного) минерала. Примером могут служить халькозин-пиритовая и халькопирит-пиритовая пары, исследованные в сернокислом растворе с *Thiobacillus ferrooxidans*. По сравнению с мономинеральными халькозином и халькопиритом выход меди в раствор из указанных сульфидных пар увеличился соответственно в 4 и 2,5 раза [44].

Приведенные данные свидетельствуют о проявлении на рудных месторождениях в первую очередь деструктивной (окислительной) функции живого вещества (тионовых бактерий) в отношении сульфидов. Все особенности проявления этой функции полностью соответствуют реальной конституции окисляющихся минералов, определяющей работу выхода электронов из их структуры, а также характеру контактирования минералов друг с другом в природных минеральных ассоциациях.

Эти же принципы составляют научную основу бактериального выщелачивания руд, применяемого в промышленном масштабе. Их значение, а также представление о необходимости специального выделения на месторождениях технологических типов руд, в каждом из которых следует знать параметры жизнеобеспечения микроорганизмов, участвующих в окислительном процессе, должны лежать в основе и организации, и управления бактериальной переработкой руд.

Кроме окисляющих тионовых бактерий, на рудных месторождениях в такой же мере распространены так называемые сульфат-редуцирующие бактерии, стимулирующие реакции восстановления сульфатной серы в водах зоны гипергенеза до сероводорода. Че-

Параметры и условия, определяющие бактериальное выщелачивание сульфидов

Сульфид	Кристаллохимические особенности	Показатель работы выхода электронов		Характер выщелачивания и тип реакций окисления	Отношение выщелоченных компонентов в растворе	Режим щелочности-кислотности раствора
		ЭХП, по А. Д. Ракчееву [31], эВ	ЭХП сернокислая среда с $pH < 4$, В			
Халькозин Cu_2S <i>p</i> -тип	Дефектная структура с делокализованными электронами. Узкозонный полупроводник	4,98	0,35	$Cu_2 \rightarrow [CuHSO_4]^+ + Cu(H_2O)_6^{2+} + 3\bar{e}$ Стабильное интенсивное выщелачивание меди при условии подкисления раствора	$Cu : S = 4 : 1$	Заметное повышение pH раствора
Борнит Cu_5FeS_4 <i>p</i> -тип	То же	5,00	0,40	$Cu_5FeS_4 \rightarrow [CuHSO_4]^+ + 4Cu(H_2O)_6^{2+} + 9\bar{e}$ Стабильное выщелачивание меди	"	Некоторое повышение pH раствора
Халькопирит $CuFeS_2$ <i>n</i> -тип	Частичная делокализация электронов, связанная с тетраэдрическим положением меди	5,07	0,56	$CuFeS_2 \rightarrow [CuHSO_4]^+ + [FeSO_4]^+ + H^+ + 3\bar{e}$ Несколько затрудненное выщелачивание меди с тенденцией замедления процесса	$Cu : Fe : S = 1 : 1 : 0,3$	Устойчивость исходной величины pH
Пирит* FeS_2 <i>n</i> -тип	Устойчивое шестикоординационное положение железа. Сера гангательная	5,28	0,45	$FeS_2 \rightarrow [FeHSO_4]^{2+} + SO_4^{2-} + H^+ + \bar{e}$	$Fe : S \gg 1$	Подкисление раствора
		5,65	0,55			
Пирит** FeS_2 <i>p</i> -тип						
Пирротин (мон.) $Fe_{1-x}S$ <i>p</i> -тип	Дефектная структура с кластерным положением Fe и усиленной металличностью связей. Узкозонный полупроводник	5,01	0,5	$FeS \rightarrow Fe^{2+} + 0,5HS^- + 0,5HSO_4^- + H^+ + 2\bar{e}$ Гибель бактерий в связи с выделением H_2S и повышением pH	—	Резкое ощелочение раствора

Пентландит Ni_3FeS_8 p-тип	Дефектная структура с кластерной позицией Ni и усиленной металличностью связей. Узкозонный полупроводник	—	0,45	$Ni_3FeS_8 \rightarrow 8Ni^{2+} + Fe^{3+} + 8HSO_4^- + 11e^-$ Устойчивость процесса выщелачивания	Ni : Fe : S 2 : 1 : 2	Устойчивость исходной величины pH
------------------------------------	--	---	------	--	--------------------------	-----------------------------------

* Скорость выщелачивания быстро падает.

** Процесс выщелачивания устойчив.

рез последующие обменные реакции сероводорода с металлосодержащими растворами может происходить образование сульфидов — марказита, ковеллина, халькозина и других, которые в профиле зоны гипергенеза традиционно рассматриваются как образования горизонта вторичного сульфидного обогащения.

Сульфатредуцирующие бактерии принадлежат к числу гетеротрофных микроорганизмов, развивающихся в восстановительных щелочных средах с достаточным содержанием органики. В профиле зоны гипергенеза концентрация этих бактерий приурочена к мало аэрируемым глубоким горизонтам. Источником органического вещества, необходимого для их жизнеобеспечения, служат подтоки нефтяных вод с метаном и углекислотой, а также естественный органический фон руд и вмещающих оруденение пород. Для образования биогенным путем сульфидов характерно накопление легкого изотопа серы.

С деятельностью сульфатредуцирующих бактерий связывается возможность образования месторождений типа медистых сланцев и песчаников, таких как Мансфельдское и Джезказганское. И хотя биогенный синтез ковеллина, халькозина, сфалерита и других минералов осуществлен и имеются данные по наблюдению прямого образования этих сульфидов из рудничных вод, содержащих сульфатредуцирующие микроорганизмы [20], суть сульфатредукции, ее механизм пока не раскрыты. Не ясен и характер взаимодействия живой клетки с ионом SO_4^{2-} , определяющий специфику электронных переходов и их значение в жизнеобеспечении.

2.3. ТЕХНОГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ И ПРОЦЕССЫ НА РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Техногенез определяется как совокупность минералого-геохимических процессов, связанных с технической деятельностью общества. Освоение месторождений полезных ископаемых, ведение на них горнотехнических и технологических работ приводит к образованию специфических минералов и их ассоциаций, продуктов так называемого техногенного метаморфизма (концентраты, шламы, хвосты,

пыль, продукты взрывных процессов, а также химического и радиационного воздействия), ощутимым потерям рудогенных элементов, существенному изменению товарной руды или концентратов при их хранении и транспортировке, глубокому изменению окружающей среды (загрязнение почвы, воды, воздуха, засоленность грунтов, исчезновение растительного покрова и др.).

Особенно интенсивно техногенные процессы протекают в объеме зоны гипергенеза рудных месторождений, т. е. в окисленных рудах. По существу, они переоформляют сформированную прежде зону гипергенеза, расширяя ее границы, значительно (в 15—20 и более раз) углубляя окислительные процессы и осуществляя вынос за пределы месторождений продуктов окисления руд. С техногенными процессами резко меняется зональность профиля окисленных руд, а также естественный ход осуществляющихся в них интенсивно протекающих химических реакций. В результате формирования гипергенного профиля оказывается в непосредственной зависимости от соотношения кинетических параметров «геологического» и «технологического» гипергенеза.

В последние годы появились первые работы, в которых актуальные вопросы техногенеза рассматриваются в границах геологических регионов или рудных полей (Урал, Норильский и Комсомольский рудные узлы). В результате проведена оценка и установлена зависимость окисляемости и самовозгораемости различных типов медно-никелевых руд Талнахского месторождения от температуры и влажности среды, что важно учитывать при транспортировке и длительном хранении руды, а также при ее технологической переработке [17]. Установлен масштаб техногенного преобразования медно-колчеданных руд Урала на примере Красногвардейского месторождения [1], выявлены особенности техногенных минералов, изученных на сульфидно-касситеритовых месторождениях Комсомольского рудного района (Восточная Сибирь) [30].

В связи с освоением рудных месторождений в условиях техногенеза доступ воды и окисляющих агентов (кислорода) к рудообразующим минералам (сульфидам и др.) резко усиливается, благодаря чему резкому изменению подвергаются полуокисленные и начально окисленные руды, в которых заметно высокое содержание первичных (сульфидных) минералов.

Теплота, выделяющаяся в ходе экзотермических процессов окисления сульфидов и подобных им минералов, не успевает рассеиваться в массиве вмещающих пород за счет процессов теплопереноса. Происходит прогрессирующее разогревание руды, существенно изменяющее ее качественные показатели и ряд физических свойств. При дальнейшем разогревании руды может произойти ее воспламенение с качественным преобразованием окислительных процессов, переводящим минералообразование в такие диапазоны значений генетических параметров, которые уже не могут рассматриваться в качестве гипергенных, даже с оговоркой «особо специ-

фические гипергенные», но должны характеризоваться как локальный метаморфизм, или псевдометаморфизм (возникновение новообразованного геденбергита и др.), или даже как локальный вулканизм, магматизм, или соответственно псевдовулканизм, псевдомагматизм (процессы выплавления силикатных пород, функционирование ложных фумаролл с интенсивным минералообразованием и т. д.).

Химическая активность сульфидных руд в случае их самовозгорания может быть оценена константами поглощения минералом или рудой кислорода, в том числе и кинетической константой U , которая показывает сорбцию кислорода (в мл) минеральной пробой (в 1 г) в час.

Проведенные эксперименты и исследования [17 и др.] показали особо высокую химическую активность (химико-минералогическое преобразование) пентландит-кубанит-пирротиновых руд, усиливающуюся при повышении температуры (калориферные установки) и влажности среды. В этих рудах со временем возникает так называемая «горелая мелочь» (окисленная часть), которая ухудшает их технологические качества в связи с концентрацией в рудной массе таких техногенных образований, как тонковолокнистые сульфиды Fe типа макинавита, сульфаты Ni и Cu и гидроксиды железа.

При проведении указанных исследований были обобщены разрозненные в литературе данные, характеризующие химическую активность (сорбцию кислорода) месторождений различных типов руд. Эти сведения, имеющие большое практическое значение, представлены в табл. 37. Для сопоставления в ней приведены константы U для угля и некоторых нерудных образований (известняк, кальцит). Как видно, особо высокой химической активностью с возможностью самовозгорания могут обладать массивные халькопирит-пирит-пирротиновые, кубанит-пирротиновые, шмальтиновые и шмальтин-саффоритовые руды.

Большой интерес в рассматриваемой проблеме представляют многолетние исследования В. Н. Авдониной [1] на Красногвардейском месторождении Уральского медно-колчеданного региона, проведенные в герметизированной подземной выработке. Установлено, что в условиях техногенеза зона гипергенеза этого месторождения оказалась дополнительно углубленной в 10 с лишним раз; с эксплуатацией месторождения связаны изобильные образования в рудах копиапита, мелантерита, пизанита глоккерита, самородной меди и других гипергенных минералов. Исследователем показана огромная скорость окисления и растворения сульфидов: с 1965 по 1981 г. было растворено около 870 т сульфида (пирита, халькопирита) и сфалерита).

В качестве примера «неравновесного» развития техногенных процессов, уводящих минералообразование при окислении сульфидов за рамки гипергенеза, приведены данные, касающиеся полиметаллического месторождения Текели (хр. Джунгарский Ала-тау) [3].

Таблица 37

Средние константы скорости поглощения кислорода (U) некоторых типов руд и пород в условиях 100 %-ной влажности воздуха при 24 °С

Месторождение	Типы руд и пород	$U \times 10^4$, мл/г·ч
Пентландит-кубанит-пирротиновые руды		
Норильское рудное поле	Массивная кубанит-пирротиновая руда	160
	Массивная кубанит-халькопиритовая руда (до 10 % пентландита и пирротина)	122
	Массивная пирротин-халькопиритовая руда (до 10 % пентландита и кубанита)	93
	Массивная пентландит-халькопиритовая руда (до 10 % кубанита)	50
Медноколчеданные и полиметаллические колчеданные руды		
Приорское месторождение (Урал)	Массивные халькопирит-пирит-пирротиновые руды	230—2500
	Массивные халькопирит-пиритовые и существенно пиритовые руды	30
Месторождение «50 лет Октября» на Урале	Массивные халькопирит-пирротиновые руды	197
Белоканское рудное поле	Массивная полосчатая пиритовая руда (80 % пирита, остальное — галенит и сфалерит)	160
Месторождения Кацдагское, Физичайское, Катежское (АзССР)	Прожилковая пирротин-халькопиритовая руда	132
	Массивная галенит-сфалерит-пиритовая руда (до 80 % пирита)	102
	Массивная пиритовая руда (до 90 % пирита, остальное сфалерит и халькопирит)	80
	Конкреционная и штокверко-прожилковая галенит-сфалерит-пиритовая руда (нерудных минералов 30—60 %)	60—64
	Вкрапленная пиритовая руда (нерудных минералов до 20 %). Во вкрапленниках до 90 % пирита, остальное — сфалерит и халькопирит	58
Месторождение Челопеч в Болгарии	Прожилково-вкрапленные халькопирит-теннантит-пиритовые руды	39—43
Арсенидные никель-кобальтовые руды		
Ховуаксинское рудное поле в Туве	Шмальтин-саффоритовая руда	1448
	Массивная преимущественно шмальтин-овая руда	244
	Массивная преимущественно саффоритовая руда	111
	Другие объекты измерения	
Норильское рудное поле	Уголь	130
	Известняк доломитизированный мелкозернистый	9
	Кальцит зернистый	5

Рудные минералы месторождения представлены пиритом, сфалеритом, галенитом и более редкими — марказитом, буланжеритом, тетраэдритом, джемсонитом, халькопиритом и пирротином. Нерудные — главным образом кварцем, кальцитом, доломитом; имеется углистое вещество, составными компонентами которого предположительно являются кероген, битум и алкилдисульфиды.

Отличительной особенностью вмещающих пород месторождения — сланцев, туфов и известняков является насыщенность их углистым веществом, преимущественно тонкодисперсным графитом, иногда образующим линзочки и прослои. Содержание органического углерода в отдельных разновидностях пород варьирует от 0,1—1,7 % (доломиты) до 4—27 % (пелитоморфные углисто-глинистые доломиты).

Формирование текелийской зоны гипергенеза происходило, по-видимому, в олигоцене. Ее мощность колеблется от 3 до 20 м. Максимально окисленные руды приурочены к участку пересечения рудного тела гидрографической сетью. Минеральный состав окисленных руд относительно простой: гидрогётит и гидрогематит (количественно преобладают), плюмбоярозит (15 %), смитсонит и церуссит (5—6 %), кварц, кальцит, доломит. Второстепенные: серицит, сидерит, гипс, пироморфит.

В связи с горнодобывающими работами произошло перемещение огромных масс сульфидных руд месторождения Текели в зону просачивания вод, что вызвало интенсивное окисление сульфидов в первичных рудах. В результате повысилась температура подпочвенного воздуха, воды и горных пород. Чтобы снизить температуру, в зону окисления закачали около 9 млн. м³ воды, что еще больше нарушило стабильность физико-химической обстановки в рудном блоке и обусловило дальнейшую интенсификацию процессов в зоне новейших гипергенных изменений месторождения.

Начальная стадия техногенного окисления руд фиксируется образованием вторичных сульфидов и взаимодействием углистого вещества с кислородом. В результате проходящих химических реакций уменьшается содержание кислорода в подпочвенном воздухе, появляются двуокись и окись углерода, образуется некоторое количество воды.

Средняя стадия характеризуется увеличением температуры среды, интенсификацией окисления пирита, появлением больших количеств сернистого ангидрида и СО₂ в подпочвенном и рудничном воздухе (с повышением температуры растворимость газов падает).

На конечной стадии происходит резкое повышение температуры среды, увеличение скорости окисления сульфидов и возрастание выделения сернистого газа.

Бурно протекающие реакции окисления, в которых главное место занимает окисление углерода, создают дефицит кислорода в газовом балансе, что приводит к образованию не СО₂, а СО, количество которого увеличивается в подпочвенном и рудничном воздухе. Раскаленные потоки газов переносят минеральное вещество, отлагая его в пустотах и трещинах горных пород, а также

вблизи поверхностных выходов (ложные фумароллы). В эту стадию изменяется минеральный состав не только сульфидных руд, но и вмещающих пород. Совершается специфический локальный метаморфизм (псевдометаморфизм) руд — достаточно необычный для зон гипергенеза процесс, доводящий естественное окисление сульфидных минералов до крайнего выражения.

При отмеченном локальном метаморфизме сухая руда не только оплавляется, но и расплавляется (при длительном действии высокой температуры). В породах, обогащенных кварцем, появляются стеклоподобные массы, похожие на природные пемзы. Известково-доломитовые и доломитовые минеральные комплексы переходят в так называемые глиежи*, содержащие геденбергит, эпидот, скаполит, что сближает их с природными известковыми скарнами. Пары и газы ложных фумаролл, соприкасаясь с относительно холодной атмосферой, отлагают пористую горную породу, условно названную туфом, состоящим из ангидрита, гипса, серы, прозрачного кварца, копиапита, геленита, сапонита и органических соединений, детально не изученных.

Температура воспламенения сульфидов месторождения определена экспериментально. Экспериментальные данные для пирита из различных месторождений следующие:

<i>Месторождение</i>	<i>Температура воспламенения пирита, °С</i>
Текели	410—470
Николаевское	350—400
Блява	382
Сибай	425
Дегтярка	428
Бурибаевское	426

На месторождении Текели по мере повышения температуры пиритные руды растрескиваются, покрываются сетью трещин и превращаются в пыль. Распыление сульфидного вещества способствует окислительным процессам, так как при измельчении твердого вещества резко увеличивается суммарная площадь поверхности образующихся частиц, что ведет к росту их химической активности. Это подтверждается экспериментальными данными (1959 г.) И. И. Пензимонжа, установившего зависимость между температурой воспламенения сульфидов (°С) и крупностью зерна:

<i>Минерал</i>	<i>0—0,05 мм 1—2 мм</i>	
Пирит	290°	428°
Пирротин	330°	482°
Халькопирит	280°	410°

В Комсомольском оловорудном районе, где имеются сульфидно-касситеритовые (пирит, пирротин, арсенопирит, халькопирит, стан-

* Узбекские геологи называют глиежами горные породы, претерпевшие пирометаморфизм в приповерхностных условиях.

Таблица 38

Особенности химического и минерального состава белых продуктов техногенеза в оловорудных месторождениях Комсомольского района [30]

Состав		
химический, %		минеральный ориентировочный*, %
SiO ₂	4—14	Аллофанонд (85—87)
Al ₂ O ₃	34—40	Алюмогидрокальцит (до 8)
Fe ₂ O ₃	< 2	Гипс (до 7)
CaO	до 10	Тамаругит (до 5)
CuO	до 2	Кальцит (1—2)
ZnO	до 0,5	
CO ₂	1,5—4	
SO ₃	3—4	
H ₂ O	35—45	

* Реже встречаются славикит, диккит и тосудит (каждого до 10—15 %)

нин, сфалерит, галенит) месторождения с мощными зонами окисления, углубление которых (зон) в условиях техногенеза происходит почти вдвое [30].

Техногенные образования на этих месторождениях представлены мощными (до 30 см) корками, натеками, сталактит-сталагмитовыми и почковидными образованиями, прожилками, развитыми на рудной массе, на вмещающих породах, на крепи, кровле и стенках горных выработок. Различаются белые, голубые разных оттенков и бурые техногенные продукты.

Как показали исследования, белые порошковатые и плотные пористые корки содержат рентгеноаморфное весьма тонкодисперсное вещество, представленное практически изотропными микроагрегатными частицами со средним показателем преломления около 1,430—1,450. Вариации химизма (результаты четырех химических анализов) и ориентировочный минеральный состав этих образований показаны в табл. 38. Расчет химических анализов на минералы проведен обычным образом: по содержанию CO₂ — алюмогидрокальцит и кальцит, по SO₃ — гипс, тамаругит и славикит, SiO₂ и Al₂O₃ связаны в преобладающий в составе проб аллофанондный продукт. Подобный расчет диктовал сам химизм белых продуктов техногенеза — высокое содержание в них Al₂O₃ и H₂O, меньшее SiO₂ и заметная роль CaO. Наличие в пробах карбонатов и силикатов было проконтролировано результатами инфракрасной спектроскопии нескольких проб. Рудные компоненты в белых продуктах техногенеза содержатся в весьма ограниченном количестве. Состав аллофаноида (по расчету) обычно колеблется в пределах 1,5Al₂O₃SiO₂7H₂O—6Al₂O₃SiO₂15H₂O. Как более редкий случай в образцах рентгеновским методом выявлены диккит и тосудит (смешаннослойная слюда — смектитовая фаза).

Образование высокоглиноземистых белых продуктов техногенеза на месторождениях Комсомольского района, очевидно, происходит из близнейтральных растворов, формирующихся в условиях глубокого выветривания вмещающих оруденение пород — кварцево-сланцевых метасоматитов и осадочно-вулканогенных комплексов, уже глубоко затронутых процессами естественного гипергенеза.

Широко распространенные в месторождениях Комсомольского оловянного района голубые и синие техногенные образования обычно концентрируют медь. В корках и натечках такого типа иногда наблюдается переслаивание различного по физическому состоянию вещества — по цвету, степени хрупкости, прозрачности, твердости. Часть голубых продуктов техногенеза образуется непосредственно на сульфидной массе в виде кристаллических корочек. Большинство среди них относится к сульфатам Cu или Cu и Al. Многие являются рентгеноаморфными. Их первое детальное исследование показало широкую распространенность в зоне техногенеза халькантита, познякита, роуволфита, ктенасита, серпнерита и вудвардита — редких и весьма слабо изученных сульфатов [30]. Эти минералы с краткой морфологической характеристикой и с кристаллохимическими формулами, рассчитанными по результатам выполненных химических анализов, показаны в табл. 39.

Из приведенных данных видно, что в техногенном гипергенезе изученных месторождений формируется два вида сульфатов: 1) нормальные типа халькантита, кристаллизующиеся из насыщенных растворов, и 2) основные сульфаты, образующиеся путем гидролиза кислых сульфатных комплексов типа $[\text{CuHSO}_4]^+$, устойчивых в кислых концентрированных растворах. Для второго случая типичной минералообразующей реакцией является гидролизная реакция образования познякита $4[\text{CuHSO}_4]^+ + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_4\text{X} \times [\text{SO}_4](\text{OH})_6\text{H}_2\text{O} + 3\text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+$. Среди приведенных в табл. 39 сульфатов вудвардит принадлежит к минералам Cu и Al. Алюминий в его составе служит показателем наложения техногенного процесса на глубокий естественный гипергенез, когда выветриванию подверглись также и вмещающие оруденение глиноземистые породы.

Техногенные сульфаты нормального типа, образующиеся непосредственно по окисляющимся сульфидам, в частности по сфалериту, описаны из месторождения Учалы на Урале [1]. Это ганнингит $\text{ZnSO}_4\text{H}_2\text{O}$, бойлеит $\text{ZnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ и бианкит $\text{ZnSO}_4\text{H}_2\text{O}$, образование которых регулирует температурный режим экзотермической реакции окисления сфалерита: чем интенсивнее протекает процесс окисления, тем больше возможность кристаллизации маловодных фаз.

На месторождениях Комсомольского рудного района распространены также яркие зеленовато-голубые натечные корочки полиминерального состава — брошантит (до 3%) — церулеит (до 40%) — аллофановидного (сульфат-арсенат-силикатного) и хризоколла (до 40%) — брошантитового (силикат-сульфатного) типа, в которых

Сульфаты меди из голубых продуктов техногенеза в месторождениях Комсомольского оловорудного района [30]

Минерал, теоретический состав	Общая характеристика сульфата	Кристаллохимическая формула по расчету химического анализа
Халькантит $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Яркие голубые стекловатые корочки на сульфидах	$\text{Cu}_{0,96}\text{Al}_{0,08}[\text{S}_{0,96}\text{O}_4] \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_{0,95}\text{Al}_{0,03}\text{Fe}_{0,01}[\text{S}_{0,98}\text{O}_4] \times$ $\times 5\text{H}_2\text{O}$
Познякит $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Темно-голубые натечные корочки и сростки из шестигранных табличек на азурите, хризоколле, гидрогётите	$\text{Cu}_{3,90}\text{Fe}_{0,03}[\text{S}_{1,03}\text{O}_4](\text{OH})_6 \times$ $\times 1,5\text{H}_2\text{O}$
Роуволфит $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Бледно-голубые корочки на сульфидах и вмещающих породах	$\text{Cu}_{3,94}\text{Al}_{0,11}\text{Fe}_{0,04}[\text{S}_{0,94}\text{O}_4] \times$ $\times (\text{OH})_6 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$
Ктенасит $(\text{Cu}, \text{Zn})_3[\text{SO}_4](\text{OH})_4 \times$ $\times 2\text{H}_2\text{O}$	Голубые и синие стекловатые корочки на рудных минералах	$\text{Cu}_{2,86}\text{Al}_{0,37}\text{Fe}_{0,13}[\text{S}_{0,80}\text{O}_4] \times$ $\times (\text{OH})_4 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_{2,98}\text{Fe}_{0,05}[\text{S}_{0,98}\text{O}_4](\text{OH})_4 \times$ $\times 1,4\text{H}_2\text{O}$
Серпиерит $(\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ca})_5[\text{SO}_4]_2 \times$ $\times (\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Бледно-голубые хрупкие корочки и сростки из овальных чешуек с перламутровым блеском	$\text{Cu}_{4,92}\text{Ca}_{0,28}\text{Al}_{0,09}\text{Zn}_{0,04} \times$ $\times [\text{S}_{0,93}\text{O}_4]_2(\text{OH})_6 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$
Вудвардит $\text{Cu}_4\text{Al}_2[\text{SO}_4](\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Нежно-голубые корочки преимущественно на вмещающих породах	$\text{Cu}_{4,75}\text{Al}_{1,42}\text{Zn}_{0,05}\text{Fe}_{0,02}[\text{SO}_4] \times$ $\times (\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

вновь концентрируется медь. И наконец, не менее широко известны разных оттенков бурые плотные и рыхлые примазки, корки и прожилки, в составе которых, по предварительным данным, концентрируется гидрогётит, глоккерит, «железистый аллофаноид» — гизингерит и ярозит (до 20—25 %). Химический состав подобных образований характеризуется содержанием SiO_2 (7—10 %), Al_2O_3 (до 1—2 %), Fe_2O_3 (50—60 %), SO_3 (5—15 %), H_2O (20—25 %).

2.4. ЗОНАЛЬНОСТЬ ГИПЕРГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ И СТАДИЙНОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ РУД

Основным методологическим принципом полноценного исследования минералогии зоны гипергенеза рудных месторождений является акцентированный геологический подход. Практически это означает, что результаты исследования не должны представлять собой только перечень (хотя бы и полный) реликтовых и собственно гипергенных минералов с характеристикой их состава и

свойств. Лишь достаточно детальная картина развития гипергенных продуктов как в пространстве, так и во времени может служить фундаментом технологического картирования, прогноза техногенных процессов, оценки месторождений по выходам и пр. Таким образом, следует говорить как о важнейших направлениях минералогического изучения гипергенеза рудных образований, имея в виду исследования: 1) зональности окисленных продуктов и 2) стабильности их формирования.

Несмотря на естественную сопряженность, тесное переплетение и взаимное обогащение исследований в указанных двух направлениях, каждое из них имеет четкие специфические особенности, определяющие методику работы и пределы адекватности практических выводов. Здесь имеется в виду, что исследования гипергенной зональности каждого отдельного месторождения завершаются результатами, в которых конкретность минералов, характеризующих именно изученные месторождения, отчетливо преобладает над общностью выводов, которые могли бы быть перенесены на другие месторождения того же рудно-формационного класса. Это обуславливается тем, что любая зональность такого рода является результатом минералообразования в условиях, определяемых сочетанием большого числа факторов, принимающих определенные значения на месторождениях в самых различных сочетаниях, количество которых, рассуждая формально, может достигать многих десятков, т. е. приводить к существенно непохожим картинам зональности в рамках одного класса месторождений.

Действительно, в число факторов, определяющих строение зоны гипергенеза, входят такие важные условия и параметры, как: 1) рудно-формационный класс месторождения с присущим ему минеральным составом гипогенных руд; 2) рисунок зональности минерального состава и структурно-текстурных характеристик гипогенного оруденения; 3) глубина залегания гипогенных руд и уровень эрозионного среза, 4) структура рудного поля; 5) состав и механические характеристики вмещающих пород и т. д. Далее, должна быть достаточно полно учтена совокупность преобразующих природных (зачастую, при отработке месторождения, — и технологических) агентов, среди которых определяющую роль играет распределение в разрезе и состав циркулирующих вод, атмосферы, микрофлоры и микрофауны; функционирование природных электрических токов и соответственно гальванических систем. Важнейшее место при рассмотрении зональности должны занять и чисто геологические факторы, а именно геологическая история рудного поля, вызванные ею особенности геоморфологии участков окисляющихся руд и т. д.

Выше указаны лишь главнейшие факторы, определяющие картину зональности, хотя в принципе для достижения определенной полноты этот перечень можно продолжить. Однако сказанного достаточно, чтобы согласиться с тезисом о естественном и вполне объяснимом преобладании в результатах изучения зональности гипергенеза конкретного над общим.

Таблица 40

Минеральный состав отдельных зон полиметаллических месторождений СССР, по материалам П. П. Пилипенко и С. С. Смирнова [35]

Зона гипергенного профиля	Горизонт гипергенного профиля	Главные минералы месторождений	
		Алтая	Забайкалья
Окисленные руды	Верхний	Гидрогётит, пиролюзит, аморфный кремнезём, кераргирит, малахит, церуссит, азурит, смитсонит	Гидрогётит, кварц, церуссит, смитсонит, псиломелан, кальцит, доломит, халцедон, ярозит, гематит, гётит, скородит, миметезит, англезит, каламин, бёдантит и др.
	Нижний	Ярозит, самородные золото, серебро и медь; куприт, кераргирит, халькантит, мелантерит, госларит	
Супергенные руды	сульфид-	Халькозин, аргентит, самородные золото, серебро и медь; реликтовые гипогенные минералы	Зона почти не выражена: в ничтожных количествах пирит, марказит, ковеллин, халькозин, самородная медь и др.
Гипогенные руды	сульфидные	Кварц, барит, сфалерит, пирит, галенит, халькопирит, анкерит, серицит	Кальцит, пирит, кварц, сфалерит, галенит, анкерит, арсенипирит, доломит и др.

В подтверждение сказанному приводится табл. 40, для составления которой использованы (в сокращенном виде) результаты авторитетнейших исследователей полиметаллических месторождений [35] как некоторого крупного условного таксона рудных образований.

Из таблицы видно, что даже в пределах одного и того же рудно-формационного класса число главных минералов гипогенных сульфидных руд совпадает примерно на 60 %, строение усредненных разрезов для двух регионов существенно различается. На Алтае зона окисленных руд может быть подразделена на верхний и нижний горизонты, в то время как для Забайкалья такое подразделение неправомерно. Минеральный состав зоны окисленных руд для указанных регионов совпадает всего на 40 %. Существенно и различие в «зоне супергенных сульфидных руд»: на Алтае она проработана хорошо, а в Забайкалье — почти не выражена. А если сравнивать ее качественный минеральный состав, то и он совпадает не более чем на 40 %.

Более детальное изучение данных табл. 40 приводит к выводу о том, что и в пределах одного региона обобщение результатов изучения гипергенной зональности наталкивается на заметные трудности, обусловленные индивидуальными чертами изученных месторождений. Так, для Алтая кераргирит указывается и в верхнем, и в нижнем горизонтах зоны окисленных руд; самородное золото, серебро и медь оказываются при объединении данных достаточно характерными как для нижнего горизонта зоны окисленных руд, так и для «зоны супергенных сульфидных руд» и т. д.

Сказанное позволяет присоединиться к С. С. Смирнову [35], подчеркивавшему, что «резкие... колебания ряда факторов, определяющих ход окисления... не создают какой-либо правильной более или менее горизонтальной* зональности в пределах зоны окисления. В большинстве случаев мы можем здесь выделить только самую приповерхностную часть, ограничивающуюся обычно всего несколькими десятками сантиметров протяжения в глубину. Остальная же, преобладающая по протяженности, часть зоны не может быть сколько-нибудь четко подразделена на какие-либо подзоны» [35, с. 37].

Акцентированные выше трудности обобщений по зональности гипергенных образований лишь подчеркивают необходимость тщательного раскрытия такой зональности в пределах отдельных месторождений или даже их отдельных участков. Более того, не исключается определенная, пусть ограниченная, типизация строения окисленных частей месторождений, аналогичных или специфических в некоторых узких границах. Примером могут служить работы по зоне окисления сульфидно-касситеритовых месторождений Северо-Восточной Якутии, обладающих существенной общностью минерального состава и геологической истории. В специфических условиях криогенеза окисление сульфидов (преимущественно пирротина) позволяет нередко говорить о достаточно устойчивой смене (сверху вниз) зоны: лимонито-ярозитовой (мощностью до 1 м), далее фиброферритовой, иногда со скородитом и англезитом (до 10 м), мелантеритовой (до 30—40 м) и, наконец, марказито-мельниковитовой, иногда с характерным калинитом [14, 18 и др.].

Такое же определенное сходство с зонами окисления оловорудных месторождений имеют окисленные руды золотокварцевых рудопроявлений [29, 32]. Образования «железной шляпы» развиты в них до глубины 30—40 м (лимонит и скородит, реже малахит, азурит, церуссит и др.). Глубже (до 70—100 м) распространяются мелантерит-сульфидные руды.

Принципиально иной характер имеют исследования стадийности формирования зоны гипергенеза и возможности практического использования соответствующих обобщений. Не будет большим преувеличением полагать, что в этом случае степень общности

* Неудачно употребленный С. С. Смирновым термин. Как ясно видно из контекста, речь идет именно о вертикальной зональности (Прим. авторов).

результатов значительно выше, чем при исследовании зональности окисленных руд. Высокая степень близости минерального состава, структурно-текстурных особенностей руд при наличии природных агентов, инициирующих гипергенные процессы, определяет существенную аналогию начальных стадий формирования окисленных руд, а это, в свою очередь во многом обуславливает дальнейшее течение процессов гипергенеза.

Могут считаться классическими результаты, полученные и обобщенные [38] Ф. В. Чухровым для сульфидных месторождений степной части Казахстана; автор указывает, что для начальных стадий образования зоны окисления характерна непосредственная генетическая и пространственная связь с исходными сульфидными минералами. Весьма существенной особенностью начальных стадий является высокая или во всяком случае повышенная, в сравнении с последующими стадиями, концентрация в растворах сульфат-ионов, что способствует выпадению в низах зоны окисления и в верхах зоны сульфидных руд растворимых в воде сульфатов, в частности сульфатов железа. Кроме того, наличие в растворе сульфатных ионов затрудняет гидролиз твердых сернокислых солей.

При наличии в рудах существенных количеств пирита растворы начальных стадий имеют кислую реакцию, что благоприятствует образованию ярозита и выщелачиванию меди (Майкаин). Образование ряда минералов в сильноокислых растворах исключается (азурит, антлерит, брошантит, герренгрундит, малахит, смитсонит, серпирит, цианотрихит и др.). Высокое содержание в растворах серной кислоты способствует местному накоплению опала за счет кремнезема силикатов (см. разд. 2.6, табл. 43).

Переход от начальных стадий к средним характеризуется понижением в растворах концентрации компонентов сульфидных минералов. В составе анионной части растворов постепенно уменьшается роль SO_4^{2-} и относительно усиливается значение тех анионов, которые привносятся в рудные тела нисходящими водами, — карбонатных, силикатных, хлоридного, фосфатных, молибдатных и пр. Кислотность растворов постепенно уменьшается. Ранее образовавшийся ярозит испытывает гидролиз и дает свободные гидроксиды железа. В комплексе гипергенных минералов появляются атакамит, хризоколла. Усиливается роль основных карбонатов меди (малахита и азурита). Большую роль начинают играть продукты выветривания силикатных минералов вмещающих пород (каолинит, галлуазит, нонтронит, кварц).

В поздние стадии содержание металлов в растворах значительно понижается. Одновременно еще более снижается содержание в растворах сульфатных ионов. Относительно возрастает роль ванадатных и молибдатных комплексов. Происходит известное накопление ванадия и молибдена (ванадинит, деклуазит, вульфенит). Реакция растворов практически близка к нейтральной.

Широко проявляется замещение ранее возникших минералов, иногда с образованием псевдоморфоз (азурит, атакамит, брошан-

тит → малахит; церуссит → малахит; малахит → хризоколла и др.) - Резкое уменьшение содержания в растворах сульфат-ионов и относительное возрастание количества ионов хлора способствуют растворению и переотложению барита (Майкаин).

Исчезновение в растворах катионов, с которыми кремний дает устойчивые соединения (медь, цинк), а равно и усиление в растворах роли углекислоты благоприятны образованию минералов группы свободного кремнезема, которые в основном типичны для наиболее поздних стадий в развитии гипергенной зоны [38].

Не приходится надеяться на то, что фиксируемые обобщенные схемы стадийности формирования зоны гипергенеза для определенных рудно-формационных классов детально воспроизводятся в каждом отдельном месторождении такого класса. Однако характер отступления обобщенных схем от стадийности для конкретных объектов существенно иной по сравнению с подобным отступлением в аспекте зональности продуктов гипергенеза. В последнем случае «идеальная схема зональности» может быть искажена до неузнаваемости. Например, по С. С. Смирнову, для Нерчинских полиметаллических месторождений: «с глубиной повышается роль сульфатов и остаточных сульфидов, чаще встречаются блоки первичного рудного материала, почти не затронутого окислением и т. п., но происходит все это столь неправильно или, точнее говоря, капризно, что наметить какие-либо зоны не представляется возможным» [35, с. 65]. В то же время отступление от «идеальной схемы стадийности» имеет менее принципиальный характер и выражается в незавершенности последовательности стадий либо в циклическом повторении данной последовательности при соответствующем режиме неотектонической активности.

Наиболее эффективный путь к созданию адекватной схемы стадийности формирования зоны гипергенеза для отдельных типов рудных месторождений состоит в тщательном прослеживании (как в полевых условиях, так и при лабораторном исследовании руд) последовательности преобразования главных рудных минералов с последующим синтезом установленных событий в единую взаимосвязанную схему, отражающую непрерывно-скачкообразную эволюцию рудно-минеральных комплексов. Здесь необходимо подчеркнуть, что весьма полезно для расшифровки направления и характера гипергенных процессов иметь в виду то, что в схеме стадийности получают отдельное место не только индивидуальные минералы, но и их устойчивые, существенно закономерные ансамбли. Этому вопросу уделено особое внимание ниже, в специальном разделе.

В качестве поучительного примера анализа последовательности образования минералов окисленных руд и синтеза соответствующей схемы стадийности можно привести монографию С. С. Смирнова о минералогии полиметаллических руд Забайкалья, удачно дополняющую его капитальный труд по зоне окисления рудных месторождений. Минеральный состав руд сравнительно оригинален, но однообразен. «Пирит, арсенопирит, галенит, сфалерит и

буланжерит — среди рудных; кварц, карбонаты, серицит и нередко турмалин — среди нерудных; вот, в сущности, стандартная характеристика основных черт минералогического состава главной массы сульфидных руд» [35, с. 22].

Преобразование галенита в кислородные соединения свинца идет по обычной, не нуждающейся в пояснениях схеме: галенит → англезит → церуссит. В отдельных случаях и, возможно, в связи с избытком CO_2 в растворах, сульфатная (англезитовая) стадия выпадает, и галенит непосредственно замещается церусситом. Церуссит в дальнейшем подвергается действию сульфатов железа или мышьяково-кислых соединений, или тех и других совместно, в результате чего возникают плюмбоярозит, бедантит, миметезит. Миметезит в условиях зоны окисления крайне устойчив. Если, как это бывает часто, в растворах, омывающих зону окисления, присутствует еще достаточное количество соединений мышьяка, то все большее и большее количество церуссита замещается миметезитом. Происходит своего рода миметезитизация руд.

Аналогичным образом в этом труде С. С. Смирнова [35] детально освещается окисление других рудных минералов и прослеживается эволюция соответствующих гипергенных продуктов. В целом полоченная при таком анализе информация становится надежной основой при комплексном рассмотрении окисления полиметаллических руд Забайкалья и выделении соответствующих стадий.

Последняя операция далеко не всегда может быть выполнена без специальных усилий, поскольку проведение границ между отдельными стадиями чаще всего требует достаточной осведомленности в геологии месторождения, минералогии, гидрохимии и физической химии, а также известного опыта и интуиции. Дело в том, что формирование зоны гипергенеза очень редко сопровождается эффективными тектоническими подвижками, позволяющими по фактам дробления предшествующих минеральных агрегатов отмечать явные новообразования. Наоборот, все время приходится иметь в виду возможность запутывания естественной последовательности гипергенеза в ходе циклического возобновления ранее существовавших климатических и других условий (повторные оледенения и т. д.). В связи с этим достаточно упомянуть о так называемой «сезонной зональности криозоны», для которой весьма интересные данные, связанные с формированием в гипергенных условиях тунгстенита, приводятся Е. И. Успенским и В.С. Каме-нецким в 1969 г.

Выше в основном изложены результаты и направления в исследованиях зональности и стадийности формирования гипергенных продуктов, соответствующие известному классическому подходу.

На современном этапе развития минералогии гипергенеза результаты исследования зональности и стадийности получили возможность дополнительной и качественно новой интерпретации. Воссоздание более полной геологической картины эволюции руд-

но-минеральных систем в гипергенезе оказалось возможным благодаря исследованию накопившихся сведений о типоморфизме гипергенных минералов и результатов экспериментальных работ по синтезу фаз в изоморфных рядах, о состоянии отдельных компонентов в растворах и характере деструктирования сульфидов, арсенидов и сульфоарсенидов. В результате решение вопросов, касающихся стадийности гипергенеза рудных месторождений, вышло на путь реконструкции по стадиям гипергенного процесса окислительно-восстановительной обстановки, кислотности — щелочности растворов, состояния в них отдельных компонентов, комплексобразования, роли биогенного фактора, активности кислорода и прочих условий гипергенного минералообразования.

Отмеченный новый подход характерен для ряда работ, посвященных исследованию минералов и процессов в зоне окисления ряда отечественных и зарубежных месторождений, таких как Ховуаксинское в Тувинской АССР; Солнечное, Фестивальное и другие в Комсомольском оловорудном районе; Устарасайское в Средней Азии; Камбалда в Западной Австралии [30, 48 и др.].

В качестве примера, иллюстрирующего результаты изучения зональности и стадийности зоны гипергенеза, полученные при указанном подходе к проблеме, рассмотрено арсенидное Ховуаксинское кобальт-никелевое месторождение. Для зоны гипергенеза этого месторождения в результате анализа огромного геолого-минералогического материала удалось выявить следующую зональность окисленных руд (сверху вниз): 1) глубокоокисленные охристые эритрин-гетерогенит-смоляниновитовые руды; 2) полуокисленные эритрин-ховахситовые и сажитовые (арсенолит-аннабергитовые) руды и 3) начальнокисленные руды с эритрином и аннабергитом специфического состава (высокая никеленосность) и необычных физических свойств (высокая дисперсность, аномальные оптические константы и др.).

Характеристика выделенных стадий окисления главнейших типов арсенидных руд Ховуаксинского месторождения приведена в табл. 41. Стадии охарактеризованы минеральными ассоциациями, минералами-индикаторами среды, т. е. типоморфными образованиями, и Eh-pH-обстановкой на стадиях. Эти данные отличаются полнотой характеристик гипергенеза в его развитии. Получение их связано с весьма тщательными полевыми и разного рода лабораторными исследованиями минералов и руд месторождения, включающими не только выполнение традиционных анализов, но и проведение экспериментов, моделирующих гипергенные процессы на разных этапах их развития (изучение окисляемости арсенидов, синтез отдельных минералов и др. — см. рис. на стр. 168).

Рассмотрев ряд процессов, формирующих зону гипергенеза рудных месторождений, следует отметить, что одним из важнейших условий эффективного использования получаемых при этом результатов является оценка степени естественной проработанности профиля зоны гипергенеза. Представляется, что в данном случае удобно пользоваться терминами, утвердившимися в учении

Таблица 41

Характеристика стадий окисления главнейших арсенидных ассоциаций Ховуаксинского месторождения [43]

Арсенидные ассоциации	Шмальтин-сафлоритовая			Шмальтин-никелин-раммельсбергитовая	
	Направление процесса→			← Направление процесса	
	начальная	промежуточная	конечная	промежуточная	начальная
Парагенетические ассоциации гипергенных минералов	Аннабергит-эритриновая	Ховахситовая	Ассоциации минералов охр, арсенатов и карбонатов Си и Са	Арсенолит-аннабергитовая («сажистые руды»)	Эритрин-аннабергитовая
Главные гипергенные минералы	Высоконикелистый эритрин	Ховахсит Эритрин Талмессит	Эритрин, смольяниновит, гетерогенит, тиролит, азурит, малахит, кальцит	Аннабергит Талмессит	Аннабергит и высоконикелистый эритрин
Минералы-индикаторы среды	Арсенолит (рН ≈ 6, Eh ≈ 0,1) Лазаренкоит (рН ≈ 5, Eh ≈ 0,2) Фармаколит (рН ≈ 5—6)	Талмессит (рН 7—7,5)	Тиролит→конихальцит (рН 8), аустинит (рН 12), хризоколл (рН > 8) кальцит (рН 8 и выше)	Арсенолит (рН ≈ 6, Eh ≈ 0,1) талмессит (рН 7—7,5)	Арсенолит (рН ≈ 6, Eh ≈ 0,1) Фармаколит (рН 5—6)
Возможные величины рН и Eh (Н) среды	рН 3→6 Eh 0,1—0,4	Нижняя граница рН 6—7, Eh 0,1—0,3	рН > 8, Eh колеблющаяся, но достаточно высокая величина	Нижняя граница рН, Eh ≈ 0,1	рН 3→6 Eh 0,3→0,1

о формировании кор выветривания, которые наиболее близки к зонам гипергенеза месторождений в генетическом отношении. Имеется в виду понятие зрелости гипергенных профилей, которая обычно подлежит анализу в поисковых работах.

Понятие зрелости профиля зоны гипергенеза в комплексном виде объединяет результаты работ по изучению зональности размещения гипергенных продуктов и стабильности их формирования. Лишь составив однозначное представление о степени зрелости зоны гипергенеза, можно с определенной уверенностью судить об окисленных рудах данного месторождения в целом и во многих случаях — о характере гипогенного оруденения на глубине.

По-видимому, целесообразно пользоваться следующими терминами, содержание которых применительно к корам выветривания достаточно устоялось: полный, неполный и сокращенный профили зоны гипергенеза.

Полный профиль зоны гипергенеза — закономерный полный набор последовательно смещающих друг друга в разрезе продуктов гипергенных процессов при подразумеваемом условии достаточно установившегося ступенчатого равновесия между преобразующими факторами и преобразуемыми гипогенными минеральными ассоциациями (породами и рудами).

Широко известны обобщения школы И. И. Гинзбурга, которые дали обоснование универсальной схеме зональности процессов и соответственно продуктов выветривания, где профиль коры выветривания расчленен по преобладающим геохимическим процессам на 1) наиболее глубокий горизонт дезинтеграции, гидратации и начала выщелачивания; 2) горизонт конечной гидратации, развития выщелачивания и начала окисления; 3) горизонт конечного выщелачивания, развития гидролиза и окисления; 4) верхний горизонт интенсивного окисления и конечного гидролиза.

Каждому горизонту в указанной зональности соответствует вполне определенный набор новообразованных минералов, морфология и физическое состояние продуктов выветривания.

При формировании зоны гипергенеза рудных месторождений в числе факторов, преобразующих гипогенные минералы, на первое место выдвигаются гидролизные и окислительно-восстановительные процессы, в том числе и благодаря деятельности микроорганизмов. Как и в корам выветривания, действенными здесь остаются явления дезинтеграции, выщелачивания и гидратации первичного материала, а также реакции гидролиза и процессы кристаллизации гипергенных фаз из растворов. Поэтому указанная (для профиля коры выветривания) принципиальная схема чередования горизонтов в полном профиле зоны гипергенеза рудных месторождений в целом хотя и сохраняется, но наполняется конкретным и специфическим содержанием.

1. Наиболее глубокий горизонт начала выщелачивания и гидратации реализуется в виде горизонта с процессами выщелачивания, кристаллизации из насыщенных растворов солевых минералов (сульфаты, арсенаты и др.), протекания обменных реакций типа

сульфид₁+сульфат₁ → сульфид₂+сульфат₂ и проявления восстановительных процессов (образование сульфидов путем биогенной реакции сульфатов; выделение куприта и самородной меди). Данный горизонт может быть назван горизонтом дезинтеграции и восстановительных процессов.

2. Горизонт конечной гидратации, конечного выщелачивания и начала окисления реализуется в виде горизонта образования солевых гипергенных минералов нередко с недоокисленными катионами в составе. Примером могут быть мелантеритовые горизонты зоны гипергенеза, формирующиеся в условиях криогенеза. Данный горизонт может быть назван горизонтом гидратации и начального окисления.

3. Горизонт интенсивного развития гидролизных и окислительных процессов, представленный минералами кислородных и иных (преимущественно основных) солей типа ярозита, фиброферрита, малахита, брошантита, скородита и пр. Характерна деятельность окисляющих бактерий. Наиболее целесообразное название данного горизонта — гидролизно-окислительный.

4. Горизонт интенсивного окисления, обычно реализующийся в форме «железной шляпы», сложен главным образом гидроксидами и оксидами железа, марганца, кобальта, олова и прочих элементов.

Специфическим, но характерным примером полного профиля зоны гипергенеза могут служить надежно установленные разрезы приповерхностных частей сульфидно-кварц-касситеритовых месторождений Северо-Восточной Якутии, сформировавшиеся в криогенных условиях, где, снизу вверх, новообразованные по пирротину дисульфиды железа сменяются мелантеритом, последний — фиброферритом. Верхи гипергенного профиля характеризуются широким развитием гидроксидов железа.

Примерами могут служить также зоны гипергенеза свинцово-цинковых месторождений Алтая и Забайкалья (см. табл. 40), сульфидно-оловянных месторождений Комсомольского рудного района [30] и колчеданного месторождения Майканн [25]. Последняя описана ниже, в разд. 3.2.

Под неполным профилем зоны гипергенеза целесообразно понимать закономерный, но неполный набор гипергенных продуктов и соответственно горизонтов — также сформированный при условии достижения определенного равновесия гипергенных факторов с окисляющимися рудами.

Возникновение неполных профилей зоны гипергенеза может проходить двумя путями.

1. В условиях достаточно расчлененного рельефа скорость механического разрушения рудного тела может иметь тот же порядок величины, что и скорость химического изменения гипогенных руд. При этом верхние горизонты гипергенного профиля будут представлены лишь остаточными (от эрозии) пятнами или отсутствовать.

2. Подобно корам выветривания при недостаточно благоприят-

ных условиях процессы гипергенеза на рудных месторождениях могут не завершаться и останавливаются на определенной минерально-геохимической стадии, равновесной данным генетическим условиям.

При особо интенсивном выветривании в профиле могут выпадать промежуточные подзоны, вплоть до сведения его к одному горизонту конечного гидролиза, развитому непосредственно по дезинтегрированному субстрату. Поэтому вполне оправдано введение понятия сокращенного профиля зоны гипергенеза, где в наборе продуктов гипергенеза некоторые горизонты профиля гипертрофированы в ущерб развитию остальных, соответствующих полному профилю. Последние иногда могут вообще отсутствовать. Так, в условиях влажного климата, например на Среднем Урале, приток растворов в нижние части зоны гипергенеза колчеданных месторождений сравнительно велик. Поэтому окисление железа здесь происходит относительно рано, а разбавление вод настолько сильно, что без промежуточной солевой (ярозит) стадии происходит формирование непосредственно гидроксидов железа, благодаря чему горизонты полного профиля, характерные, например, для Майкаина, находящегося в существенно иных климатических условиях, здесь не возникают [38].

Вне приведенной систематики профилей при эксплуатации месторождений целесообразно выделять техногенные профили, т. е. закономерные наборы продуктов процессов гипергенных по своей сути, но полностью иницированных освоением рудных месторождений. В условиях интенсивной разработки месторождений своеобразные полные профили формируются редко, но именно по этой причине степень проработанности профиля (зрелость зоны гипергенеза) должна оцениваться особенно внимательно.

Наконец, также при отработке месторождений приходится иметь дело с техногенно преобразованными профилями зоны гипергенеза, т. е. с набором последовательно сменяющихся друг друга в разрезе продуктов гипергенных процессов, который существенно искажен или дополнен (по сравнению с незатронутыми промышленным освоением участками зоны гипергенеза) продуктами техногенеза. Примеры подобных профилей имеются на разрабатываемых оловорудных месторождениях Восточной Сибири.

При оценке степени проработанности (полноты) гипергенного профиля не менее важным моментом, чем характер зональности, является стадийность формирования зоны гипергенеза.

Необходимо отметить, что стадийность, фиксируемая при изучении зоны гипергенеза закономерной сменой во времени геологически существенных, характерных минералов (не в меньшей степени — и устойчивых минеральных ассоциаций — см. разд. 3.4), наиболее законченно отражается в полных гипергенных профилях, когда разросшиеся до существенных мощностей (метры, десятки метров) отграниченные друг от друга горизонты соответствуют

отдельным стадиям минералообразования. Здесь, возможно, имеется некоторая параллель с разрастанием во времени отдельных зон при гипогенном метасоматозе. Действительно, в обоих случаях происходит перемещение достаточно отчетливых границ между зонами в направлении потока преобразующих природных агентов, а потому в каждом пункте наблюдения при полевых исследованиях проход очередной межгоризонтной границы приводит к образованию следующего в генетической очередности типоморфного минерала (или устойчивой минеральной ассоциации). Несомненно, однако, что во многих случаях предлагаемая простая схема развития стадийности гипергенеза усложняется ограничивающим влиянием природной фазовой границы — зеркала подземных вод, еще в большей степени — его колебаниями при тектонических, а также сезонных и более длительных климатических циклах; во многих случаях — латеральным движением подземных вод.

На наиболее ранних этапах формирования гипергенных профилей говорить о стадийности преждевременно, поскольку при проникновении преобразующих агентов в руду, предварительно в какой-то мере дезинтегрированную физическим выветриванием или технологическими операциями, продукты гипергенеза в совокупности образуют плохо выраженный, недифференцированный, зачастую прерывистый горизонт толщиной в несколько сантиметров-дециметров. В нем при тесном переплетении малоразвитых процессов типа диффузионного и инфильтрационного метасоматоза продукты гипергенеза развиваются практически одновременно.

В последние годы все более отчетливо становится очевидным, что интересы повышения эффективности изучения зоны гипергенеза рудных месторождений настоятельно требуют характеристики стадий не столько с точки зрения минерального состава соответствующих продуктов гипергенеза, сколько с точки зрения расшифровки генетических условий протекания этого процесса. Здесь имеется в виду кислотность — щелочность, окислительно-восстановительный потенциал и состав минералообразующих растворов, и не только их «валовый» состав, но и конкретные формы нахождения отдельных элементов в растворе, количественное соотношение этих форм. Непосредственно зафиксированный минеральный состав отдельных стадий гипергенеза свидетельствует об этом лишь косвенно. Достаточно упомянуть о том, что соотношение кобальта и никеля в эритрине и аннабергите не соответствует этому соотношению в маточном растворе, что регулируется соответствующим коэффициентом распределения. Именно поэтому при анализе стадийности гипергенеза первостепенное значение приобретает изучение и использование типоморфизма гипергенных минералов, на основе чего могут предлагаться «геологические потенциометры» и другие критерии.

Примерами генетической интерпретации гипергенной стадийности могут служить излагаемые ниже в гл. 3 результаты для Ховуаксинского, а также для оловорудных месторождений Комсомольского района.

2.5. ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Представление о сфере холода, введенное в науку еще М. В. Ломоносовым («студеный слой атмосферы» — «ледовитое море» — «мерзлые земли», 1757), Ж. Фурье («вековое охлаждение Земли», 1820) и А. Б. Добровольским («криосфера», 1923) [23], получило дальнейшее развитие в трактовке областей охлаждения в земной коре (до температур $+4^{\circ}\text{C}$ — точки максимальной плотности воды — и $+31^{\circ}\text{C}$ — критической точки углекислоты), исходящей из понимания исключительной роли воды и углекислого газа в существовании биосферы и впервые обоснованной В. И. Вернадским. Понятие криосферы, базирующееся на температурном принципе, определяется как пульсирующая система зоны теплового взаимодействия атмосферы, гидросферы и литосферы, характеризующаяся отрицательной или нулевой температурой, при которой вода, содержащаяся в геосферах в парообразном, свободном или химически и физически связанном с другими компонентами виде, может существовать в твердой фазе [23].

Подобно ставшему классическим разделению Земли на три различные по фазово-агрегатному состоянию оболочки, криосфера подразделяется на газообразную (криоатмосферу), жидкую (криогидрозону) и твердую (криолитозону и гляциозону, образуемую снегом и льдом) составные части. Обсуждая вопрос о криосфере как о водообменной системе можно представить ее как «термодинамическую машину», в которой основным источником энергии служит солнечная радиация, стоком — излучение в космическое пространство, а «рабочим веществом» — вода, претерпевающая в ходе разнообразных циклических процессов все виды своих фазовых превращений: испарение и конденсацию, замерзание и плавление, облимацию (превращение пара в лед, минуя жидкую фазу) и сублимацию [23].

Криолитозона и гляциозона, содержащие подземные (включенные в деятельный слой почвогрунтов и мерзлую зону литосферы) и поверхностные льды (налегающие на сушу и плавучие), непосредственно участвуют в планетарном водообмене своими эпизодическими, кратковременными и сезонными образованиями, среди которых с рассматриваемой точки зрения выделяются сезонно-мерзлые (ежегодно и в отдельные годы) почвы и горные породы: сезонные снег и лед суши, питающие при протавании поверхностный и подземный сток, а также кратковременные и сезонные льды пресных и соленых водоемов, сильно влияющие на их гидрологический режим. Функции же многолетних образований обеих этих зон с очевидностью определяются тем, что, например, вечно-мерзлые толщи льдонасыщенных горных пород, выполняющих обычно роль криогенных водоупоров, практически всегда пронизаны таликами различного генезиса (подрусловыми, подозерными, инфильтрационными, жильными и др.), через которые осуществляется взаимосвязь между поверхностными и подземными водами, т. е. происходят питание и разгрузка непромерзших участков

водоносных горизонтов. Подземные ледяные тела (полигональные системы жил, пластовые залежи, ядра бугров пучения и др.) интенсивно протаявают при выходе на дневную поверхность, формируя элементы гидросети в создающихся термокарстовых формах рельефа [23].

Области, подверженные хотя бы кратковременному воздействию отрицательных или нулевых температур (например, при заморозках, граде, эпизодических снегопадах и т. п.), выходят далеко за пределы современного распространения многолетнемерзлых горных пород и в СССР представлены всюду, кроме субтропиков Закавказья. Отсюда ясна актуальность комплексного изучения криогенных образований, методов их классификации и районирования и, в частности, организации наблюдений в области минерального состава и условий формирования зоны гипергенеза рудных месторождений в криосфере (криолитозоне).

Сравнение минерального состава северных гипергенных зон с окисленными рудами, формирующимися в немерзлотных районах, показывает, что в большинстве случаев здесь в верхних горизонтах совмещены гипергенные минеральные ассоциации, развивающиеся в обычных условиях в самых разных частях профиля зоны окисления: самородные элементы, гипергенные сульфиды, «лимониты отложения», все сульфаты, оксиды кремния и меди (в обычных условиях в низах зоны гипергенеза), фосфаты, силикаты, карбонаты кальция и висмута, сурьмяные охры (в обычных условиях в верхних горизонтах профиля) и т. д. Поэтому нет оснований рассматривать криогенные зоны окисления как сохранившиеся корни древних домерзлотных зон, «законсервированные» мерзлотой [29].

Вместе с тем верхняя часть криогенных зон окисления обнаруживает много общего в минеральном составе с окисленными рудами, развивающимися в отсутствие мерзлоты, т. е. там, где могут существовать растворы, и окислительный процесс не имеет каких-либо отличительных зональных особенностей. Наблюдаемые в северных золоторудных месторождениях элементы вторичной зональности тесно связаны со следами былой деятельности гипергенных сульфатных кислых растворов [29].

В сульфатных зонах окисления, являющихся типичными криогенными образованиями богатых сульфидных руд, признаки развития оксидного процесса в миниатюре обнаруживаются лишь в приповерхностном горизонте. Это свидетельствует о формировании здесь в настоящее время оксидных продуктов и незначительном перераспределении (по вертикали ограничиваемом несколькими метрами от поверхности) рудных компонентов, включая в соответствующих месторождениях и золото.

Более сложной представляется история формирования наиболее широко развитых на отечественном Севере сульфатно-оксидных зон окисления, сформированных в криогенной обстановке на малосульфидных месторождениях и обладающих следующими особенностями [29]: 1) широкое распространение лимонита и

сульфатов магния, кальция, меди, цинка, алюминия; 2) постоянное присутствие карбонатов; 3) преобладание метасоматически замещенных генераций гипергенных минералов; 4) развитие не-контрастного вторичного золотого, серебряного и фрагментарно-сульфидного обогащения; 5) незначительная протяженность на глубину (до 5—10 м) интенсивно окисленных руд.

При этом среди богатых сульфидных руд следы четвертичной оксидизации, связанные с возобновлением режима просачивания поверхностных вод в глубину, маскируются интенсивным распространением сульфатных образований. Это указывает также и на краткость периода оксидизации, и на малые количества появляющейся влаги, недостаточные для растворения больших масс сульфатных минералов.

Период оксидизации сульфатных образований связывается с эпохами потепления климата, такими как позднплейстоценовое межледниковье. При этом, независимо от числа холодных и теплых эпох, возникновение наблюдаемых в настоящее время сульфатных минералов в разрезе малосульфидных руд приурочено к последнему значительному похолоданию в конце позднего плейстоцена, сформировавшему температурное поле, близкое к современному [29].

В развитии сульфатно-оксидных зон окисления можно выделить четыре главных этапа: древней оксидизации, ранней сульфатизации, поздней оксидизации и современной сульфатизации. Следы гипергенных изменений, происходивших в период древней оксидизации (палеоген—нижний плейстоцен), в малосульфидных рудах не были столь значительными, чтобы уцелеть при последовавшей длительной эрозии.

При развитии нижнеплейстоценового похолодания и формировании затем многолетней мерзлоты (точность датировки здесь не имеет значения) рассматриваемые месторождения подверглись глубокой сульфатизации. В результате атмосферного окисления в толще мерзлых пород, вплоть до глубины 50—100 м, на поверхности сульфидов возникли скопления растворимых сульфатов с малым количеством кристаллизационной воды [29].

Кристаллизация свободной воды сопровождалась выделением растворенного в ней воздуха, содержащего около 30 % кислорода (при субнулевой температуре в 1 л воды растворено около 20 мг кислорода), а также высвобождением дополнительного количества этого газа в атомарном виде при формировании кристаллической структуры льда. Расчеты Тютюнова показали, что при образовании 1 м³ льда из воды дополнительно выделяется 130 мг атомарного кислорода.

Поскольку кристаллизация воды является экзотермическим процессом с чрезвычайно малой величиной активационного барьера, в области фазовых переходов создаются условия для инициирования реакций окисления. Преимущественным развитием пользуются реакции окисления сульфид-ионов моносульфидов, имеющие самые низкие значения энергии активации [29].

Процессы атмосферного окисления продолжают развиваться и после установления стационарного режима мерзлоты за счет миграции атмосферного воздуха в трещиноватых горных породах. Общее незначительное количество жидкой фазы (в зоне реакций сульфатизации), присутствующей главным образом в виде адсорбированной влаги, обычно определяет преимущественное развитие водных бесструктурных или маловодных кристаллических сульфатных соединений.

Период поздней оксидизации связан, как указывалось выше, с эпохами потепления: например, для территории Северо-Востока — с позднплейстоценовым межледниковьем, по Н. А. Шило [29]. Этот процесс охватил прежде всего руды месторождений, располагающихся внутри ареала древнего оледенения, в районах, где происходила активная деградация мерзлоты (Аляска, Чукотка, побережье Охотского моря, Охотско-Колымский водораздел, Забайкалье, Сибирь, Урал и др., Фенноскандий). Появление в зонах окисления этих месторождений свободной воды ознаменовалось широким развитием в них процессов гидратации и растворения сульфатных минералов. Поскольку растворению подвергались сульфаты с малым количеством кристаллизационной воды, то в рудных телах деградация мерзлоты шла в более быстром темпе, чем во вмещающих породах, за счет выделения часто значительной теплоты растворения.

При растворении сульфатов в зонах окисления локально возникают концентрированные сернокислые растворы, активно выщелачивающие жильную массу и рудное вещество, создаются благоприятные условия для миграции многих химических элементов. С этим периодом связано глубокое проникновение в руды скородита, лимонита, гипса, гидроксидов марганца и, в соответствующих месторождениях, перераспределение золота [29].

Как показали исследования процессов криогенеза на золоторудных месторождениях, перераспределение рудного вещества в период поздней оксидизации происходило в основном в объеме рудных тел, мало затрагивая боковые породы, остававшиеся, вероятно, еще в мерзлом состоянии. Сульфатные растворы быстро нейтрализовались, особенно в рудах с заметным содержанием карбонатного материала в жильной массе. При этом оксидизация рудного материала носила пассивный характер и окисляющее действие просачивающегося раствора было незначительным.

На месторождениях, например Удоканском, где к периоду оксидизации еще сохранялись древние оксидные образования, режим просачивания, как правило, восстанавливался медленнее. В ходе общей деградации мерзлоты у поверхности возобновились оксидные окислительные процессы, и из слабокислых растворов, поступающих на глубину, выделялись перекристаллизованные брошантит, линарит, цианотрихит, а затем — уже в нейтральных средах — карбонаты меди и цинка.

Наступление новой волны похолодания положило начало современному этапу развития сульфатно-оксидных зон гипергенеза.

В промерзшей части рудных тел вновь стали развиваться реакции атмосферной сульфатизации, а продвижение вниз фронта многолетней мерзлоты создавало условия для выделения гипергенных минералов в результате эффекта «высаливания» [29].

Таким образом, вблизи поверхности первыми фиксируются гидроксиды и карбонаты. Сульфатные минералы при замерзании пресных вод отлагаются одними из последних и наблюдаются уже на значительной глубине. В профилях сульфатно-оксидных зон гипергенеза широко распространен лед (до глубины >100 м), vyplняющий трещины в рудных телах. Минерализация его всегда повышена.

Формирование сегрегационного льда сопровождается возникновением локальных и кратковременных электрических полей. Исследование этих специфических эффектов, предпринятое К. Рибейро, Э. Уоркманом и С. Рейнольдсом, В. И. Арабаджи, Ф. И. Баяндиной, Р. И. Коркиной и др. [29], показало, что при замерзании воды создается разность потенциалов между твердой и жидкой фазами, достигающая 200 мВ. Вода при этом заряжается положительно, а лед — отрицательно. С подобными явлениями может быть связано образование выделений самородного золота, серебра и меди в зонах гипергенеза, формирующихся в криогенезе. Ионы благородных металлов, обладающие наиболее низкими значениями потенциала восстановления, могут заимствовать электроны на контакте раствор — лед, характеризующимся разными зарядами, и выделяться в самородном виде в массе льда.

Со времени последнего оледенения развитие сульфатно-оксидных зон гипергенеза северных месторождений благородных металлов протекало в условиях, близких к современным. С этим этапом связано возникновение незначительного количества метасоматических генераций сульфатов Fe, Cu и Zn, а также формирование общего зонального распределения гипергенных минералов в соответствии с термодинамической зональностью мерзлой толщи.

В современных условиях преобразования рудного материала происходят в сезонно-талом слое в верхних горизонтах мерзлых руд. Эпизодическое действие оказывают просачивающиеся сюда поверхностные воды; однако основная минералообразующая роль принадлежит мигрирующим в «верхнем ярусе» мерзлых пород плеченым водам и электрохимическим процессам [29].

Наличие растворимых сульфатных минералов в рудах северных месторождений создает условия для формирования локальных естественных электрических полей. При растворении сульфатов в пленках связанной воды возникает среда, способная поддерживать протекание электрического тока в мерзлых породах, и градиент pH растворов, обуславливающий разницу в электродных потенциалах сульфидов.

Над рудными телами таких месторождений наблюдаются четкие отрицательные аномалии потенциала. Аномальное поле рудных объектов в первом приближении не зависит от количества суль-

фидов в рудах, составляя повсеместно 0,10—0,15 В [29]. О протяженности катодной области на глубину можно судить по условиям деполяризации сульфидного катода. В сезонно-талом слое деполяризация осуществляется активно путем всех известных реакций этого цикла, по Г. Б. Свешникову [29], и сопровождается образованием сульфидов и металлов. Мощность слоя, в котором катодная деполяризация реализуется со скоростью, обеспечивающей работу природных гальванических элементов, составляет, например, для территории Северо-Востока 15—20 м. Анодная область природных гальванических элементов простирается в глубь мерзлоты на многие десятки метров.

Таким образом, в настоящее время, фиксирующее определенный этап криогенеза в полярных и приполярных областях, в качестве гипергенных образований, не содержащих сульфиды, и в меньшей степени на малосульфидных месторождениях весьма характерны сульфатные зоны гипергенеза. Возраст таких гипергенных зон оценивается как послеледниковый [14].

Если опустить факт повсеместного распространения в криогенных зонах гипергенеза льда, который в минералогическом отношении изучен совершенно неудовлетворительно, то приходится констатировать, что в таких зонах не встречаются специфические минералы, которые позволяли бы говорить о «типоморфизме присутствия». Здесь можно говорить в большей мере о «типоморфизме массовой кристаллизации», имея в виду, например, фиброферрит в зоне гипергенеза сульфидно-касситеритовых месторождений. Следует, кроме того, подчеркнуть, что другие типоморфные характеристики минералов криогенных зон гипергенеза (марказит, мелантерит, самородная сера, скородит, ярозит и т. д.) пока практически не изучены, хотя актуальность такого направления в исследовании минералов не вызывает сомнений [2].

В качестве первых данных по типоморфизму криогенных минералов можно указать на кристаллохимические особенности брешантита, выявленные при изучении Удоканского месторождения меди. Установлены постоянный дефицит гидроксильных групп в структуре этого сульфата (нехватка воды) и широко проявленный изоморфизм OH—O , связанный с высокой активностью кислорода в условиях криогенеза, показанной выше.

В силу особенностей эндогенной металлогении Северо-востока СССР на территории классического развития многолетней мерзлоты зафиксированы оловорудные (как коренные, так и продуцируемые ими россыпные) месторождения касситерит-кварцевой формации. Часто в коренных касситеритовых рудах содержится существенное количество сульфидов, которые в зоне криогипергенеза подвергаются деструкции. Последняя имеет непосредственную и значительную важность даже и в тех случаях, когда количество сульфидов составляет всего порядка 10 % от объема жильной массы. Дело в том, что окисление сульфидов и сульфоарсенидов является «капсюлем-детонатором» исключительно важного в практическом отношении процесса высвобождения касситерита

из коренной руды в элювий, что является первым и во многом определяющим этапом формирования оловорудных россыпей.

Таким образом, изучение зон криогипергенеза, содержащих первичные сульфиды касситеритовых месторождений Северо-востока СССР, на протяжении в основном последних 30 лет оказалось весьма важным. Здесь достаточно указать на известные результаты С. С. Смирнова и др., И. Я. Некрасова, О. П. Иванова [14], Е. Д. Кравцова [18], В. М. Питулько [29]. Эти и некоторые другие работы получили обобщение в статье Т. М. Амичба [2], которая использовала также обширные собственные результаты 15-летнего изучения такого рода объектов междуречья Яны и Индигирки. Некоторая дополнительная информация по криогипергенезу содержащих первичные сульфиды касситеритовых месторождений Северо-Янского, Южно-Янского и Яна-Адычанского районов получена одним из авторов настоящего справочного руководства в ходе работ, выполнявшихся на протяжении пяти последних лет.

Особенностью зон гипергенеза в условиях многолетней мерзлоты месторождений касситерит-кварцевой формации является значительная глубина и преимущественно сульфатный состав, часто с отчетливо проявленной зональностью.

Установлено, что наиболее мощные криогенные зоны окисления встречаются в пирротинсодержащих рудных телах. Особенностью изменения пирротина, определяемой низкой активностью кислорода в начальную стадию процесса, является факт его неполного окисления: окисляется лишь входящая в его состав сера, в то время как железо остается в закисной форме. Этим, по-видимому, объясняется преимущественное развитие подзоны закисных сульфатов (в основном мелантерита) в пределах зоны окисления [2].

Непосредственно на границе с пирротином развиваются гелеобразные, колломорфные массы мельниковита, которые со временем, видимо, раскристаллизовываются, превращаясь в марказит.

Следующий, по направлению к дневной поверхности, горизонт зоны гипергенеза (фиброферритовый) имеет примерно на порядок меньшую мощность (табл. 42). Несмотря на окисленную форму входящего в его состав железа, фиброферрит (и гораздо менее распространенные сложные сульфаты Fe^{3+} , ассоциирующие с ним) устойчив практически только *in situ*. При вскрытии поверхностной части месторождения разведочными канавами и траншеями фиброферрит фиксируется особенно в зимний период на протяжении нескольких месяцев. В дальнейшем он интенсивно гидролизуется (в основном до гидроксидов Fe^{3+}), оставляя характерные голубовато-зеленые тестообразные продукты, к которым, таким образом, термин вторичные подходит куда меньше, чем третичные (вторичные по вторичным). Подобную картину можно наблюдать на месторождениях Тасаппа и Укачилкан. В редких случаях свежие выходы фиброферрита сохраняются и на поверхности, но для этого требуется соответствующий рельеф (крутые склоны), обеспечи-

Таблица 42

Характерные черты криогенной зоны гипергенеза оловорудных месторождений, по Т. М. Амичба [2]

Месторождение	Доля окисленных руд в рудном теле, %	Глубина распространения зоны гипергенеза, м		■ Характер зональности ■	Мощность горизонтов зоны гипергенеза, м		
		средняя	максимальная		лимонитовой	фиброферритовой	мелантеритовой
Иллитас	Данные отсутствуют	200	Данные отсутствуют	Нечеткий	1	Данные отсутствуют	Редко превышает мощность остальной части зоны
Депутатское	20—30	100	200	Четкий на отдельных рудных телах	1—3	3—5	40—100
Лазо	Данные отсутствуют	150	200		Данные отсутствуют		
Эге-Хая	То же	Данные отсутствуют	200	Четкий	0,5—1	3—7	50—70
Дьяхтардах	20—40	100	200	Четкий	0,1—1	1—5	20—100

вающий непрерывное возобновление свежей поверхности минерала (месторождения Бургавли и Укачилкан).

Самый верхний горизонт криогенного профиля всегда лимонитовый, и, несмотря на наименьшую мощность, он присутствует (при наличии сульфидов и сульфоарсенидов железа в коренной руде) практически всегда, фиксируя самую устойчивую в условиях ежегодного цикла криогенеза ассоциацию гидроксидов железа.

Показанная в табл. 42 и описанная выше зональность является достаточно устойчивой и характерной.

2.6. ОСОБЕННОСТИ ТИПОМОРФИЗМА МИНЕРАЛОВ ОКИСЛЕННЫХ РУД

Изучение типоморфизма минералов представляет собой теоретически и практически чрезвычайно важное направление в минералогии. Прочно оформившееся в последнее время, оно включает исследования по двум главным проблемам: 1) выявление общих методологических принципов и подходов в учении о типоморфизме; 2) изучение типоморфных признаков отдельных минералов и их парагенетических ассоциаций. Сразу же отметим, что в настоящее время в обоих случаях большее внимание уделяется исследованию типоморфизма эндогенных минералов и их парагенезисов, с которыми, собственно, и связаны как накопленный опыт, так и успехи в теории и методологии.

Понятие типоморфизм минералов рассматривается и трактуется по-разному, и даже с наиболее современной формулировкой, согласно которой типоморфизм определяется как отражение в составе, структуре и формах выделения минералов влияния конкретных физико-химических условий минералообразования [28, 32], нельзя полностью согласиться. Представляется необходимым акцентировать внимание исследователей на возможность выхода путем изучения типоморфизма не только на физико-химическое состояние минералообразующей среды, как указано выше, но и на геологические условия (обстановки) процессов минералообразования, а также на кинетические параметры последних. В таком комплексном подходе к рассматриваемому понятию видится главная практическая сущность учения о типоморфизме в минералогии, связывающего состав, структуру и морфологию отдельных минералов с историей формирования месторождения.

Необходимо еще раз подчеркнуть органическую взаимосвязь исследований по типоморфизму с развитием и совершенствованием систематики минералов, в частности, с работами по выделению минеральных разновидностей. В соответствии с неоднократными выступлениями авторов на Совещаниях по минералогической номенклатуре и терминологии (Киев, Керчь, Черноголовка), а также в связи с хорошо известными работами В. С. Соболева, Ж. Орселя и Д. П. Григорьева по данной проблеме, только устойчивое повторение (воспроизведение) в геологическом процессе определенных особенностей состава и свойств минералов является глав-

ным условием для выделения минеральных разновидностей. В то же время характеристики минерала, устойчиво воспроизводимые определенным процессом минералообразования, только и могут быть использованы в качестве типоморфных, указывающих на протекание этого процесса.

В настоящее время предпринимаются усилия в направлении на решение количественной характеристики надежности типоморфных признаков минералов. Вводится понятие степени типоморфизма, определяемой отношением количества минеральных индивидов, содержащих некоторый типоморфный признак, к общему числу данных индивидов [28]. Представляется, что такая характеристика имеет две уязвимые стороны.

Во-первых, даже такая высокая частота встречаемости признака (как 50 %) говорит о полной его непригодности в качестве типоморфного, поскольку он столь же часто встречается, как и отсутствует. Следовательно, степень типоморфизма (СТ) по крайней мере должна быть не тождественна частоте встречаемости признака в данном парагенезисе (обозначим ее V_1) и отсчитываться от уровня $V_1=50\%$, т. е. иметь вид $2(V_1 - 50\%)$. В таком случае СТ будет принимать положительные значения от 0 до $+100\%$ у признаков, для которых типоморфным является их присутствие, и отрицательные значения от 0 до -100% у признаков, для которых типоморфным является их отсутствие.

Во-вторых, даже в такой улучшенной форме степень типоморфизма не строго характеризует надежность типоморфного признака, поскольку не учитывает, что полностью надежный признак присутствует во всех индивидах изучаемого минерала в данном парагенезисе и обязательно отсутствует во всех индивидах этого минерала за рамками данного парагенезиса. Если такое отсутствие не имеет места, то степень типоморфизма, в том числе и рассчитанная по приведенной выше формуле, будет более или менее существенно завышать оценку надежности типоморфного признака. Таким образом, последняя (назовем ее индексом типоморфизма ИТ) должна учитывать встречаемость рассматриваемого типоморфного признака за рамками данного парагенезиса (обозначим ее V_2) и соответственно вычисляться по формуле $ИТ = (V_1 - 50\%) - (V_2 - 50\%) = V_1 - V_2$.

Геологическую информативность индекса типоморфизма можно показать следующими условными примерами.

1) $V_1 = V_2 = 0$. Рассматриваемым признаком изучаемый минерал не обладает, а потому его типоморфное значение равно нулю. ИТ также равен нулю.

2) $V_1 = V_2 = 100\%$. Рассматриваемым признаком изучаемый минерал обладает всегда, а потому его типоморфное значение равно нулю, ИТ = 0.

3) $V_1 = 100\%$, $V_2 = 0$. Присутствие рассматриваемого признака в изучаемом минерале — индикатор абсолютно надежный. ИТ = $+100\%$.

4) $V_1=50\%$, $V_2=50\%$. Не зафиксировано ни преобладание встречаемости, ни отсутствие рассматриваемого признака в минерале как в данном парагенезисе, так и в других, а потому его типоморфное значение равно нулю. ИТ=0.

Приведенных примеров достаточно для того, чтобы убедиться в практической приемлемости индекса типоморфизма в качестве количественной характеристики надежности типоморфных признаков. Впоследствии может быть развита более строгая* вероятностная теория для ее оценки, но потребность в ней появится лишь тогда, когда накопление числовых данных по встречаемости типоморфных признаков станет массовым явлением и в конце концов обязательной процедурой при исследованиях по типоморфизму.

Совершенно очевидно, что как выделение типоморфных признаков, так и обоснование минеральных разновидностей требует исследования достаточно большого числа образцов минералов, без чего рассматриваемые предложения не могут иметь реального смысла.

Переходя к типоморфизму минералов, образованных в составе окисленных руд, следует указать на такие особенности гипергенного минералообразования, как узкие пределы колебаний РТ-параметров минеральной среды и, наоборот, значительные изменения во времени и пространстве состояния гипергенных растворов (Еh—рН-состояние, концентрация и химические потенциалы компонентов, парциальное давление растворенных газов) и на существенную роль коллоидных систем, на функционирование микроорганизмов.

Конкретный анализ гипергенных систем показывает целесообразность их рассмотрения не только на примере классической модели зоны окисления рудных месторождений [34], но и с учетом одновременно протекающих корообразующих процессов на вмещающих оруденение породах, наличия криогенеза во многих рудных месторождениях (в СССР многолетнемерзлые породы, в том числе рудовмещающие, развиты на половине территории страны), с учетом активного развития техногенных явлений (в том числе и минералообразования), связанных с освоением месторождений (разработка, складирование и транспортировка руд).

В гипергенных системах, особенно в зоне многолетнемерзлых пород, в высокой степени проявлена цикличность минералообразования, выражающаяся в многократном повторении одних и тех же парагенетических ассоциаций, накладывающихся друг на друга, и обусловленная повторяемостью обстановок минералообразования во времени, особенно сезонных, что обычно затрудняет ведение стадияльного анализа гипергенного процесса.

К настоящему времени накоплен большой материал по составу, свойствам и морфологии минералов окисленных руд, который

* В частности, учитывающая относительную распространенность различных парагенезисов с участием изучаемого минерала.

свидетельствует о нередко широком варьировании этих данных для отдельных минералов. Достаточно обратить внимание на результаты многочисленных гониометрических измерений природных кристаллов — среди них имеются обширные сведения для гипергенных минералов. Уже из классических работ этого плана (Н. И. Кокшаров, П. В. Еремеев, Е. С. Федоров, М. И. Толстопятов, П. Грот, В. Гольшмидт, Г. Вернер, Й. Брейтгаупт и др.) видно, что для большого списка минералов окисленных руд (вульфенит, повеллит, гипс, брошантит, эритрин, крокоит, мелантерит, куприт, малахит, церуссит, пироморфит, олівенит, клиноклаз, ванадинит и многие другие) известны по 2—3 морфологические формы, несомненно отвечающие разным условиям кристаллизации этих минералов. Для них нередко имеются данные по изменению химического состава, оптических и других физических свойств. И в то же время приходится констатировать, что указанные материалы практически ни в одном случае не содержат информации об условиях образования соответствующих минералов, а потому не могут быть использованы в качестве типоморфных признаков.

Имеющиеся данные по типоморфизму минералов окисленных руд весьма оригинальны. В большинстве примеров типоморфным служит присутствие в рассматриваемом парагенезисе того или иного минерала, а не его свойства или признаки («типоморфизм присутствия»). Типоморфный минерал используется для реконструкции Eh—pH-состояния раствора (по данным его синтеза или прямого измерения этих параметров при техногенном минералообразовании), для определения содержания в растворе других компонентов или для прогнозирования характера минералообразующей реакции (гидролиз ионов, окислительно-восстановительный процесс, участие микроорганизмов, криогенез). Но при этом не учитывается возможность широкой изменчивости химического состава или структурных вариаций рассматриваемого минерала, которые должны внести существенные коррективы в полученную генетическую схему. К примеру, гётит может содержать изоморфный алюминий, повеллит — вольфрам, эритрин варьирует по содержанию не только никеля, но и магния, железа и даже кальция, что сопровождается переменной структурных характеристик этого арсената, олівенит нередко концентрирует изоморфный цинк и т. д. Каждый из отмеченных признаков, являясь индикатором истинной обстановки минералообразования, принадлежит к числу типоморфных. К сожалению, подобные сведения известны для весьма малого числа гипергенных минералов рудных месторождений. В качестве такого примера может быть приведено Ховуаксинское кобальт-никелевое месторождение, где типоморфные признаки ряда арсенатов использованы в стадильном анализе зоны гипергенеза (см. разд. 3).

Следует отметить практическое отсутствие данных по структурному типоморфизму минералов окисленных руд, соотносящемуся с дислокациями, дефектами, явлениями полиптипии в слонстых

структурах, искажением координационных полиэдров. В том же месторождении Хову-Аксы Со-аннабергит начальной стадии развития зоны гипергенеза, маркируя эту стадию, имеет неупорядоченную структуру, скорее, с пятикоординационным никелем и с резко заниженными оптическими свойствами.

Чаще в качестве типоморфных используются парагенетические ассоциации гипергенных минералов, более или менее надежным образом фиксирующие стадию развития зоны гипергенеза или позволяющие судить о физико-химической обстановке минералообразования на различных стадиях. При этом парагенетическая ассоциация становится типоморфной, если в ней содержится хотя бы один типоморфный минерал, в качестве которого обычно используются ставшие традиционными кальцит, малахит, хризоколла, халькантит, кварц, ярозит.

С целью выявления общего характера знаний по типоморфизму минералов окисленных руд были систематизированы разрозненные сведения по данному вопросу для гипергенных минералов оксидного, карбонатного, сульфатного и арсенатного классов, для чего, помимо личного опыта авторов, были проанализированы известные монографические работы, содержащие фактический материал [7, 9, 13, 34, 38, 40], а также данные по синтезу аналогов гипергенных минералов и по состоянию водных систем [7, 8, 47]. Результаты проведенного обобщения показаны в табл. 43—46.

Сведения, содержащиеся в таблицах, отражают довольно характерную картину. Среди них отсутствуют собственно типоморфные признаки минералов — особенности их химического состава, структуры и морфологии кристаллов и агрегатов. Данные по типоморфизму в основном сводятся к возможности установить стадию развития зоны гипергенеза или выявить состояние раствора и возможный тип минералообразующих реакций на стадии (благодаря содержанию того или иного минерала в парагенетической ассоциации, т. е. уже отмеченному «типоморфизму присутствия»).

Приведенный материал по типоморфизму оксидов, сульфатов, карбонатов и арсенатов вряд ли может быть дополнен большим числом дополнительных примеров из этих минеральных классов. Данными табл. 43—46 можно пользоваться в парагенетическом и стадийном анализе окисленных руд на месторождениях Со, Ni, Bi, Cu, Pb, Zn. Что касается других классов минералов (ванадаты, фосфаты, вольфраматы, силикаты и пр.), то подобные сведения для них имеются в еще меньшем количестве. Среди силикатов традиционной для типоморфного анализа является хризоколла — показателем щелочных условий на конечной стадии развития зоны гипергенеза месторождений с медной минерализацией. Следует привлечь должное внимание к слоистым силикатам, в большей степени связанным с «железной шляпой» и нередко концентрирующим рудные элементы (смектиты, гидрослюда, хлориды).

В развитие данных, содержащихся в табл. 43—46, была предпринята попытка рассмотреть вопрос о том, какие минералы и

Таблица 43

Оксиды и гидроксиды

Минерал	Состояние раствора, возможный характер процесса	Стадия формирования зоны гипергенеза
Кварц SiO_2	$\text{pH} > 8$, кристаллизация на кислотном барьере	Конечная
Опал $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Разложение кремнеземистых пород (например, сланцев) в кислой среде	Начальная
Куприт Cu_2O	$\text{pH} > 5$, $E_h < 0,2$ В, гидролизная реакция $2\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$	Начальная
Арсенолит As_2O_3	$\text{pH} < 6$, $E_h \approx 0,1$ В, гидролизная реакция	Начальная
Бисмит Bi_2O_3	Разбавленные ($\text{Bi} \ll 1\%$) с $\text{pH} = 7-9$ или концентрированные ($\text{Bi} \geq 1,0$) с $\text{pH} < 3$ растворы	Начальная и промежуточная
Лазаренкоит $\text{CaFe}^{3+}\text{As}_3^{3+}\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} \approx 5$, $E_h \approx 0,2$ В, гидролиз ионов Ca^{2+} , Fe^{3+} , As^{3+}	Начальная
Гетерогенит $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu})\text{O} \cdot 2\text{CO}_2\text{O}_3 + \times 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} > 8$, $E_h = 0,5-0,6$ В, окислительно-гидролизная реакция	Конечная
Гётит $\alpha\text{-FeO} \cdot \text{OH}$	Растворы с Fe^{2+} , $\text{pH} > 7$, окислительно-гидролизная реакция $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} \cdot \text{OH} + 3\text{H}^+ + \bar{e}$; в сульфатных системах осаждается при $\text{pH} = 2,0-4,6$	Промежуточная и конечная
Акаганеит $\beta\text{-FeO} \cdot \text{OH}$	Гидролиз высококонцентрированных сульфатов Fe^{3+} в бескарбонатной среде	
Лепидокрокит $\gamma\text{-FeO} \cdot \text{OH}$	Растворы с Fe^{2+} , $\text{pH} < 6$, медленная окислительно-гидролизная реакция	Начальная и промежуточная
Ферригидрит $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Быстрое (бактериальное) окисление Fe^{2+} , $\text{pH} > 7$	
Магнетит FeFe_2O_4	Растворы с Fe^{2+} , $\text{pH} > 7$, медленное окисление Fe^{2+} $3\text{Fe}^{2+} + 0,25\text{O}_2 + 3,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 7\text{H}^+ + \bar{e}$	Конечная

Т а б л и ц а 44

Карбонаты

Минерал	Состояние раствора, возможный характер процесса	Стадия формирования зоны гипергенеза
Кальцит CaCO_3	Кристаллизация из углекислого Са-содержащего раствора с $\text{pH} \geq 8$	Конечная
Со-кальцит	Со в растворе 14—40 мг/л	Начальная
Смитсонит ZnCO_3	Кристаллизация из углекислого Zn-содержащего раствора с $\text{pH} > 7$	Начальная, промежуточная, конечная
Церуссит PbCO_3	Кристаллизация из углекислого Pb-содержащего раствора с $\text{pH} > 7$	Начальная, промежуточная, конечная
Малахит $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Бикарбонатные растворы, содержащие меньше 0,014 г/л CO_2 при $\text{pH} \geq 8$. Гидролизная реакция $2[\text{CuHCO}_3]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	Конечная
Азурит $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Бикарбонатные растворы, содержащие больше 0,014 г/л CO_2 при $\text{pH} \geq 8$. Гидролизная реакция $3[\text{CuHCO}_3]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}^+$	Конечная

Т а б л и ц а 45

Сульфаты

Минерал	Состояние раствора, возможный характер процесса	Стадия формирования зоны гипергенеза
Сомольнокит $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Мелантерит $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Кристаллизация из медленно движущихся концентрированных серноокислых растворов с $\text{pH} < 3$, абиогенез, многолетняя мерзлота	Начальная
Кировит $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Выщелачивание кислыми растворами магния из метаморфических сланцев при повышенной температуре, возникающей в результате окисления пирита	Начальная
Бонаттит $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Кристаллизация из концентрированных серноокислых растворов с $\text{pH} < 6$ и $E_h > 0,2$ В	Начальная
Познякит $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$E_h = 0,4 - 0,5$ В, $\text{pH} = 4 - 5$, гидролизная реакция $4[\text{CuHSO}_4]^+ + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \times 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$	Начальная

Минерал	Состояние раствора, возможный характер процесса	Стадия формирования зоны гипергенеза
Брошантит $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	$Eh=0,4-0,5$ В, $pH=5-6$, гидролизная реакция $4[\text{CuHSO}_4]^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 + 3\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$	Начальная
Антлерит $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	$Eh=0,4-0,5$ В, $pH=5-6$, гидролизная реакция $3[\text{CuHSO}_4]^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4 + 2\text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}^+$	Начальная
Ярозит $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{OH})$	Концентрированные растворы с $pH < 3$, гидролизная реакция $3[\text{FeHSO}_4]^{2+} + \text{K}^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2 \times (\text{OH})_6 + \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+$. Биогенез	Начальная
Глоккерит $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}$	Гидролиз высококонцентрированных сульфатов трехвалентного железа в карбонатной среде	
Спанголит $\text{Cu}_6\text{Al}[\text{SO}_4]\text{Cl}(\text{OH})_{12} \times 3\text{H}_2\text{O}$	Кристаллизация из слабощелочных и близнейтральных растворов	Конечная

Таблица 46

Арсенаты

Минерал	Состояние раствора, возможный характер процесса	Стадия формирования зоны гипергенеза
Оливенит $\text{Cu}_2[\text{AsO}_4](\text{OH})$	Cu-As-содержащие растворы с $pH=4-5$. Гидролизная реакция $[\text{Cu}_2\text{HAsO}_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2[\text{AsO}_4](\text{OH}) + 2\text{H}^+$	Начальная
Адамин $\text{Zn}_2[\text{AsO}_4](\text{OH})$	Zn-As-содержащие растворы с $pH=4-10$. Гидролизная реакция иона $[\text{Zn}_2\text{HAsO}_4]^{2+}$	Промежуточная и конечная
Аустинит $\text{ZnCa}[\text{AsO}_4](\text{OH})$	Zn-As-содержащие растворы с $pH \geq 10$. Гидролизная реакция иона $[\text{ZnCaHAsO}_4]^{2+}$	Конечная
Тириолит $\text{Cu}_6\text{Ca}_2[\text{AsO}_4]_4(\text{OH}) \times 10\text{H}_2\text{O}$	Близнейтральные растворы. Гидролиз ионов $[\text{Cu}_2\text{HAsO}_4]^{2+}$ и $[\text{CaHAsO}_4]^0$.	Промежуточная, конечная
Фармаколит $\text{Ca}[\text{HAsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	As-содержащие растворы с $pH=5-6$. Кристаллизация из раствора	Начальная
Пикрофармаколит $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{HAsO}_4]_2 + \times [\text{AsO}_4]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	As-содержащие растворы с $pH=6-6,5$ в которых $\text{CaO}:\text{As}_2\text{O}_5=1:1$. Кристаллизация из раствора	Конечная

Минерал	Состояние раствора, возможный характер процесса	Стадия формирования зоны гипергенеза
Скородит $\text{Fe}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Щелочные растворы с высоким окислительным потенциалом. Кристаллизация из раствора	Начальная
Эритрин $(\text{Co}, \text{Ni})_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Аннабергит $(\text{Ni}, \text{Co})_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Кристаллизация из Co-Ni-As-содержащих растворов с $\text{pH} > 3$ и $\text{Eh} > 0,1 \text{ В}$	Начальная, промежуточная, конечная
Смоляниновит $\text{Fe}_2(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{Ca}[\text{AsO}_4]_4 \times \text{XO} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	As-содержащие растворы с $\text{pH} > 8$. Псевдоморфозы по ховахиту	Конечная

явления в зоне гипергенеза рудных месторождений могут быть использованы в качестве индикаторов условий развития гипергенных процессов, в первую очередь таких, как климатическая обстановка, концентрация растворов, окислительно-восстановительный потенциал, многолетняя мерзлота, участие микроорганизмов. Оказалось, ряд минералов и их превращений могут выступать в подобной роли (табл. 47). Так, присутствие в гипергенном парагенезе хлоридов, оксихлоридов или гидроксихлоридов (нантокит, котуннит и др.), а также безводных и маловодных образований (вместо семинодного мелантерита — роценит, вместо многоводного билинита — четырехводный вольтаит) может служить показателем аридных условий минералообразования. Парагенетическая ассоциация мелантерит — лед — фиброферрит, в которой фиброферрит замещает мелантерит, характеризует криогенную обстановку, благоприятную для осуществления экзотермической реакции окисления железа в пирротине, например, из касситеритовых жил Якутии. Появление в этой ассоциации гидроксидов железа является показателем сезонного или техногенного таяния льда, когда становятся возможными гидролизные превращения сульфатов. В холодных сухих условиях преимущественно устойчивы легко растворимые безводные сульфаты (даже тенардит), а также кристаллогидратные соединения (мелантерит, халькантит, ремерит, квеншtedтит, копианит и др.) — продукты вымораживания раствора, которые, концентрируя воду, образуют вокруг окисляющих сульфидных зерен своеобразный «неподвижный раствор», по И. Я. Некрасову и др. [18], защищающий их от дальнейшей изменения. В обстановке многолетней мерзлоты также устойчивы основные сульфаты типа брошантита, кристаллизующиеся из высококонцентрированных, также вымороженных растворов, в которых устойчив комплексный ион $[\text{CuHSO}_4]^+$. При этом брошантит криогенных пород имеет характерные черты типоморфизма. В этих же условиях показателен тонкоигольчатый

Таблица 47

Минералы и процессы — индикаторы некоторых условий гипергенеза

Условие гипергенеза	Индикатор условий гипергенеза
Аридный климат	Безводные и маловодные минералы: нантоцит, атакамит, котуннит, терлингуант, роценит, вольтант, ангидрит
Многолетняя мерзлота	1. Многоводные кристаллогидраты типа мелантерита, халькантита, квенштедтита. 2. Основные сульфаты типа брошантита с нестехиометрией состава за счет изоморфизма $\text{OH}-\text{O}$. 3. Экзотермические реакции минералообразования
Концентрация в растворе ионов H^+ (рН)	Аустинит (≥ 10), кальцит, хризоколла (≥ 8 , тиролит \rightarrow конихальцит (> 8), оливинит \rightarrow тиролит (> 7), фармаколит \rightarrow геренит (> 7), талмессит (7—7,5), арсенолит (6), оливинит (4—5), познякит (4), ярозит (< 3)
Концентрация в растворе минералообразующих элементов	Бисмит ($\text{Bi} \geq 1\%$), кальцит ($> 0,007$ г/л CaCO_3), Со-кальцит (до 0,04 г/л Со), малахит ($< 0,014$ г/л CO_2), азурит ($> 0,014$ г/л CO_2), пикрофармаколит ($\text{Ca} : \text{As} = 1$), халькантит (> 40 г/л Со), моренозит (> 150 г/л Ni), познякит \rightarrow брошантит \rightarrow антлерит — рост концентрации SO_4^{2-}
Концентрация в растворе добавочных ионов	1. Ион SO_4^{2-} замедляет, а ионы AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , Si^{4+} , Al^{3+} ускоряют кристаллизацию гётита (морфология) 2. Ион CO_3^{2-} замедляет окисление Fe^{2+} (лепидокрокит)
Окислительно-восстановительный потенциал	Арсенолит, лазаренкоит (0,1—0,2 В), мелантерит, ссомольнокит ($< 0,3$ В), познякит (0,4—0,5 В), скородит, гетерогенит (0,5 В)
Скорость реакций минералообразования	Лепидокрокит — медленное окисление Fe^{2+} ; ферригидрит — быстрое окисление Fe^{2+} ; вернадит — быстрое окисление Mn^{2+} , магнетит — медленный процесс. Маггемит в железной руде — медленный переход магнетит \rightarrow гематит
Возможное участие микроорганизмов	Ярозит, ферригидрит — <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> , сепармонтит \rightarrow стибиконит — <i>Stibiobacter</i> ; сульфиды, сера, гипс с ^{32}S — сульфатредуцирующие бактерии

кальцит, который в такой форме образуется в почвах при быстром пересыщении растворов, обязанном «морозному высушиванию» кальцитообразующей водной системы.

При использовании минералов-индикаторов Eh—рН-состояния и концентрации растворов должна быть проявлена определенная осторожность, так как лишь малая доля приведенных в табл. 46 данных является результатом прямых замеров указанных параметров на месторождениях (познякит, брошантит). Большинство сведений заимствовано из справочников, содержащих расчетные константы состояния водных систем, а также из работ о синтезе

аналогов природных соединений. Показанные в таблице переходы сенармонита в стибиконит, пирита в псевдоморфный ярозит, образование ферригидрита или наличие в сульфидах легкой серы далеко не всегда служат показателем деятельности бактерий. В каждом конкретном случае необходимо использовать дополнительные критерии процесса.

В свете рассматриваемого вопроса следует отметить практическое отсутствие количественных данных по кинетике реакций минералообразования в зоне гипергенеза. Для весьма немногих примеров (см. табл. 47) имеется лишь качественная оценка возможной скорости развития того или иного явления, связанная с кристаллизацией минералов окисленных руд. В этом направлении предстоит совершенно необходимая исследовательская, в основном экспериментальная работа.

Детальное исследование минералов зоны гипергенеза, их пространственных и временных взаимоотношений друг с другом, выявление минералов и их ассоциаций — индикаторов процессов и условий минералообразования — позволяет построить схему стадийности формирования окисленных руд. Особую ценность представляет результат стадийного анализа, в котором одни и те же минералы фиксируются на различных стадиях развивающейся зоны гипергенеза, т. е. в различных физико-химических обстановках. В подобных случаях удается выявить собственно типоморфные признаки этих минералов. Примером могут служить эритрин и аннабергит в составе окисленных руд Ховуаксинского месторождения. Детальное исследование показало, что начальную стадию ховуаксинской зоны гипергенеза маркируют тонкодисперсные Ni-эритрин и Co-аннабергит с весьма разупорядоченной структурой и аномальными физическими свойствами, промежуточную — хорошо окристаллизованные собственно эритрин и аннабергит (в зависимости от типа руды), наконец, конечную — порошковатые разновидности эритрина с изоморфным содержанием Ni, Mg, Fe и Ca в его составе [43].

Как известно, зона гипергенеза должна рационально ориентировать поисково-прогнозные и разведочные работы на рудных месторождениях, т. е. быть «типоморфной» на характер эндогенного оруденения. Для наиболее распространенных эндогенных минеральных ассоциаций в рудах в табл. 48 показаны характерные для них минеральные ассоциации зоны гипергенеза. Последние, как видно, действительно специфичны для определенных рудно-формационных типов месторождений. Значительно хуже дело обстоит с использованием гипергенных ассоциаций минералов на рудных выходах для оценки качества руд на глубине, их минерального состава, текстурно-структурных особенностей, возможной зональности. В данном случае можно лишь вновь сослаться на опыт исследования гипергенных минералов и их ассоциаций в разной степени окисленных шмальтин-сафлоритовых и шмальтин-никелин-раммельсбергитовых руд Ховуаксинского месторождения [43]. Проведенная детальная работа показала, что глубоко

Таблица 48

Типоморфные гипергенные минералы в некоторых типах месторождений

Тип первичной минеральной ассоциации в рудах	Типоморфный минерал зоны гипергенеза	Пример месторождений
Медно-никелевый сульфидный (магматический)	Моренозит, ретгерсит, никельгексагидрит, мурхаусит, эплоунт, никельбуссенготит, гидроксиды железа	Норильский узел, Ниттис-Кумужья (Мурманская обл.), Камбалда (Австралия), Сэдберри (Канада)
Золото-арсенипиритовый, нередко с PbS	Скородит, бедантит, гидроксиды железа, симплезит	Забайкалье, Кавказ
Мышьяково-кобальтовый (скарновый)	Собственно эритрин, сферокобальтит, Со-адамин, Со-кальцит	Дашкесан (АзССР), Ак-Джилга (КиргССР)
Мышьяково-никель-кобальтовый (гидротермальный)	Эритрин, аннабергит, ховахсит, смольяниннит, гетерогенит	Ховуаксинское (Тувинская АССР), Рудные Горы, Бу-Аззер (Марокко), Кобальт-Онтарио (Канада)
Висмутовый с минералами Sb и Pb	Валентинит, сенармонит, бисмит, бисмутит, силлениит	Устарасайское (УзбССР)
Медно-колчеданный	Гидроксиды железа, ярозит, гипс, халькантит, мелантерит, халькозин, ковеллин, борнит, куприт, медь самородная	Блява, Гай (Урал)
Свинцово-цинковый (гидротермальный)	Англезит, церуссит, смитсонит, каламин	Ачисай (КазССР) Садон (Северный Кавказ)
Борнит-халькозиновый (стратиформный)	Халькантит, брошантит, антлерит, серпнерит, хризоколла, малахит	Джезказган (КазССР), Удокан (Читинская обл.). Месторождения в Зимбабве и Заире

окисленные выходы практически не информативны на тип первичной руды. Наиболее надежными на выходах являются полукисленные руды, в которых ассоциация ховахсита и собственно эритрина указывает на шмальтин-саффоритовое оруденение.

2.7. ЕСТЕСТВЕННЫЕ ГРАНИЦЫ МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ И РАЗНОВИДНОСТЕЙ

Имеющийся у авторов настоящего справочного пособия опыт полевых работ, лабораторного изучения и монографических описаний минерального состава и условий формирования зоны гипер-

генеза рудных месторождений позволяет вполне определенно указать, что произвол исследователя в отношении выбора объектов изучения и последующего изложения результатов далеко не столь велик, как это может казаться. Интересы содержательного развития теории рудного гипергенеза, так же как и надежное решение очередных практических задач минералогии, требуют, чтобы на каждом этапе исследования основное внимание уделялось главным, определяющим чертам геологии изучаемого объекта; чтобы при изучении минеральной зональности полевые работы были выполнены в объеме, позволяющем с уверенностью выделить наиболее существенные границы (или переходные зоны) между самыми важными в развитии ансамблями минералов или устойчивыми минеральными ассоциациями; и, наконец, чтобы конструируемая картина последовательности минералообразования объективно отражала основную тенденцию эволюции геологических условий гипергенеза. Для опытных исследователей сказанное представляется само собой разумеющимся, но начинающие должны накапливать личный практический опыт, обращая особое внимание на указанные моменты, поскольку примеры проявления субъективизма в этих вопросах, уменьшающего ценность результатов работы, не столь уж редки.

В настоящем справочном руководстве не обсуждаются все аспекты научной методологии минералогических исследований: этим вопросам посвящена специальная работа авторов [45]. Ниже рассматривается лишь один вопрос, который касается определения естественных границ минеральных видов и разновидностей. Важность этой проблемы велика, поскольку от ее правильного решения зависит адекватность построения картины зональности гипергенных продуктов и составления наиболее эффективной схемы эволюции процессов гипергенеза.

Некоторые современные авторитетные исследователи предлагают следующее решение проблемы классификации. Поскольку практически все минералы являются неорганическими соединениями, а в неорганической химии уже имеется фундаментальная классификация объектов ее изучения, — достаточно классифицировать минералы на этой основе, никакой специально минералогической классификации не требуется. При этом для совершенных изоморфных рядов в минералах предлагается их искусственное расчленение на два минеральных вида по схеме 0—50/50—100 %, или же по А. К. Болдыреву — т. е. на три вида по схеме 0—25/25—75/75—100 %.

Авторы таких предложений не принимают во внимание суть известного определения минерала как физической и химически индивидуализированного вещества, возникающего в результате процессов, протекающих в природе. Именно протекание процессов в конкретной геологической обстановке, а не в экспериментальной лаборатории, где условия синтеза могут варьироваться по усмотрению исследователя, накладывает на химический состав, физические свойства и кристаллографическое

оформление минеральных индивидов специфический отпечаток, без учета которого «неорганическая классификация» утрачивает весьма существенную долю геологической ценности.

Определенные условия минералообразования в природе способны реализовать непрерывную смесимость некоторых минералов либо одним минеральным видом (при отсутствии разрыва смесимости), либо несколькими видами, отвечающими отдельным частям рассматриваемого ряда, отделенными друг от друга интервалами разрывов твердых растворов. Представляется несомненным, что в таких случаях недопустим формалистический, «волевой» подход к решению вопросов о видовых границах. Можно привести ряд примеров, которые свидетельствуют о том, что только детальные минералогические исследования позволяют определять границы между видами и разновидностями в изоморфных сериях. Фиксируемые таким образом границы иногда оказываются в самых неожиданных участках ряда и могут не совпадать с теми границами, которые дает экспериментальная работа по синтезу представителей изоморфной серии.

В качестве первого примера можно указать ряд золото — серебро, который до сих пор, в соответствии с положениями неорганической химии, трактуется как классический пример непрерывного изоморфного ряда и который якобы можно «по договоренности» расчленить на отдельные минеральные виды — например, по схеме А. К. Болдырева, на золото, электрум и серебро. Между тем в последние годы работами Н. В. Петровской и М. И. Новгородовой доказано, что в конкретных геологических условиях литосферы подтверждается прозорливая гипотеза В. И. Вернадского о прерывности данного изоморфного ряда и об ограниченной смесимости в «низкопробной» части этой серии, что, естественно, должно исключать указанный формалистический подход к номенклатуре соответствующих минералов.

Далее, например, в группе леллингита в координатах Fe—Ni—Co, по данным Р. А. Виноградовой и Л. И. Бочек, наметилась обособленность (разрыв смесимости) ромбических диарсенидов никеля (раммельсбергит), с одной стороны, и диарсенидов железа и кобальта (саффлорит-лёллингитовая серия) — с другой. Область состава арсенидов данной группы оказалась существенно более обширной, по экспериментальным данным, когда естественная обособленность раммельсбергита не проявляется, что еще раз свидетельствует о возможности недопустимой утраты геологической сути классификации диарсенидов Co, Ni и Fe в случае конструирования ее на чисто химической (экспериментальной) основе.

В качестве третьего примера можно привести результаты изучения авторами арсенатного ряда эритрин — аннабергит, которое выявило наличие разрыва в этом ряду, резко смещенного к никелевому минералу и определившему положение естественной границы между двумя выделившимися таким образом минеральными видами — эритрином и аннабергитом [45]. Прежде граница между

этими видами проводилась «по договоренности», в соответствии со схемой 0—50/50—100 %, т. е. в средней части ряда. В соответствии с установленной естественной границей (разрыв смесимости лежит в интервале 60—75 % Ni+Mg) оказалось, что в эритрине может содержаться даже 60 % аннабергитовой составляющей.

В основе показанных выше на трех примерах ошибок в номенклатуре лежит общая причина — пренебрежение к методологической основе минералогических исследований, при этом, как это ни парадоксально, зачастую при полном и правильном овладении частными методиками.

Представляется, что даже в рамках какой-то более общей формы движение материи в ходе геологических процессов обладает вполне определенной спецификой. Оно заключается в том, что при таких процессах происходит естественный отбор «наиболее приспособленных» (к конкретным геологическим условиям) геологических реалий, из числа которых нас здесь интересуют парагенезисы минералов (устойчивые минеральные ассоциации) и минеральные индивиды. Впервые, насколько известно авторам настоящего справочного пособия, идея геологического отбора обобщена в работе Б. А. Савельева и А. С. Щербакова [45], но еще ранее была высказана А. Е. Ферсманом и А. Н. Заварицким. В частности, А. Е. Ферсман указывал, что принцип ограничения является основным законом парагенезиса, так как он определяет некоторый выбор из возможных сочетаний и оставляет лишь часть способных к существованию [45].

Данная методологическая основа вынуждает любое исследование, связанное с выделением или обоснованием разновидностей как проявлений некоторой естественной устойчивости характеристик минерального вида, начинать с анализа частоты встречаемости минералов переменного состава в рассматриваемом изоморфном ряду, т. е. в границах вида.

Необходимо в связи с этим отметить поразительное по методической прозорливости исследование, проведенное более ста лет назад Ж. Буссенго [45], в котором он предположил существование постоянных по составу соединений золота с серебром в ряду природных твердых растворов состава Au—Ag на основании оценки частоты встречаемости самородного золота определенной пробы. А уже в наши дни на основе современных методов исследования (работы Н. В. Петровской) оказалось возможным установить, что примеси золота, присутствующие в самородном серебре в количестве до 1 % и от 10 до 36 %, имеют разную природу: первые — в виде ограниченных твердых растворов, вторые — в составе самостоятельной золото-серебряной фазы, образующей микровключения в серебре. Тем самым, с одной стороны, была подтверждена гипотеза Ж. Буссенго для ряда Au—Ag, а с другой — показана плодотворность исследований частоты встречаемости минеральных индивидов различного состава для изучаемого изоморфного ряда.

Полезную роль в расшифровке зональности и стадийности формирования зоны гипергенеза золотоколчеданных месторожде-

ний Казахстана сыграл анализ частоты встречаемости золота различной пробыности [25].

Уникальные в столь явном виде и достаточно редкие в завуалированном, но плодотворные попытки проведения такого рода исследований на протяжении столетия, последовавшего за пионерской работой Ж. Буссенго, а также методологическое осмысление достижений минералогических исследований фундаментально обновили определение главнейших понятий в минералогии XX в., в том числе и понятие минеральной разновидности [45].

В частности, В. С. Соболев отмечает, что если имеется даже непрерывный изоморфный ряд, то в условиях природных многокомпонентных систем отнюдь не все члены этого ряда будут одинаково вероятны, а на диаграмме состава концентрируются «сгущения» точек, отвечающие наиболее типичным геологическим процессам. Именно эти сгущения следует принимать во внимание при выделении разновидностей.

Аналогичных взглядов придерживается Д. П. Григорьев, когда определяет химическую минеральную разновидность как совокупность минеральных индивидов одного вида, выделяющихся среди других индивидов того же вида по устойчиво повторяющемуся отличию химического состава.

В соответствии с изложенным было предпринято изучение плотности распределения 45-ти добротных химических анализов арсенатов для ряда эритрин—аннабергит [45]. Химические анализы после пересчета их на кристаллохимические формулы арсенатов были представлены в виде треугольной диаграммы с вершинами $(\text{Co}+\text{Fe})-(\text{Ni}+\text{Mg})-\text{Ca}$, на которой фигуративные точки сконцентрировались главным образом вдоль кобальт-никелевой стороны треугольника, но распределились довольно неравномерно.

Относительно большое число привлеченных анализов не позволяет говорить об этой неравномерности как о чисто случайной; представляется возможным связывать ее как с наличием некоторых типичных, устойчивых в своем проявлении условий минералообразования для отдельных «сгустков» анализов, так и с определенной регулирующей ролью кристаллохимических особенностей минералов исследованного изоморфного ряда.

Количественная оценка неравномерности распределения составов арсенатов была получена при подсчете числа анализов, приходящихся на равновеликие площади координатного треугольника. Для этого вся площадь была разбита на 100 одинаковых «элементарных» треугольников. Представлялось разумным полагать, что если на элементарный треугольник приходится хотя бы один анализ, то этот треугольник можно рассматривать как часть области изоморфизма, если данный треугольник примыкает стороной к «заселенным» треугольникам. Если же элементарный треугольник с одним анализом окружен «пустыми» либо примыкает к заселенным вершиной, то вопрос о границах области изоморфизма в рассматриваемом участке диаграммы следует считать открытым.

Весьма наглядно и особенно эффективно изображение нерав-

номерности распределения анализов путем построения изолиний их количества, приходящихся на элементарный треугольник. С целью достижения возможно большей объективности построение произведено на ЭВМ М-222 и графопостроителе «Атлас» при помощи известных алгоритмов и программ [45]. Использованный алгоритм И. Д. Савинского при решении поставленной выше минералогической задачи проявляет определенные преимущества перед многими другими алгоритмами, поскольку позволяет для крайне большого диапазона количества исходных данных (от многих десятков до многих тысяч) построить максимально гладкую интерполирующую поверхность, проходящую строго через заданные значения (число анализов, отнесенное к центрам соответствующих элементарных треугольников).

Анализ полученной системы изолиний [45] позволил прийти к заключениям, важным как с точки зрения построения рациональной номенклатуры минералов ряда эритрин—аннабергит, так и с точки зрения возможности эффективного использования такой методики для исследования других природных изоморфных рядов.

Анализируя полученные результаты, авторы в первую очередь считают необходимым отметить, что прерывность рассматриваемого изоморфного ряда приходится на интервал 60—75 %. Реальность существования разрыва независимо подтверждается результатами синтеза отдельных представителей этого ряда, являющегося хорошим примером IV типа изоморфных систем, по Розебуму. Таким образом, в результате комплексного подхода была определена и доказана межвидовая граница, отделяющая эритрин от аннабергита, и в пределах обоих видов с учетом частот встречаемости индивидов различного состава и их генетических (типоморфных) признаков выделены химические разновидности указанных видов [45].

При проведении аналогичных работ выявилось, что тенденция к повышенной устойчивости промежуточных членов при соотношении минералов около 1 : 1 в изоморфных сериях является достаточно типичной. В качестве примеров можно привести изученные авторами и другими исследователями ряды: эритрин — аннабергит, андрадит—гроссуляр, сидерит—родохрозит, магнетит—магнезиоферрит, золото—серебро и др. Возможное термодинамическое обоснование проявления указанной устойчивости средних членов изоморфных рядов получено на основе работ В. С. Урусова.

Естественно поставить вопрос, достаточен ли критерий устойчивости основной характеристики минерального состава для выделения соответствующих химических разновидностей? Накопленный опыт позволяет ответить вполне определенно: критерий статистической устойчивости является условием необходимым и весьма существенным (с выше приведенной точки зрения В. С. Соболева и Д. П. Григорьева — наиболее важным), но недостаточным. Обоснование реального существования в природе минеральной разновидности должно быть всесторонним или как минимум комплексным. Результаты решения этого вопроса для некоторых

конкретных изоморфных серий позволяют указать дополнительные моменты, важные при решении рассматриваемых номенклатурных задач.

1. Приуроченность минеральных разновидностей к определенным пространственно-генетическим единицам в конкретных геологических образованиях.

2. Характерные черты зависимости содержания элементов-примесей от соотношения миналов изоморфного ряда.

3. Характерные черты зависимости структурных параметров и физических свойств от соотношения миналов изоморфного ряда.

4. Кристаллографическое оформление индивидов разновидности в виде характерных морфологических разностей.

5. Физико-химические характеристики соответствующих природных и синтетических неорганических систем.

Перечисленные критерии выделения минеральных химических разновидностей в каждом отдельном случае должны всесторонне рассматриваться на основе полевых, лабораторных и экспериментальных исследований. В противном случае подход к этому вопросу лишается комплексности, вследствие чего расширяется возможность проявления предвзятости в ущерб всесторонней обоснованности.

Если отсутствуют фактические данные для рассмотрения хотя бы половины из перечисленных выше аспектов, то корректное решение задачи выделения минеральных разновидностей в применении к изучаемому минеральному виду маловероятно. В то же время необходимо четко представлять, как бы это ни было нежелательно, что накопленный к настоящему времени объем минералогических данных (особенно количественных) не настолько велик и всеобъемлющ, чтобы произвести достаточно обоснованное разделение известных минеральных видов на разновидности в естественных границах [45].

ГЛАВА 3

ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ РУД

Приведенные в главах 1 и 2 справочные и методические материалы могут быть использованы при изучении минерального состава и условий формирования зоны гипергенеза конкретных рудных месторождений, а также при практической работе и научном обобщении получаемых результатов.

Ниже следуют специально подобранные примеры, иллюстрирующие эффективный ход исследований и последующую систематизацию накапливаемых таким образом данных. Представления авторов настоящего справочного пособия о рациональной последовательности и взаимосвязи отдельных этапов исследований иллюстрируются специальной схемой (см. рисунок).

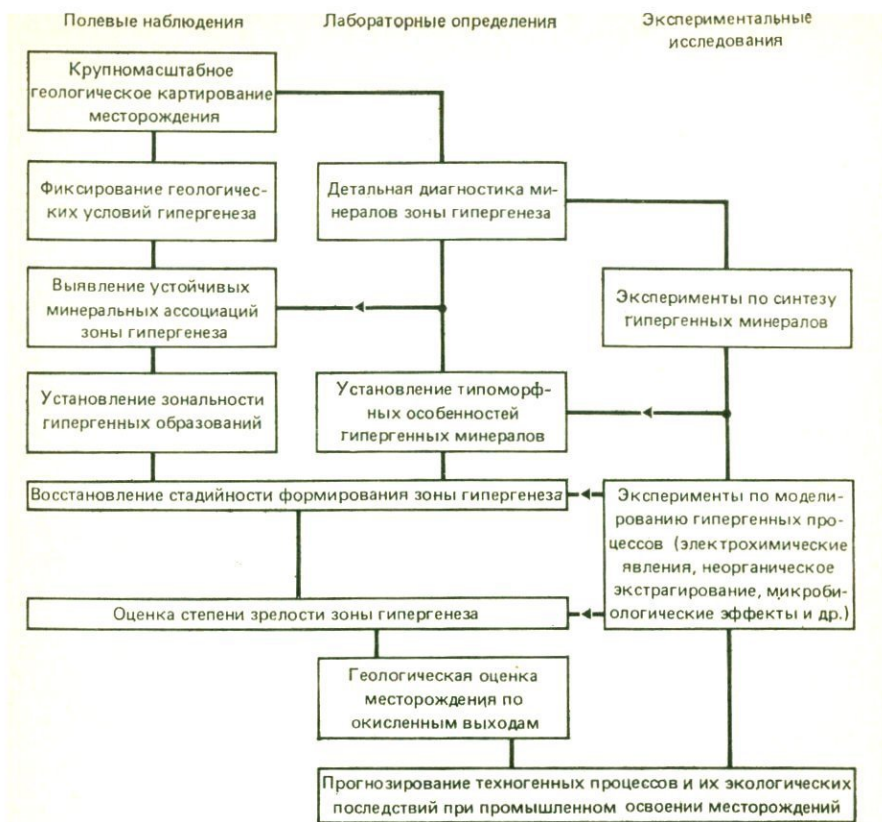


Схема последовательности и взаимосвязи отдельных этапов исследования окисленных руд

Приводимые в различных разделах настоящей главы примеры не следует рассматривать как прописи или каноны для исследователей. Авторы на опыте работы убедились в полной справедливости слов, написанных 70 лет назад основоположником концепции вторичного обогащения рудных месторождений: «Вопросы поверхностного изменения и вторичного обогащения отнюдь не являются простыми. Не только каждый металл обладает различной способностью осаждения, но один и тот же металл ведет себя различно в различных минеральных ассоциациях. Каждый рудный район и каждое месторождение должны изучаться особо, в свете всех доступных химических и геологических данных. Имеются, однако, некоторые закономерности осаждения металлов, которые почти неизменно отчетливо проявляются во всех случаях, а многие, казавшиеся странными, исключения из этих закономерностей оказались в полном соответствии с ними, как только были накоплены необходимые факты» [41, с. 6].

Главное в методологии работы — акцентированная геологическая направленность исследований и затем осмысление результатов, подразумевающие воссоздание эволюции гипергенных минеральных ассоциаций в пространстве и во времени. «...По-видимому, ни одна черта геологической истории месторождения не остается без влияния на степень и характер его обогащения» [41, с. 6]. Это, в свою очередь, требует комплексного, углубленного подхода к работе непосредственно на месторождениях или рудопроявлениях и затем в лаборатории, а также широкого использования экспериментальных и расчетных материалов с адекватной обработкой результатов. Представляется, что последняя не должна сводиться только к применению стандартных процедур математической статистики или к более сложным операциям с использованием сложных алгоритмов и соответствующих программ для ЭВМ, хотя, несомненно, нередко бывают ситуации, когда такой путь является весьма эффективным (например, в случае рассмотрения вопроса о непрерывности изоморфных рядов [45].) Тем не менее в большинстве случаев необходимо добиваться не формальной статистической обоснованности, а комплексной геологической убедительности, базирующейся на сборе представительного минералогического материала в поле, тщательного изучения его в лаборатории и всесторонней интерпретации получаемых результатов на основе современных концепций неорганической и физической химии.

3.1. ИЗУЧЕНИЕ ЗОНАЛЬНОСТИ ОКИСЛЕННЫХ РУД НА ПРИМЕРЕ ЗОЛОТОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЗАХСТАНА

В первичных рудах многих месторождений золотоколчеданного типа главную роль играет слабозолотоносный пирит, количество которого преобладает над жильными минералами (кварцем и баритом).

Зона окисления этих месторождений выражена достаточно ярко и достигает глубины 60—70 м. Особенно это относится к месторождению «С», в зоне окисления которого почти отсутствует первичный сульфидный материал. В окисленных рудах этого месторождения содержание золота и серебра значительно выше, чем в сульфидных рудах [25].

Нижняя граница зоны окисления для всех месторождений расположена значительно ниже современного уровня грунтовых вод.

Общая минерализация рудничных вод месторождения «С» в среднем составляет 1542 мг/л (11 анализов). Достаточно высокая минерализация рудничных вод объясняется, очевидно, не только окислением рудных тел, но и отсутствием в районе общего стока, приводящим к тому, что все выщелоченные из пород и рудных тел и растворенные в рудничных водах соли остаются в пределах бессточной области. Минерализация рудничных вод на месторождении «С» увеличивается с глубиной и в нижних горизонтах зоны

окисления становится более высокой. Величина рН, определенная в трех анализах природных вод, колеблется от 2,6 до 2,9. Свободная H_2SO_4 в этих водах содержится в количестве в среднем 116 мг/л, средние содержания SO_4^{2-} составляют 821 мг/л, Cl^- — 330 мг/л и увеличиваются с глубиной.

Железо присутствует в водах в виде Fe^{2+} и Fe^{3+} в повышенных количествах (по данным трех анализов) — 4,2 и 39 мг/л, связанных с высокой кислотностью вод, которая благоприятствует миграции железа в зоне окисления.

В такой кислой среде и при отсутствии HCO_3^- марганец должен быть связан с ионом SO_4^{2-} и обладает большой подвижностью в растворе. Учитывая, что Mn^{2+} осаждается в виде гидроксида при рН 8,5—9, а также отсутствие минералов марганца на месторождении «С», можно предположить, что при окислении пирита марганец извлекался из минералов рудных тел и вмещающих пород, мигрировал в виде сульфатных комплексов, не создавая видимых концентраций, представленных особыми минеральными образованиями [25].

Подзона вторичного сульфидного обогащения прослеживается на месторождении «С» до глубины 200 м от поверхности, где еще встречаются халькозин и ковеллин, замещающие первичные сульфиды (главным образом сфалерит и галенит).

В центральных частях восточной и западной линз месторождения в зоне окисления установлена следующая вертикальная зональность в распределении отдельных типов окисленных руд.

Подзона		Глубина, м	
Железная шляпа	{	глины с обломочным материа-	0—35
		лом и лимонитом	20—45
		бурые железняки	40—55
Ярозит	{	с ярозитом	50—60
Кварцево-баритовая сыпучка		с самородной серой	60—65
Колчеданные сыпучки		65—70	

Периферические части зоны окисления на контакте с вмещающими породами представлены главным образом кварцево-баритовыми сыпучками и кристаллическим баритом, линза которого прослеживается на верхних горизонтах в области пережима главного рудного тела. Сыпучки верхних горизонтов сцементированы гидроксидами железа, средних — ярозитом и нижних — серой.

В центральных частях восточной и западной линз верхние горизонты образованы пестроцветными глинами и бурыми железняками. Состав глин и условия их залегаения указывают на то, что они накопились в воронках проседания над сульфидными рудами при их окислении за счет разрушавшихся верхних частей рудного тела и вмещающих пород.

Бурые железняки залегают под глинами и на контакте глин с вмещающими породами. Нижняя граница бурых железняков обычно находится на уровне грунтовых вод, но иногда опускается

ниже его на несколько метров, в виде языков, проникающих в зону развития ярозита. Бурые железняки образуют самостоятельные скопления или конкреции, заключенные в оболочку из лимонитизированной сыпучки. В массе бурых железняков встречаются кусочки барита, кварца или кварцита.

Для бурых железняков характерны два текстурных типа: а) ячеистые железняки, содержащие большое количество кристаллов гипергенного барита, и б) скорлуповато-натечные, в которых наиболее часто обнаруживается видимое золото. В распределении обоих типов имеются некоторые закономерности: скорлуповатые железняки чаще всего образуют скопления в нижней части глин, в то время как ячеистые составляют основное тело железняков. Составными частями бурых железняков являются гётит, гематит, гидрогётит и гидрогематит, образующие смеси в различных пропорциях. Встречаемое в них гипергенное золото отличается наибольшей однородностью и высокопробностью [25].

На контактах бурых железняков и вмещающих пород встречаются прослои лимонитизированной сыпучки.

Подзона ярозита расположена ниже уровня грунтовых вод. Ярозит образует яйцеобразное тело, вертикальная мощность которого достигает 10—12 м. Среди ярозита выделяются следующие разновидности: караваеобразный, массивный, кавернозный и «призма».

Караваеобразный ярозит преобладает в ярозитовой подзоне, занимая центральную ее часть. Отдельные караваи, достигающие 1 м в поперечнике, заключены в оболочку из мягкого жирного материала — «примазки», состоящей из кристалликов ярозита, незначительного количества барита, кварца и мельчайших конкреций бурого железняка.

В составе всех типов ярозита систематически участвуют барит и кварц, количество которых колеблется в широких пределах. Наиболее чистым от этих примесей является караваеобразный ярозит.

В подзоне кварцево-баритовой сыпучки с ярозитом размер кварцевых и баритовых частиц, цементируемых ярозитом, изменяется от десятых долей миллиметра до нескольких сантиметров. Форма их выделений остроугольная, пластинчатая; оба нередко содержат мельчайшие включения пирита, халькопирита и борнита.

Форма и характер распределения барита и кварца в сыпучке, а также наличие в них первичных сульфидов позволяют утверждать, что все эти минералы являются остаточными, образовавшимися при разрушении сульфидных руд, а затем сцементированными ярозитом.

В кварцево-баритовой сыпучке с серой обнаруживаются следующие минералы: главные — барит, кварц, самородные сера и золото (свободное и в «рубашке»), галогениды серебра; второстепенные — ярозит, аргентит, пирит, ковеллин, пирофиллит. Кроме того, часто обнаруживаются обломки яшм и кварцита. В отдельных участках сера образует самостоятельные линзовидные выде-

ления. Линзы серы имеют почти горизонтальное залегание и четкие контакты с сыпучкой.

Одной из наиболее характерных особенностей описываемой сыпучки является ее слоистость, обусловленная различием минерального состава прослоев. Так, например, в некоторых участках светло-желтой сыпучки четко выделяются слои кирпично-красного цвета, содержащие большое количество яшмы. Особый интерес представляет область контакта сернистой и колчеданной сыпучек. Здесь в небольшом слое (мощностью 20—30 см) можно видеть перемежаемость горизонтальных прослоек и линзочек разного цвета и состава: розовые — с яшмой; буровато-желтые — с ярозитом; светло-желтые — с серой; белые — чистый барит; темно-серые — с пиритом; темно-синие — с ковеллином. Последний образует особенно большие скопления непосредственно на контакте с колчеданной сыпучкой [25].

Горизонтальная слоистость сыпучки образовалась в результате латерального движения подземных вод, перераспределявших массы остаточного (от разложения сульфидной руды) материала и отлагавших новые гипергенные минералы и их комплексы.

Приведенная выше картина разреза зоны окисления месторождения «С», второстепенные детали которой опущены, установлена с высокой степенью надежности. Тем не менее близкое по составу гипогенных минералов месторождение, описанное теми же авторами, уже по разрезу зоны окисления имеет существенные детали отличия (подзона ярозита подстилается не кварцево-баритовой сыпучкой, а вторым сверху горизонтом бурых железняков — в данном случае пористых; на колчеданную сыпучку сверху налагает не кварцево-баритовая сыпучка с серой, а кремнистая сыпучка и т. д.). Еще более существенно отличается выходящая на дневную поверхность зона окисления медно-колчеданного месторождения из того же региона [25], в пределах которой широко развит опал. Таким образом, и в данном случае выведение «среднего» разреза вряд ли целесообразно: при такого рода обобщении придется отказаться от многих деталей, весьма существенных при генетической интерпретации и практическом использовании. Степень общности деталей того и другого разреза оказывается небольшой.

Тем не менее и здесь проявляется ощутимая польза детального исследования разреза зоны гипергенеза для конкретного месторождения. Как убедительно показал В. М. Крейтер, для каждой подзоны разреза характерен определенный средний уровень содержания золота и серебра. Одна ветвь связи для обоих элементов приурочена к нижней части подзоны ярозита, а другая — к подзоне кварцево-баритовой сыпучки с самородной серой. Между этими областями обогащения лежит область значительного снижения содержания золота, представленная кварцево-баритовой сыпучкой с ярозитом. По-видимому, золото и серебро в процессе гипергенной миграции концентрировалось главным образом в наиболее пронизываемых для рудничных вод участках.

Рассмотренный профиль зоны гипергенеза месторождения может считаться типично полным профилем для колчеданных месторождений, сформированных в условиях засушливой климатической зоны. Действительно, сопоставляя профиль с положениями разд. 2.4, можно отметить:

горизонт интенсивного окисления в форме «железной шляпы» (бурые железняки);

горизонт интенсивного развития гидролизных и окислительных процессов, представленный ярозитом;

горизонт конечной гидратации, конечного выщелачивания и начала окисления, реализованный в виде кварцево-баритовой сыпучки с ярозитом, а ниже — с самородной серой;

самый нижний горизонт, горизонт начала выщелачивания и гидратации, реализованный в виде колчеданных сыпучек с гипергенными сульфидами.

Возможно также наложение двух профилей, сформировавшихся при существенно различных положениях уровня грунтовых вод [25].

3.2. ИЗУЧЕНИЕ СТАДИЙНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА НА ПРИМЕРЕ КОМСОМОЛЬСКОГО ОЛОВОРУДНОГО РАЙОНА

На оловорудных месторождениях Комсомольского района выделяются три типа руд: собственно оловянные, медно-оловянные и олово-полиметаллические.

Руда собственно оловянного типа в основном приурочена к юрским осадочным толщам месторождений Солнечное и Придорожное. Главными сульфидными минералами являются пирит, пирротин, арсенопирит, выделяющиеся в виде прожилков и линз мелко- и крупнокристаллических агрегатов мощностью до 30—50 см. Медно-оловянная руда содержит касситерит, станнин и халькопирит. Она наиболее характерна для месторождения Фестивальное и приурочена к его верхним горизонтам, развитым в нижнемеловых осадочно-эффузивных отложениях.

Олово-полиметаллическая руда характерна для пород, залегающих в верхнемеловых вулканитах месторождений Перевальное и Озерное. Верхнюю часть в разрезе этих месторождений слагают собственно полиметаллические руды.

Детальное исследование минерального состава и строения зоны гипергенеза указанных месторождений [30] позволило выделить три стадии минералообразования: сульфатную, сульфатно-арсенатную и силикатно-гидроксидножелезистую (табл. 49), которые соответственно связаны с эволюцией кислых, близонейтральных и щелочных растворов.

Ранняя, сульфатная, стадия характеризуется интенсивным экстрагированием из первичных минералов рудогенных элементов — Cu, Pb, Zn, Fe и S. Окисление сульфидов начинается в сернокислых растворах с $\text{pH} < 3$ с образованием в случаях слабого их разбавления комплексов типа $[\text{FeHSO}_4]^{2+}$, $[\text{FeHSO}_4]^+$, $[\text{CuHSO}_4]^+$, $[\text{PbHSO}_4]^+$ и $[\text{ZnHSO}_4]^+$.

Стадийность минералообразования в зоне гипергенеза и типы окисленных руд на оловорудных месторождениях Комсомольского района [30]

Стадия		
Кислая (сульфатная)	Близнеутральная (сульфатно-арсенатная)	Щелочная (силикатно-гидроксидно-железистая)
<i>Слабоокисленные руды</i>	<i>Полуокисленные руды</i>	<i>Глубокоокисленные руды</i>
Гидрогётит Питтицит Бёдантит Ярозит Англезит Гипс Халькантит Антлерит Брошантит Линарит Биверит Серпиерит Познякит Ктенасит Роуволфит Вудвардит	Гидрогётит Бёдантит Англезит Оливенит Клиноклаз Байлдонит Дюфтит Миметезит Скородит	Гидрогётит Гематит Лепидокрокит Гидроксиды Мп Скородит Вивианит Псевдомалахит Пироморфит Ванадинит Малахит Азурит Церуссит Смитсонит Кальцит Нонтронит Яхонтовит Хризоколла Гидромусковит Стильпомелан Аллофан Кварц Опал

Величина окислительно-восстановительного потенциала среды на начальном этапе окисления сульфидов должна быть не ниже $+0,6$ В, так как процесс деструкции распространяется и на наиболее устойчивый в ходе окисления пирит с высоким электродным потенциалом при небольших значениях рН.

В результате постепенного разбавления растворов, повышения их рН и гидролиза указанных выше комплексов начинается кристаллизация таких основных и нормальных сульфатов, как ярозит, халькантит, познякит, брошантит, антлерит и др. Попутно происходит формирование гидрогётита.

Для минералов сульфатной стадии сложились специфические парагенетические ассоциации и их последовательность в процессе кристаллизации. Первыми образуются питтицит, бедантит и ярозит. Позже происходит почти одновременная кристаллизация серпиерита и познякита, которые имеют тесные срастания друг с другом. Вудвардит, ктенасит и роуволфит образуются позже. Брошантит в ассоциации с познякитом кристаллизуется еще несколько позднее. Взаимоотношения брошантита с антлеритом не однозначны, хотя брошантит чаще выделяется после антлерита.

Гидроксиды железа на этой стадии могут формироваться многократно, что подтверждается неоднотипными взаимоотношениями их с сульфатами.

Кислая (сульфатная) стадия установлена на всех рудопроявлениях Комсомольского района, что указывает, в соответствии с высказанными в главе 2 соображениями, на высокую степень общности результатов изучения стадийности. Наиболее ярко данная стадия проявлена на медно-оловянном месторождении Фестивальное.

Следующая — сульфатно-арсенатная стадия характеризуется преобладающим значением арсенатов Cu, Pb и Fe (оливинит, клиноклаз, байлдонит и др.). Типичной становится следующая очередность в минералообразовании: миметезит выделяется позже бедантита и одновременно с англезитом этой стадии, с которым образует тесные сростания. Дюфтит образуется раньше байлдонита; скородит кристаллизуется как раньше клиноклаза, так и после него. В ассоциации с дюфтитом скородит выпадает раньше, а с бедантитом позже.

Гидроксиды железа (гидрогётит) формируются также на протяжении и этой стадии, причем неоднократно, что привело к неоднозначным взаимоотношениям этих образований с сульфатами и арсенатами.

Сульфатно-арсенатная стадия ярче выражена на рудопроявлениях собственно оловянного типа, где шире распространен арсенипирит, слабее — на месторождениях медно-оловянных руд и совсем слабо — в зоне гипергенеза олово-полиметаллического оруденения [30].

Третья — силикатно-гидроксидножелезистая стадия развития зоны гипергенеза определена ассоциациями характерных минералов, формирующихся в эту стадию: силикатов, кварца, опала, оксидов и гидроксидов Fe и Mn. Обычны также карбонаты, фосфаты и ванадаты, свидетельствующие об активности в растворах соответствующих анионов. Величина pH растворов в этот период отчетливо выше 7.

Среди индивидуализированных слоистых силикатов первым образуется нонтронит, затем яхонтовит и далее хризоколл. Малахит имеет различные генетические соотношения с хризоколлой, но в целом карбонаты обычно предшествуют силикатам. При сравнительно большой разбавленности растворов и уменьшении количества меди в нем малахит выделяется позже азурита, хотя есть и обратные случаи. Вивианит и скородит интенсивно замещаются гидроксидами железа.

Образование гидромусковита, стильпномелана, аллофана и кварца, очевидно, осуществлялось позже отложения основной массы лимонита и связано с процессом преобразования гелей протогидроксидов железа под влиянием поровых растворов, богатых K, Na, Ca, Si и Al. Взаимоотношения гидроксидов железа с малахитом, азуритом, нонтронитом и хризоколлой неоднозначны: отложение гидрогётита происходило неоднократно. При этом в ассоциации с гидрогётитом появляются гематит и лепидокрокит. По-

следовательность образования гидроксидножелезистых минералов следующая: гидрогётит→гематит→лепидокрокит.

Описанная силикатно-гидроксидножелезистая стадия минералообразования хорошо прослеживается в зоне гипергенеза на всех рудопроявлениях района. Это еще раз демонстрирует повышенную общность результатов исследования стадийности, вскрывающей «геологическую логику» формирования зоны гипергенеза. Таким образом, имеется реальная возможность практического использования полученной схемы стадийности для повышения эффективности геологоразведочных работ, в частности при поисках и оценке рудопоявлений по выходам.

В целом зафиксирована следующая специфика зоны гипергенеза отдельных типов месторождений.

Высокая концентрация халькопирита в медно-оловянных рудах и характер эволюции минералов меди обеспечили наиболее интенсивное проявление сульфатной стадии в зоне гипергенеза этого типа руд. В результате здесь оказались интенсивно проявленными и процессы современного, преимущественно техногенного образования сульфатов (серпьерита, вудвардита, халькантита и др.).

Преобладание арсенопирита в рудах собственно оловянного типа создало возможность для более яркого проявления в сульфатно-арсенатной стадии и минералов, таких как оливинит, клиноклаз, байлдонит, которые в зоне гипергенеза по другим типам оруденения не обнаружены. Сульфатную стадию минералообразования в этих рудах маркирует питтицит.

Силикатно-гидроксидножелезистая стадия проявлена в зоне гипергенеза всех изучаемых месторождений. Однако гидроксиды железа наиболее интенсивно развиты на месторождениях медно-оловянного и полиметаллического типов. Карбонаты меди (малахит и азурит) шире распространены в глубоко окисленных медно-оловянных рудах, а силикаты меди (хризоколла, яхонтовит и др.) — в рудах медно-оловянного и собственно оловянного типов. Другие силикаты (гидромусковит, аллофан) и кварц, являющиеся продуктами своего рода «диагенетического» преобразования протогидроксидов железа (под влиянием поровых растворов), более свойственны зоне гипергенеза собственно оловорудных месторождений (например, Солнечного), где железная шляпа имеет сравнительно небольшую мощность.

Таким образом, фактически на всех объектах четко прослеживаются геологические факторы, контролирующие специфику стадийности гипергенеза [30].

Приведенные данные, касающиеся Комсомольского оловорудного района, свидетельствуют о том, что в этом районе между зональностью и стадийностью формирования окисленных руд выявлена вполне определенная зависимость. Она сводится к пространственной связи сульфатной стадии гипергенеза с формированием слабоокисленных руд (т. е. с началом процесса), сульфатно-арсенатной стадии — с полуокисленными, а силикатно-гидроксидножелезистой — с глубокоокисленными рудами (железной шляпой).

Следует заметить, что на месторождениях района с собственно оловянным типом руд последняя стадия и свойственные ей глубокоокисленные руды выражены слабо, что служит примером неполного профиля гипергенеза, обусловленного значительной эрозией разрезов рудных полей.

Изучение стадийности формирования зоны гипергенеза в оловянно-рудинном Комсомольском районе выдвигает вопрос о возможностях и способах фиксации стадий гипергенного минералообразования во времени определенными минеральными ассоциациями.

По сравнению с гипогенными процессами (например, с гидротермальным), где стадии обычно разделяют тектонические подвижки, стадийный анализ гипергенеза обычно затруднен отсутствием очевидных границ между стадиями. Расшифровка состояния растворов, генерирующих минеральные комплексы стадий и прочих особенностей, а также существенных изменений параметров состояния при переходе от стадии к стадии в случае гипергенной зоны осуществляется исключительно благодаря детальному минералогическому исследованию окисленных руд. Подобный подход, видимо, впервые был предпринят при изучении зоны гипергенеза Ховуаксинского месторождения [43], где стадии были зафиксированы состоянием растворов, типом комплексов катионов и анионов и минералами-индикаторами процесса. Стадийный анализ зоны гипергенеза оловянно-рудинных месторождений Комсомольского района служит вторым примером аналогичного исследования.

3.3. ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОГЕННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Деятельность микроорганизмов на рудных месторождениях, связанная с существенным преобразованием рудных минералов и растворов через стимулируемые ими окислительно-восстановительные реакции, вписывается в гипергенное минералообразование. Уже из самого общего перечня результатов действия микроорганизмов складывается представление о разнообразии и масштабности процессов, в которых они участвуют в природной обстановке. Это образование серы и серных месторождений, формирование агрессивных серноокислых вод в шахтах и на угольных месторождениях, огипсование залежей серы, развитых в известняках, образование сероводорода и гипергенных сульфидов, а также не менее интенсивное изменение состояния природных вод.

К настоящему времени накопился материал экспериментальных и полевых исследований, позволяющий оценить возможности бактериального фактора в процессах минералообразования в гипергенной зоне рудных месторождений. При этом следует учитывать то положение, что бактерии могут стимулировать окислительные или восстановительные реакции изменения рудных минералов и рудничных вод. Соответственно, речь может идти о гипергенном минералообразовании из растворов, формирующихся с участием микроорганизмов [44].

Минералообразование из растворов, сформированных при биогенном окислении сульфидов

Как уже отмечалось, тионовые микроорганизмы на рудных месторождениях стимулируют развитие процессов окисления минералов-полупроводников (сульфидов и их аналогов), т. е. активно участвуют в разрушении рудных минералов. Продукты этого разрушения — катионы и анионы — пополняют формирующийся раствор, а электроны окислительных реакций в большей мере поступают в клетку микроорганизма. Характер и состояние образующегося природного раствора зависят от химизма и конституции окисляющегося минерала, от вида микроорганизма, осуществляющего окисление, от Eh—pH параметров среды, в которой этот процесс протекает. К примеру, пирит и халькозин окисляются при различных окислительных потенциалах среды (пирит — при более высоких), создают разные по величине pH и состоянию компонентов растворы (пирит — кислые, халькозин — щелочные). При окислении пирита большое значение имеет тип проводимости сульфида, обеспечивающей его устойчивость в данных условиях (дырочный пирит относительно устойчивее электронного), а также степень разбавленности растворов, которая определяет характер возникающих комплексов катионов и состояние в растворе серы.

В малофильтруемых участках со слабой разбавленностью кислых растворов, образующихся в порах и микротрещинах минералов, окисление сульфидов с помощью универсального живого окислителя *Thiobacillus ferrooxidans* приводит к образованию в растворе сернокислых комплексных катионов типа $[\text{FeHSO}_4]^{2+}$ и $[\text{CuHSO}_4]^+$. При этом катионы, как правило, поступают в культуральный раствор в высшей валентности, что, например, для железа затруднено в аналогичных по состоянию, но абиогенных системах. Тем самым определяется специфичность условий гипергенного минералообразования при наличии в растворах бактерий.

К примеру, при биогенном окислении пирита в условиях мало-го разбавления кислых растворов более вероятным состоянием железа оказывается комплекс $[\text{FeHSO}_4]^{2+}$, который, гидролизуясь, может образовать ярозит. Когда же растворы несколько разбавлены и подщелочены, более вероятным становится комплекс $[\text{FeSO}_4]^+$, гидролиз которого в соответствии с реакцией $[\text{FeSO}_4]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4(\text{OH}) + \text{H}^+$ может завершиться образованием уже не ярозита, а фиброферрита. При абиогенном окислении пирита в аналогичных условиях железо поступает в раствор в двухвалентной форме. Создаются условия для кристаллизации сульфатов оксида железа (II) — ссольнокита $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, роценита $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, мелантерита $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Известны экспериментальные данные об образовании англезнита из раствора, сформированного при биогенном окислении галенита, а также платтнерита, который служит продуктом окисления церуссита культурой *Arthrobacter*, широко распространенной в почвах.

Бактериальное окисление сульфидов меди, а также меди и железа — халькозина, халькопирита, борнита и других — при слабом разбавлении растворов приводит к накоплению в них комплексного катиона $[\text{CuHSO}_4]^+$, который в соответствии с гидролизными реакциями $3[\text{CuHSO}_4]^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4 + 2\text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}^+$ и $4[\text{CuHSO}_4]^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 + 3\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$ становится, как видно, основой для кристаллизации антлерита и брошантита. Образование того или иного сульфата зависит от кислотности-щелочности раствора. Окисление халькозина более благоприятно для кристаллизации указанных минералов, так как сопровождается особо интенсивным комплексованием меди и некоторым ошелочением среды [43]. Железо, по аналогии с пиритом, в биогенный раствор поступает в трехвалентной форме, в виде сульфатных комплексов, показанных выше.

Таким образом, железистые сульфиды меди (халькопирит, борнит) в обстановке деятельности бактерий поставляют в сернокислый раствор комплексные катионы $[\text{CuHSO}_4]^+$, $[\text{FeHSO}_4]^{2+}$ или $[\text{FeSO}]^+$ (в зависимости от разбавления растворов), что обеспечивает формирование парагенетической ассоциации гипергенных минералов, включающей брошантит, антлерит, ярозит или фиброферрит.

В абиогенных условиях те же основные сульфаты меди оказываются в ассоциации с мелантеритом или с сомольнокитом-роценитом. Подобные различия в гипергенном минералообразовании при окислении некоторых сульфидов в обстановке био- и абиогенеза показаны в табл. 50.

Но биогенный и абиогенный процессы окисления минералов и формирования растворов, а следовательно, и минералообразования существенно различаются также и тем, что бактерии привносят в изменяющуюся систему сульфид—раствор чрезвычайно высокую скорость ее изменения и с выходом компонентов минерала в раствор преимущественно в высшем валентном состоянии. Они же обеспечивают протекание окисления сульфидов в условиях экстрагирования из их кристаллической решетки катионов (Cu, Fe, Ni) при некотором отставании выщелачивания серы и ее аналогов (мышьяк). Кроме того, бактерии, в частности тионовые, придают растворам, разрушающим минералы (сульфиды), заметно более высокий окислительный потенциал, превышающий потенциал абиогенных систем. В результате практически все рудные минералы вовлекаются в процесс окисления, сложнее и разнообразнее становится химический состав формирующихся растворов, а вместе с этим и продуктов их кристаллизации.

Следует также иметь в виду, что процесс окисления минералов и минералообразование из образующихся при этом растворов не совершаются одновременно. Обычно они разделены временем и пространством. В биогенных системах, развивающихся значительно интенсивнее, этот пространственно-временной промежуток несомненно меньше. Именно в этом случае более характерным становится формирование гипергенных продуктов в форме псевдомор-

Таблица 50

Минералы, образующиеся при окислении некоторых сульфидов в абиогенных и биогенных условиях

Окисляющийся сульфид	Вероятное состояние катионов в сернокислом растворе с $\text{pH} < 3$		Возможные минералы в процессе		Особенность бактериального окисления
	в абиогенезе	в биогенезе	абиогенеза	биогенеза	
Пирит	$[\text{FeHSO}_4]^+$ $[\text{FeSO}_4]^0$	$[\text{FeHSO}_4]^{2+}$ $[\text{FeSO}_4]^+$	Сомольнокит, роценит, мелантерит	Ярозит, фиброферрит	Экстракция Fe
Халькозин	$[\text{CuHSO}_4]^+$	$[\text{CuHSO}_4]^+$	Брошантит, антлерит,		Экстракция Cu
Халькопирит, борнит	$[\text{CuHSO}_4]^+$ $[\text{FeHSO}_4]^+$ $[\text{FeSO}_4]^0$	$[\text{CuHSO}_4]^+$ $[\text{FeHSO}_4]^{2+}$ $[\text{FeSO}_4]^+$	Брошантит, антлерит, сомольнокит, роценит, мелантерит	Брошантит, антлерит, ярозит, фиброферрит	
Пентландит	$[\text{FeHSO}_4]^+$ $[\text{FeSO}_4]^0$ $[\text{NiHSO}_4]^+$ $[\text{NiSO}_4]^0$	$[\text{FeHSO}_4]^{2+}$ $[\text{FeSO}_4]^+$ $[\text{NiHSO}_4]^+$ $[\text{NiSO}_4]^0$	Ni-мелантерит, Ni-гексагидрит, Fe-петгерсит, гидрохонессит	Моренозит, Ni-гексагидрит, гидрохонессит, ярозит, фиброферрит	Экстракция Ni

фоз. Тем не менее и в этом случае оба явления — окисление и минералообразование — остаются самостоятельными процессами. Не следует полагать, что бактерии чуть ли не «выплювывают» готовые минералы. Специфика формирующихся при окислении руд растворов может быть полностью утрачена на пути длительной их миграции или в условиях разбавления другими растворами.

Как уже указывалось, тионовые бактерии *Thiobacillus thiooxidans* и *Th. thioparus* более привычно окисляют природную самородную серу. Главным продуктом этого процесса являются активные сернокислые растворы, которые при действии на нередко сопутствующие сере карбонаты (кальцит) способствуют нежелательному огипсованию серной залежи. Биогенный сульфат-ион в гипсе характеризуется концентрацией легкого изотопа серы. Сернокислые воды, образующиеся при биогенном окислении серы, могут производить интенсивную кислотную коррозию рудничных механизмов и шахтного оборудования [44].

Отдельного внимания заслуживает вопрос о роли в гипергенном минералообразовании микроорганизма *Stibiobacter senarmonitii*. Эта культура, обитающая в близейтральных средах сурьмяных месторождений, окисляет трехвалентную сурьму гипергенных охр типа сенармонита Sb_2O_3 в пятивалентную, способствуя тем самым образованию гипергенных оксидов пятивалентной сурьмы и антимонитов. Экспериментально показано, что образование минералов на основе Sb_2O_3 с участием *St. senarmonitii* происходит через коллоидный раствор пятивалентной сурьмы, старение которого (в опытах через 10 месяцев) приводит к кристаллизации стибиконита. Исходные оксиды трехвалентной сурьмы формируются при окислении антимонита Sb_2S_3 , осуществляющемся как химическим, так и бактериальным путем (с участием *Thiobacillus ferrooxidans*) [20].

Минералообразование в восстановительных биогенных условиях

В участках жизнедеятельности редуцирующих микроорганизмов — анаэробов и гетеротрофов, развивающихся в щелочных средах, содержащих органическое вещество, — в профиле зоны гипергенеза могут протекать сульфатредуцирующие реакции. В результате этого процесса происходит накопление в природных растворах сероводорода и уголекислоты, поддерживается щелочность этих растворов.

Характер реакций сульфатредукции, как уже отмечалось, не вполне ясен. Наиболее вероятно обобщающая реакция $HSO_4^- + 2C + H^+ \rightarrow 2CO_2 + H_2S$ или, в зависимости от величины pH подтекающих сернокислых растворов, $SO_4^{2-} + 2C + 2H^+ \rightarrow 2CO_2 + H_2S$. Источником углерода в этих реакциях служат используемые в экспериментах легко гидролизующиеся ацетатные (соли уксусной кислоты) или лактатные (соли молочной кислоты) соединения. Относительно природных процессов существует представление о возможном участии в показанных реакциях атмосферного водорода, ко-

торый при их осуществлении окисляется в воду. Как видно, сульфатредукционный процесс поддерживает щелочность растворов путем закрепления водородных ионов в образующийся сероводород.

Сероводород как основной продукт сульфатредукции, протекающей в растворах, с одной стороны, становится реальной основой для формирования гипергенных сульфидов, а с другой — образует сероводородные растворы, обладающие интенсивным действием на рудничное оборудование, а также сильной токсичностью по отношению к микро- и макроорганизмам и растениям. Отмечается функционирование легких изотопов серы и углерода в составе продуктов сульфатредукционных процессов.

Впервые гипотеза о роли сульфатредуцирующих микроорганизмов в гипергенном образовании сульфидов высказана и рассмотрена на примере Мансфельдского месторождения медистых сланцев еще в начале века. В последние годы правомочность этой идеи была доказана исследованиями, проведенными микробиологами на месторождениях Северного Кавказа (Уруп, Садон, Худес, Кизил-Дере) и Казахстана (Джезказган), где широко распространены сульфатредуцирующие бактерии. Накопительная культура этих бактерий была использована для моделирования биогенного образования ковеллина, халькозина, пирита и сфалерита [20].

На указанных месторождениях вмещающие породы — филлитовые сланцы и сероцветные песчаники — содержат достаточное количество органического вещества (до 2%), а воды — углекислоту, сероводород и метан. В этих месторождениях в горизонтах просачивания имеются кислые воды, содержащие высокие концентрации меди (до 140 г/л), цинка (до 0,5 г/л) и железа (до 2 г/л), необходимые для образования сульфидов. При изучении изотопного состава серы в гипергенном пирите из северокавказских месторождений было обнаружено обогащение этого сульфида легкой серой (^{32}S).

Таким образом, развитые в ряде месторождений (особенно медных) горизонты вторичного сульфидного обогащения, представленные гипергенными сульфидами, генезис которых обычно связывается с обменными химическими реакциями гипогенных сульфидов с сульфатными растворами по схеме $\text{FeS} + \text{CuSO}_4 = \text{CuS} + \text{FeSO}_4$, могут быть образованными в связи с биогенной сульфатредукцией сернокислых растворов и последующим взаимодействием накапливающегося сероводорода с подтекающими металлосодержащими водами.

Помимо сульфатредукции, в зоне гипергенеза могут осуществляться другие восстановительные реакции с участием бактерий. Так, обнаружено явление восстановления шестивалентного хрома в трехвалентный, происходящее с помощью культуры *Pseudomonas chromatophila* [20]. Для минералогии окисленных руд этот процесс интересен тем, что в составе гипергенных глинистых минералов, в частности в составе монтмориллонита, хром обычно трехвалентный. Вполне возможно, что в анаэробных путях миграции растворов с анионом CrO_4^{2-} , формирующимся в обстановке высокого

окислительного потенциала, могут встретиться участки с активной биогенной хромредукцией. В этих случаях можно говорить о биогенной природе хромсодержащего глинистого минерала, например волконскоита (хром-монтмориллонита).

3.4. УСТОЙЧИВЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИИ В ОКИСЛЕННЫХ РУДАХ

Специфика движения материи в ходе геологических процессов требует главное внимание исследователей сосредоточить на выявлении и изучении реальных, наиболее приспособленных к конкретным, но одновременно типичным геологическим условиям [45]. Известно также, что устойчивые (в известных границах) минеральные ассоциации являются объектом исследования отдельных геологических дисциплин. Если говорить о породообразующих минералах, то их устойчивые ассоциации, изучающиеся петрографией, получают название горных пород. Аналогичные им ассоциации рудных минералов являются объектом учения о полезных ископаемых и известны под названием типов руд.

В исследованиях минерального состава и условий формирования зоны гипергенеза рудных месторождений изучению устойчивых минеральных ассоциаций уделяется, к сожалению, недостаточное внимание по сравнению с исследованиями отдельных минеральных фаз. Забывают о том, что В. И. Вернадский, философски охватывая единой научной концепцией все явления неорганической природы, предлагал называть минералами не только отдельные физико-химические фазы литосферы, но также и их закономерные сочетания. Не соглашаясь в настоящее время с чрезмерно расширенной трактовкой термина минерал, хотелось бы подчеркнуть прозорливость В. И. Вернадского в том отношении, что устойчивые (и в качественном и в количественном аспекте) ассоциации минералов всегда должны быть в числе наиболее важных объектов поиска и исследования. Это в полной мере и, ввиду малой разработанности вопроса, в первую очередь относится к исследованиям зоны гипергенеза.

Устойчивые гипергенные комплексы минералов представляют основной интерес в следующих отношениях:

- 1) во многих случаях они отчетливо маркируют подзоны гипергенных профилей;
- 2) нередко фиксируют в последовательности минералообразования отдельные стадии процессов гипергенеза;
- 3) в ряде случаев являются легко устанавливаемым типоморфным признаком при расшифровке геологических (физико-химических и др.) условий развития зоны гипергенеза.

Если говорить о последнем положении, то оно позволило авторам настоящего справочного пособия ввести в оборот понятие о так называемых геологических потенциометрах по аналогии с известными в минералогии геологическими уровнями, барометрами, тер-

мометрами и т. д. [43]. Проведенные исследования минерального состава и условий формирования окисленных руд на арсенидных кобальт-никелевых месторождениях позволяют говорить о возможности употребления «геологического потенциометра», при помощи которого можно оценивать характер окислительно-восстановительной обстановки гипергенного минералообразования. В качестве потенциометров выступают некоторые достаточно устойчивые ассоциации минералов из гипергенной зоны — в первую очередь такие, как шмальтин-арсенолитовая (рН около 6, Eh — близ 0,1 В) и аннабергит-лазаренкоитовая (рН около 5 и Eh близ 0,2 В), маркирующие стадию начального окисления арсенидных кобальт-никелевых руд.

Уже при рассмотрении техногенных минеральных образований (см. гл. 2) были описаны некоторые полиминеральные продукты техногенеза, в частности белые, устойчиво состоящие из аллофанона, гипса, тамаругита, иногда диккита или тосудита, отражающие формирование сульфатно-карбонатных коагелей Al, Si, Ca и Na из близнеитральных растворов.

Ниже рассмотрено еще несколько примеров образования в зоне гипергенеза полиминеральных комплексов, в составе которых фиксируется устойчивая ассоциация обычно весьма тонкодисперсных гипергенных минералов. Данное образование воспринимается как единое целое, характеризующее тот или иной горизонт профиля зоны гипергенеза.

На арсенидных кобальт-никелевых месторождениях в качестве рассматриваемых образований выступают лимонитоподобные охры преимущественно арсенатного состава, характеризующие конечный этап формирования зоны гипергенеза. В профиле окисленных руд эти охры занимают приповерхностный горизонт, т. е. место, которое в случае сульфидных руд обычно принадлежит железной шляпе.

Арсенатные охры, изученные на Ховуаксинском месторождении [43], образуются в виде светло-бурых неправильных гнезд и скоплений тонкого порошковатого или грубого комковатого сложения. Около 25 % их объема приходится на видимые под лупой и невооруженным глазом мелкозернистые скопления эритрина, халцедоновидного кварца, кальцита, ховахсита, гетерогенита и талмессита. Остальная часть охры, как показали детальные исследования, сложена тонкодисперсным арсенатным веществом, близким по составу к арсениосидериту, пронизанным аморфизированным кремнеземом (до 10 %) и кальцитом (до 2—3 %). Выполненные восемь химических анализов, показавшие близкие результаты, за вычетом кварца и кальцита, рассчитывались на общую арсениосидеритовую формулу $\text{Fe}^{3+}_{1,5-3,5}(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni})_{2,5-0,5}[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_4 \times (6-7)\text{H}_2\text{O}$, в которой левые коэффициенты характеризуют химический состав более «мягких» охр, а правые — грубокомковатых (более железистых). Главные компоненты состава охр колеблются в следующих пределах (%): SiO_2 8—10, Fe_2O_3 13—25, Al_2O_3 1—2,

CaO 8—11, MgO 1—4, CoO 1—3, NiO 1—4, As₂O₅ 30—35, CO₂ 1—3, H₂O 15—18. Кварц-карбонат-арсениосидеритовая природа охр подтверждена данными рентгеновского, ИК-спектроскопического и термического изучения.

Химизм арсениосидеритового «лимонита» находится под контролем обстановки его формирования — минерального состава первичных рудных агрегатов (шмальтин, сафлорит, леллингит и др.) и вмещающих пород (известковых скарнов и карбонатов жильного выполнения), а также характера начальной стадии выветривания руд, т. е. ховахситизации арсенидов. На конечной стадии развития зоны гипергенеза, в условиях образования охр, произошло выравнивание составов первичных минеральных комплексов. Сложилась химико-минеральная однотипность охр, возник единый уровень их карбонатизации и кремнеземистости. В составе охр закрепляется в среднем 1—2 % Co и Ni. На стадии формирования арсенатного «лимонита» величина рН растворов была более 8, окислительный потенциал превышал 0,4 В.

На висмутовых и висмут-молибден-вольфрамовых месторождениях, где первичными рудными минералами являются самородный висмут, висмутин, различные висмутовые и сурьмяные сульфосоли (айкинит, козалит, кобеллит и др.), молибденит, вольфрамит, пирит, пирротин, халькопирит, в составе окисленных руд распространены желтоватые, желтовато-зеленые и серые охры, нередко образующие псевдоморфозы по самородному Bi, сульфидам и сульфосолям, а также неправильные по форме скопления. Состав таких охр обычно полиминеральный и весьма переменный — в разном количестве в них содержатся висмутовые карбонаты (бисмутит, бейерит, каттиерит), оксиды (бисмит, силленит, кёхлинит), оксихлориды (бисмоклит), карбонаты и оксиды Bi, Sb и Pb (церуссит, сенармонтит, сендеровит, валентинит), некоторые молибдаты и вольфраматы Bi и Pb (русселит, вульфенит), а также небольшие примеси англезита, кальцита, ярозита, гётита, кварца, галлуазита, флюорита, псиломелана. По преобладающим в составе таких охр висмутовым минералам они могут быть названы висмутовыми.

Образование висмутовых охр обычно на месте окисляющихся сульфидов и сульфосолей связано со слабой миграцией висмута и его ближайшего партнера — свинца, а также с легкостью гидролиза формирующихся в растворе их комплексных катионов. Бикарбонатный тип вод зоны гипергенеза благоприятен для образования в составе охр карбонатов, в первую очередь висмутового карбоната-бисмутита. Висмутовые охры фиксируют начальную стадию формирования окисленных руд.

Анализ данных по изучению минерального состава висмутовых охр, известных из месторождений Устарасайское, Торговское [42] и ряда казахстанских (Караоба, Северный и Восточный Коунрад, Акчатау и др.) [13, 38], позволил выделить среди них сендеровитовый, бисмутитовый и бисмоклитовый типы. В табл. 51 приведены типичные химические анализы этих охр.

Таблица 51

Химический состав некоторых типов висмутовых охр (%)

Компонент	Сендеровитовая охра		Бисмутитовая охра				Бисмоклитовая охра
	Устарасайское месторождение		Торговское месторождение [42]		Акчатау [13] [13,38 и др.]	С. Коунрад	Караоба (по Ф. В. Чухрову и др.)
SiO ₂	Не обнаружено	Не обнаружено	1,13	0,47	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено
PbO	23,55	23,30	4,40	4,74	1,52	Не обнаружено	0,58
CaO	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	0,70	7,84	Не обнаружено
Bi ₂ O ₃	51,25	43,89	79,76	79,16	86,50	80,34	82,37
Sb ₂ O ₃	9,01	16,16	0,10	0,21	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено
Fe ₂ O ₃	5,45	3,10	0,08	0,05	0,12	0,12	0,15
Al ₂ O ₃	Не обнаружено	Не обнаружено	0,25	0,25	0,40	0,67	1,02
MoO ₃	"	"	4,15	8,44	Не обнаружено	0,69	3,36
Cl ₂	"	"	Не обнаружено	Не обнаружено	0,53	0,35	5,96
CO ₂	3,30	4,55	6,30	4,22	6,81	7,67	3,35
SO ₃	Не обнаружено	0,88	Не обнаружено	Не обнаружено	0,45	0,37	Не обнаружено
±H ₂ O	3,60	4,34	3,12	1,91	1,66	1,33	1,24
Нерастворимый остаток	4,02	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	0,64	0,33	1,07
Сумма	100,18	98,22	99,29	99,45	99,33	99,71	97,10

Сендеровитовые охры характеризуются высокой концентрацией висмута, свинца и сурьмы. Образуют псевдоморфозы по висмутину и сульфосолям висмута. Окраска охры зеленовато-желтая. Внешне и при рассмотривании под лупой кажется вполне однородной. Легко растирается в пудру. При использовании результатов детального изучения химические анализы, приведенные в табл. 51, рассчитывались на следующий минеральный состав данных охр: сендеровит (40—60 %), бисмутит (20—30 %), церуссит (10—15 %), сенармонтит (10—15 %) и гётит (язозит) до 10 %.

Бисмутитовая охра, широко распространенная на различных месторождениях, обычно представлена желтой, желто-зеленой или серовато-желтой разностями. По внешним признакам кажется вполне однородной, легко растирающейся в пудру. Характерны псевдоморфозы по первичным минералам.

В Торговском месторождении бисмутитовые охры обычно содержат бисмутит (30—75 %), бисмит (8—25 %), кёхлинит (7—30 %), вульфенит (5—7 %), кварц (до 1 %) и 1—5 % реликтовых первичных минералов. В казахстанских месторождениях эти охры иногда обогащены кальцитом (до 40 %), флюоритом (до 15—40 %) и англезитом (до 5 %). В их среднем составе присутствуют бисмутит (10—60 %), бисмит (20—40 %), русселит (до 5 %) и бисмоклит (3—7 %).

Как показали исследования на Торговском месторождении, бисмутитовая охра с развитием гипергенного процесса постепенно дифференцируется, замещаясь кёхлинитом (русселитом) и далее молибдитом, ванадинитом, штольцитом и бисмитом. Указанные минералы пространственно разобщаются.

Бисмоклитовые охры типичны для зон гипергенеза, сформировавшихся в сухом жарком климате. Их окраска в основном светло-серая или светлая желто-серая. По виду также однородные, они обычно содержат до 60 % бисмоклита, 20—25 % бисмутита, 7—8 % бисмита и около 7 % кёхлинита, русселита, англезита и гидрогётита. Наиболее детально изучены на месторождении Караоба [13, 38 и др.].

Наконец, небезынтересно отметить, что первичный лимонит, слагающий железную шляпу зоны гипергенеза с у л ь ф и д н ы х месторождений, обычно имеет также полиминеральный состав, устойчивый и характерный для данного типа оруденения. Главными минералами лимонита в различных примерах сульфидных месторождений являются гётит, гидрогётит, гематит и некоторые другие гидроксиды железа. На их долю обычно приходится 50—70 % от массы проб. Остальная часть проб сложена примесными минералами, маркирующими обстановку минералообразования. Минералы-примеси, как правило, выявляются в ходе детального исследования охр. Так, в зоне гипергенеза оловорудных месторождений Комсомольского района [30] железную шляпу характеризуют следующие типы макроскопически сходного лимонита: 1) гидрогётитовый, содержащий до 75—90 % гидрогётита, до 20 % язозита, 5—10 % аллофана и кварца и до 7—8 % кальцита; 2) гид-

ромусковит-кварц-гидрогётитовый, в котором гидрогётит присутствует в количестве 50—60 %, а среди других минералов имеются кварц (до 30 %), гидромусковит (25—35 %), ярозит (до 10 %) и карбонаты (3—9 %).

Второй слюдяной тип лимонита типичен для скоплений охр с некоторым захватом вмещающих оруденение глиноземистых пород. За счет него зона гипергенеза в плане несколько расширена по сравнению с первичной рудной минерализацией. С этим лимонитом теснее связаны такие гипергенные, в основном слоистые силикаты, как нонтронит, яхонтовит, хризоколла, глауконит, стильпомелан.

Формирование лимонитового горизонта происходит в обстановке повышенной щелочности и высокого окислительного потенциала, когда выпадающие коагели железа пропитывались щелочными растворами, содержащими Na, Ca, Si, Al. В массе железистого геля могли кристаллизоваться гидрослюды, смектитовые минералы, с избытком подвижного в этой обстановке кремния связано образование кремнеземистых фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдонин В. Н. Техногенное окисление сульфидов Красногвардейского месторождения на Урале.— В кн.: Материалы по минералогии месторождений Урала. УНЦ АН СССР, Свердловск, 1984, с. 63—69.
2. Амичба Т. М. Изменение минерального состава оловянных руд в кризоне (на примере месторождений Северо-Восточной Якутии).— В кн.: Структура, минералогия и зональность оловянных месторождений Северо-Востока СССР в связи с вопросами локального прогноза. ВИМС. М., 1983, с. 105—118.
3. Башикиров Б. Г. Новейшее минералообразование и физико-химические изменения руд и горных пород месторождения Текели. М., Недра, 1976, 131 с.
4. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М., Мир, 1973, 360 с.
5. Введение в молекулярную электронику/Н. С. Лидоренко, Б. И. Ильин, И. А. Зайденман и др. М., Энергоатомиздат, 1984, 320 с.
6. Вернадский В. И. Очерки геохимии.— В кн.: Избранные сочинения, т. 1, М., изд. АН СССР, 1954, с. 5—392.
7. Витовская И. В. Минеральный состав и поведение микроэлементов в зоне гипергенеза Акчагыла и Кызыл-Эспе. М., Изд. АН СССР, 1962, 130 с.
8. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968, 368 с.
9. Гипергенные окислы железа в геологических процессах. М., Наука, 1975, 206 с.
10. Годовиков А. А. Галогеносоли — определение, особенности структуры, место в систематике.— Геология и геофизика, 1984, № 7, с. 42—54.
11. Голованов И. М. Минералогия и геохимия зоны гипергенеза Кургашикана. Ташкент, ФАН, 1965, 218 с.
12. Гусев М. В., Минеева Л. А. Микробиология. М., Изд-во МГУ, 1985, 376 с.
13. Ермилова Л. П. Минералы молибдено-вольфрамового месторождения Караоба в Центральном Казахстане. М., изд. АН СССР, 1964, 175 с.
14. Иванов О. П. Основные факторы развития зон окисления сульфидных месторождений в условиях многолетней мерзлоты.— Геохимия, № 9, 1966, с. 1095—1104.
15. Каравайко Г. И., Кузнецов С. И., Голомзик А. И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М., Наука, 1972, 248 с.
16. Киреев П. С. Физика полупроводников. М., Высшая школа, 1975, 584 с.
17. Коваленко Л. Н., Кулазов Э. А., Елистратова Г. Н. О механизме техногенного окисления высококомедистой руды Талнахского рудного узла.— Изв. вузов, сер. Геология и разведка, № 7, 1984, с. 66—70.
18. Кравцов Е. Д. Криогенная зона окисления касситеритово-сульфидных месторождений северо-востока Якутской АССР.— В кн.: Проблемы криолитологии. Вып. 4, М., 1974. С. 164—175.
19. Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. М., Изд. АН СССР, 1962, 238 с.
20. Ляликова Н. Н., Ермилова Л. П. О роли микроорганизмов в превращениях свинцовых минералов в зоне гипергенеза.— Геология рудных месторождений, 1986, № 4, с. 107—112.
21. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. М., Мир, 1984, 484 с.
22. Минералы. Справочник (в 7-ми томах)/Под ред. Ф. В. Чухрова. М., Наука, т.1—3, 1960—1981.
23. Мельников П. И., Воропаев Г. В., Шарбатян А. А. Криосфера как водообменная система.— Докл. АН СССР, т. 279, 1984, № 3, с. 587—590.

24. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин. М., Наука, 1971, 239 с.
25. *Новообразования минералов золота в зоне окисления сульфидных месторождений Казахстана/Г. В. Нестеренко, Б. А. Воротников, Н. М. Николаева, Б. И. Пешевницкий.*— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1985, вып. 5, с. 555—568.
26. *Общая химия. М.*, Изд-во МГУ, 1980, 723 с.
27. *Перельман А. И.* Геохимия. М., Высшая школа, 1979, 422 с.
28. *Петровская Н. В., Чухров Ф. В.* Проблема типоморфизма минералов.— В кн.: Проблемы петрологии, минералогии и рудогенеза. М., 1983, с. 141—147.
29. *Питулько В. М.* Особенности вторичной зональности месторождений в перигляциальных областях.— В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым северо-востока СССР, вып. 69, 1976, с. 154—168.
30. *Постникова В. П., Яхонтова Л. К.* Минералогия зоны гипергенеза оловянных месторождений Комсомольского района. Владивосток, Наука, 1984, 122 с.
31. *Ракчев А. Д.* Влияние химизма вмещающих пород на состав и кислотно-основные свойства рудных минералов.— В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и растворов. М., 1982, с. 91—115.
32. *Росляков Н. А.* Зоны окисления сульфидных месторождений Западного Алтая. Новосибирск, Наука, 1970, 253 с.
33. *Система минералогии/Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэна, Ч. Пэлач, Г. Берман, К. Фрондель. М.*, Иностр. лит. 1951, т. 1, полутом 1, 608 с.; 1951, полутом 2, 420 с.; 1953, т. 2, полутом 1, 774 с.; 1954, полутом 2, 591 с.
34. *Смирнов С. С.* Зона окисления сульфидных месторождений. М., изд. АН СССР, 1951, 334 с.
35. *Смирнов С. С.* К минералогии некоторых полиметаллических руд Забайкалья.— В кн.: Избранные труды. М., 1955, с. 18—128.
36. *Хартли Ф., Бёргес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах. М., Мир, 1983, 360 с.
37. *Чесноков Б. В.* Актуальные проблемы минералогии техногенеза на Урале.— В кн.: Материалы по минералогии месторождений Урала. Свердловск, 1984, с. 59—62.
38. *Чухров Ф. В.* Зона окисления сульфидных месторождений степной части Казахстана. М., изд. АН СССР, 1950, 243 с.
39. *Чухров Ф. В., Горшков А. И., Дриц В. А.* Кристаллохимическая систематика марганцевых минералов с туннельными структурами.— Изв. АН СССР, сер. Геология, 1986, № 10, с. 3—18.
40. *Шадлун Т. Н.* Минералогия зоны окисления колчеданного месторождения Блява на Урале.— Труды ГИН АН СССР, вып. 96, 1948, 102 с.
41. *Эммонс В.* Вторичное обогащение рудных месторождений. М.—Л., ОНТИ НКТП СССР, 1935, 480 с.
42. *Юшкин Н. П., Бушуева Е. Б., Павлов Л. П.* Минералогический очерк зоны окисления Торговского *Vi-Mo-W*-го месторождения.— Труды Института геологии Коми Филиала АН СССР, вып. 13, 1969, с. 41—70.
43. *Яхонтова Л. К., Грудев А. П.* Зона гипергенеза рудных месторождений. М., Изд-во МГУ, 1978, 229 с.
44. *Яхонтова Л. К., Нестерович Л. Г.* Зона гипергенеза рудных месторождений как биокосная система. М., Изд-во МГУ, 1983, 57 с.
45. *Яхонтова Л. К., Грудев А. П., Барсанов Г. П.* О некоторых методологических проблемах современной минералогии. Вестн. МГУ, сер. Геология, 1986, № 4, с. 6—18.
46. *Nriagu I. O.* Formation and stability of base metal phosphates in soils and sediments.— In: phosphate Minerals, Berlin, e. a., 1984, pp. 318—329.
47. *Pourbaix M.* Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C. Paris, 1963, 650 p.
48. *Thornber M. R.* Supergene alteration of sulphides.— Chemical geology, 1975, vol. 15, N 1, pp. 1—14.

УКАЗАТЕЛЬ МИНЕРАЛОВ

- Абхурит 88, 89
Авиценнит 25, 26
Агардит 44, 46
Адамин 48, 49, 161
Азурит 63, 64, 98, 129, 131, 132, 133, 137, 155, 156, 159, 174, 175, 176
Акаганеит 12, 13, 14
Акантит 94, 96
Аламосит 75, 77
Албриттонит 90, 92
Аллофанонды 75, 78, 127—129, 174—176, 184, 187
Алунит 30, 41
Альванит 71, 74
Альгодонит 94, 96
Альтмаркит 98, 100
Альфелдтит 86
Алюмофармакосидерит 56, 58
Амарантит 27, 34
Амариллит 27
Аммонийрозит 27, 34
Ангидрит 159
Англезит 29, 38, 103, 131, 132, 135, 161, 174, 175, 178, 185, 187
Андрюсит 60, 61
Аннабергит 52, 53, 99, 103, 105, 136, 137, 141, 154, 158, 160, 161, 163, 165, 166, 184
Анилит 94, 95
Антлерит 28, 35, 36, 98, 133, 157, 159, 161, 174, 175, 179, 180
Антонит 89, 91
Апачит 75, 76
Арагонит 65, 70
Аргентоярозит 27, 33
Аргиродит 94, 96
Арзакит 90, 93
Арсенат-бедовит 58
Арсенбракебушит 48, 50
Арсендеклуазит 48, 50
Арсениосидерит 52, 54, 184
Арсеногойцит 56, 58
Арсенолит 20, 21, 103, 105, 137, 155, 159
Артинит 69
Артурит 44, 45
Архбарит 44, 45
Арцуруит 89, 91
Асболан 12, 17, 18
Атакамит 89, 91, 133, 159
Ателестит 48, 50
Аурихальцит 64, 67
Аустинит 48, 49, 137, 157, 159
Ахойт 75, 76
Аширит 75
Байлдонит 44, 45, 174—176
Баялкинит 83, 84
Баннерманит 71, 74
Барит 30, 41, 131, 134, 169—172
Барнесит 71, 74
Бартелкеит 25, 26
Батлерит 27, 34, 116, 117
Бедантит 48, 51, 131, 135, 161, 174, 175
Безсмертновит 98, 100
Бейерит 64, 68, 185
Березовит 79, 82
Бернессит 12, 17, 18
Бетадюфтит 50
Бетарозелит 52, 53
Бетпакдалит 79, 80
Бианкит 29, 37, 38, 105
Виберит 30, 40
Виверит 29, 38, 103, 174
Бидоит 89, 90
Билибинскит 98, 100
Билинит 27, 158
Биндгеймит 19, 20, 105
Бирюза 60, 61
Бисбит 76
Бисмит 20, 103, 155, 159, 161, 185, 187
Бисмоклит 89, 91, 185, 187
Бисмутит 64, 68, 103, 161, 185, 187
Бисмутостиконит 19
Бликсит 88, 89
Богдановит 98, 100
Бойлеит 29, 37, 38
Бокит 71, 74
Болеит 89, 90
Бонаттит 156
Боржицкит 60, 62
Борнит 94, 95, 120, 161, 171, 179, 180
Ботриоген 28, 34
Бравоит 94, 97
Бракебушит 71, 72
Брандтит 56, 57
Брассит 56, 57
Бромаргирит 89, 91
Брошантит 28, 35, 36, 105, 128, 133, 134, 139, 145, 147, 153, 157—159, 161, 174, 175, 179, 180
Буттгенбахит 89, 91

- Буковскийит 52, 55
 Бутит 28, 35
- Валентаит 52, 55
 Валентинит 19, 161, 185
 Ванадинит 71, 72, 133, 153, 174, 187
 Ваналит 71, 74
 Вариканит 48
 Варламовит 24
 Везиньеит 71, 73
 Вейлерит 56, 58
 Вейлит 56
 Вермикулит цинкистый 75, 78
 Вернадит 12, 17, 159
 Версиллант 19
 Весцелиит 60, 61
 Виванит 60, 62, 174, 175
 Виллемит 75, 77
 Виллиэллиит 56, 57
 Виоларит 84, 87, 97
 Висмирновит 24
 Висмут 98, 99, 185
 Владимириит 56, 57
 Вокеленит 79, 82
 Воксит 60, 62
 Волконскоит 75, 78, 183
 Вольтаит 27, 32, 158, 159
 Вольцит 94, 96
 Вудвардит 28, 37, 128, 129, 174, 176
 Вудраффит 12, 17, 18
 Вульфенит 79, 133, 153, 185, 187
 Вульфингит 25
- Гайдингерит 56
 Галенит 94, 96, 102, 108, 114, 124, 125, 127, 131, 134, 135, 170, 178
 Галлуазит железистый 75
 Галлуазит медистый 75, 76
 Галлуазит цинкистый 75, 78
 Галотрихит 27, 32
 Ганингит 29, 37, 38, 105
 Гаспент 64, 68
 Гаухекорнит 94, 97
 Геарксутит 90, 93
 Гебхардит 20, 22
 Гейтит 48, 50
 Гелиофиллит 88, 89
 Гематит 12—14, 131, 159, 171, 174—176, 187
 Гемиздрит 79, 82
 Гердтреммелит 48, 50
 Геренит 56, 57, 159
 Гернезит 56, 57
 Герренгрундит (устаревш.) — см. Девиллин
 Гетерогенит 22, 23, 137, 155, 159, 161, 184
 Гётит 12—14, 131, 153, 155, 159, 171, 185, 187
 Гиббенит 60
 Гидрит 83, 84
- Гидрогематит 12—14, 125, 171
 Гидрогётит 12—14, 125, 129, 131, 171, 174—176, 187, 188
 Гидрокасситерит 24
 Гидролепидокрокит 12, 13
 Гидромоллизит 90, 92
 Гидромагнезит 69
 Гидромусковит 174—176, 187, 188
 Гидроромеит 19, 20
 Гидросервантит 19
 Гидротунгстит 24
 Гидрохонессит 30, 40, 180
 Гидроцеруссит 64, 67
 Гидроцинкит 64, 66
 Гизингерит 75, 78, 129
 Гинсдалит 29, 39
 Гипс 30, 41, 125—127, 145, 153, 159, 161, 174, 181, 184
 Глаукосферит 64, 69
 Глаукоцеринит 29, 37
 Глёт 25, 26
 Глоккерит 27, 34, 123, 129, 157
 Гогманнит 27, 34
 Голландит 12, 17
 Гопеит 59, 60
 Госларит 29, 37, 105, 131
 Гоудейит 44, 47
 Гримальдит 12, 16
 Гринокит 94, 96
 Гроутит 12, 17
 Грэммит 83, 84
 Гуцевичит 71, 74
- Дагганит 48, 50
 Далафоссит 22, 23
 Дворникит 29, 40
 Девиллин 28, 37, 133
 Деклуазит 71, 72, 133
 Дельвоксит 60
 Дельрионит 71, 74
 Денингит 83, 85
 Джалиндит 25, 26
 Джамборит 22, 23
 Джарлеит 94, 95
 Джебказганит 94, 96
 Джемесит 48, 50
 Джианеллант 29, 39
 Джирит 94, 95
 Джорджент 64, 65
 Джорджиадезит 48, 51
 Джококуит 27, 32
 Диаболент 88, 89
 Диадохит 27, 34
 Дигенит 94, 95
 Диккит 184
 Диоптаз 75, 76
 Дитрихит 29, 37, 38
 Добреит 89, 91
 Домейкит 94, 96
 Дрисдаллит 94, 97
 Дрюгманнит 60, 61

- Дундасит 64
 Духамелит 71, 73
 Дюссертит 52, 55
 Дюфренит 60, 62
 Дюфтит 48—50, 174, 175
 Женеви́т 44, 45
 Зава́рицки́т 89, 91
 Заи́рит 60, 62
 Запа́талит 60, 61
 За́ратит 64, 69
 Зе́елиге́рит 89, 90
 Зе́нге́ит 25, 26
 Зи́каи́т 52, 55
 Зо́лото 98—100, 131, 132, 146, 163—166, 171
 Ида́ит 94, 95
 Изо́клази́т 60, 63
 Иле́зит 27, 32
 Илзе́манни́т 24, 97
 Ио́рдизи́т 94, 97
 Ио́рани́т 79, 82
 Ио́рте́мит 56, 57
 Ио́тои́т 29, 39
 Ио́дли́нит 89, 90
 Ио́да́ргирит 89, 92
 Ио́хилле́рит 43, 44
 Каа́триала́нт 52, 54
 Ка́брери́т 53
 Ка́лами́н 75, 77, 131, 161
 Ка́ледони́т 29, 39
 Ка́ли́нит 132
 Ка́ллагха́нит 64, 66
 Ка́ломе́ль 90, 92
 Ка́льциофо́льборти́т 71, 73
 Ка́льци́т 65, 69, 98, 123—125, 127, 131, 137, 154, 156, 159, 174, 181, 184, 185, 187
 Ка́льюме́тит 89, 91
 Ка́манге́ит 90, 92
 Ка́мба́льда́нт 64, 69
 Ка́мпилит 61
 Ка́мпиле́янт 28, 37
 Ка́нби́ит 75, 78
 Ка́ньки́т 52
 Као́ли́нит 133
 Ка́риби́бит 20, 21
 Ка́рлф́ризи́т 83, 85
 Ка́рми́нит 48—50
 Ка́ррбо́йдит 30, 40
 Ка́ссите́рит 24, 147, 173
 Ка́тти́ерит 185
 Ква́рц 11, 12, 125, 126, 131, 133, 135, 154, 155, 169, 171, 174—176, 184, 185, 187, 188
 Кве́нште́дит 27, 158, 159
 Ке́гелит 75, 77
 Ке́йтит 43, 44
 Ке́ляни́т 90, 92
 Ке́ра́ргирит (устаре́вш.) — см. Хло́р-а́ргирит
 Ке́рме́зит 19
 Ке́рсте́нит 86
 Ке́рче́нит 62
 Ке́тне́рит 64, 68
 Ке́тти́гит 48, 49
 Ке́хли́нит 24, 185, 187
 Ке́ца́лько́атли́т 83, 84
 Ки́новарь 94, 97, 99
 Ки́ничи́лит 83, 85
 Ки́пуши́т 60, 61
 Ки́рови́т 27, 32, 156
 Кла́раи́т 64, 65
 Кла́рингбу́лли́т 89, 91
 Кла́уде́тит 20, 21
 Кле́бельсбе́ргит 30, 40
 Кле́йни́т 90, 93
 Климани́т 59, 60
 Кли́нокла́з 44, 45, 153, 174—176
 Клино́тиро́лит 44, 46
 Кли́ноха́льмо́ени́т 86
 Ко́ба́льтка́льци́т 69, 103, 156, 159, 161
 Ко́ба́льтко́рренти́т 51, 52
 Ко́ба́льтха́лькани́т 29, 40
 Ко́ба́льтмо́ени́т 86
 Ко́ба́льтсо́кони́т 75, 78
 Ко́велли́н 94, 95, 99, 105, 121, 131, 161, 170—172, 182
 Ко́кимби́т 27, 33
 Ко́лвези́т 64, 69
 Ко́лли́сит 60, 63
 Ко́мблай́нит 64, 69
 Ко́ниха́льци́т 44—46, 137, 159
 Ко́нне́лит 28, 37
 Ко́нгсбе́ргит 98, 99
 Ко́пиа́пит 27, 32, 123, 126, 158
 Ко́ритни́гит 48
 Ко́рнвалли́т 44, 45
 Ко́рки́т 29, 39
 Ко́рне́лит 27
 Ко́рне́тит 60, 61
 Ко́рну́бит 44
 Ко́рона́дит 12, 17
 Ко́тунни́т 88, 89, 158, 159
 Ко́шии́т 64, 68
 Кра́нда́лли́т 56, 58
 Кра́узи́т 27, 33
 Кри́берги́т 60, 63
 Кри́дит 90, 93
 Кри́зейи́т 75, 76
 Кри́птоме́лан 12, 17
 Кре́нкит 28, 37
 Кро́кои́т 79, 82, 153
 Кса́нтохро́ит 96
 Ксо́коме́кати́т 83, 84
 Кте́наси́т 28, 128, 129, 174
 Куа́лсти́бит 86, 87
 Ку́знецови́т 90, 92
 Ку́ме́нгит 88, 89

- Куприт 22, 98, 99, 105, 131, 139, 153, 155, 161
 Купроартинит 64, 65
 Купрогидромагнетит 64, 65
 Купройодаргирит 89, 92
 Купротунгстит 79, 81
 Купрошеелит 79, 81
 Курнахит 83, 84
 Кусуит 70, 71
 Куцтикит 83, 85
 Кхинит 83, 84
- Л**
 Лавендулан 44, 47
 Лаврентьевит 90, 93
 Лазаренкоит 20, 22, 103, 137, 155, 159
 Ладденит 75, 76
 Ламмерит 43, 44
 Ланаркит 29, 39
 Лангит 28, 36
 Ланнонит 30, 42
 Лантанит 65, 70
 Лаубманнит 60, 62
 Лаузениит 27, 33
 Лаурионит 88, 89
 Леграндит 48, 49
 Ледгиллит 64, 67
 Лейтит 86, 87
 Лейтонит 28, 37
 Лепидокрокит 12—14, 155, 159, 174—176
 Либетенит 60, 61
 Линарит 29, 38, 103, 145, 174
 Линдакерит 43, 44
 Линдакерит кобальт-никелистый 51, 52
 Линдгрениит 79, 80
 Лироконит 44, 47
 Лискирдит 56, 58
 Литиофорит 12, 17
 Лотармейерит 48, 50
 Лудлокит 20, 22
 Луэтеит 44, 45
- М**
 Маггемит 12—14, 159
 Магнетит 69
 Магнетит 12, 13, 155, 159, 166
 Майерсит 89, 92
 Макгюйннессит 64, 65
 Макинавит 123
 Макквартит 79, 82
 Маккейит 83, 85
 Макнирит 56, 58
 Макферсонит 64, 67
 Малахит 63, 64, 131—134, 137, 139, 153—156, 159, 161, 174—176
 Маллардит 27, 32
 Маммотит 89, 90
 Манганит 12, 17
 Мандариноит 86
 Мансфилдит 56, 58
- М**
 Мапимит 48, 50
 Марказит 94, 97, 102, 108, 110, 117, 121, 125, 131, 147, 148
 Маршит 89, 91
 Массикот 25, 26
 Матлокит 88, 89
 Махакалит 56, 57
 Медь 98, 99, 105, 123, 131, 132, 139, 146, 161
 Мелантерит 27, 32, 103, 105, 117, 118, 123, 131, 139, 147, 148, 153, 156, 158, 159, 161, 178—180
 Мелковит 79, 80
 Мельниковит 94, 97, 117, 148
 Мендипит 88, 89
 Мердокит 22, 23
 Метавивинанит 60, 62
 Метавоксит 60, 62
 Метавольтин 27, 32
 Метакеттигит 48, 49
 Метасидеронатрит 28, 35
 Метациннабарит 94, 97
 Миксит 44, 46
 Миллерит 94, 97
 Миметезит 48, 51, 131, 135, 174, 175
 Минрекордит 64, 66
 Мозезит 90, 93
 Молибдит 24, 187
 Молибдораспит 81
 Молибдофорнесит 79, 80
 Молибдошеелит 79, 81
 Молибдоштольцит 81
 Монгеймит 64, 66
 Монтанит 83, 84
 Монтмориллонит 182, 183
 Монтроидит 25
 Мопунгит 19, 20
 Моренозит 30, 40, 103, 118, 159, 161, 180
 Морит 27, 32
 Моттрамит 71, 72
 Мросеит 83, 85
 Мунанит 71, 72
 Мунирит 25, 26
 Мурхаусит 30, 40, 161
 Мутманнит 94, 97
 Мушистонит 24
 Мышьяк 98, 99
- Н**
 Навахоит 25, 26
 Надорит 88, 89
 Накауриит 28, 37
 Наллагайнит 64, 69
 Намибит 71, 73
 Намуунит 29, 37
 Нантокит 89, 91, 158, 159
 Наследовит 64, 68
 Натанит 24
 Натрий-фармакосидерит 52, 54
 Натроалунит 30, 41
 Натродюфрениит 60, 62

- Натрохальцит 28, 37
 Натрояррозит 27, 33
 Никельалюмит 30, 40
 Никельбишофит 90, 92
 Никельбледит 30, 40
 Никельбуссенготит 30, 40, 103, 161
 Никельгексагидрит 29, 40, 103, 161, 180
 Никелькальцит 69
 Никельмелантерит 118, 180
 Нилит 48, 51
 Ниссонит 60, 61
 Нонтронит 75, 78, 133, 174, 175, 188
 Нонтронит медистый 75, 77
 Неутит 12, 17
- Обертит** 28, 37
Обойерит 83, 84
Огденсбургит 52, 55
Оданиелит 47, 48
Олзахерит 86
Оливенит 43, 44, 153, 157, 159, 174—176
Опал 11, 12, 133, 155, 172, 174, 175
Орфейт 60
Осаризавант 29, 38
Отавит 64, 67
Отъсумейт 25, 26
Охуэлант 48, 49
- Параадамин** 48, 49
Параалюмогидрокальцит 65, 70
Параатакамит 89, 91
Паравоксит 60, 62
Парагопейт 59, 60
Параксинит 83, 84
Парамелаконит 22, 23
Парасимплезит 52, 53
Парноит 44, 47
Партцит 19
Патерант 79, 80
Пекорант 75, 78
Перетант 30, 40
Перцилит 88, 89
Петровскант 94, 96
Пизанит 27, 32, 123
Пиккерингит 30, 41
Пикрофармаколит 56, 57, 157, 159
Пинцит 90, 92
Пирит 94, 97, 102, 108, 111, 116, 118—120, 123—126, 131, 133, 134, 156, 160, 169—174, 178—180, 182, 185
Пироаурит 69
Пиролозит 12, 17, 131
Пироморфит 60, 61, 125, 153, 174
Пирофиллит 171
Питтицит 52, 54, 174, 176
Планшеит 76
Платина 98, 99
Платнерит 25, 26, 178
Плюмбогуммит 60, 61
- Плюмботеллури́т** 83, 84
Плюмбоцумит 75, 77
Плюмбояррозит 29, 39, 125, 135
Повеллит 79, 153
Познякит 28, 36, 128, 129, 156, 159, 174
Поит 83, 85
Полибазит 94, 96, 108
Поярковит 90, 92
Прайзингерит 48, 50
Просперит 48, 50
Псевдомалахит 60, 61, 174
Псиломелан 12, 17, 18, 131, 185
Пуатвенит 28, 35
- Рамделлит** 12, 17
Ранкахит 24
Рансьейт 12, 17, 18
Распит 79, 81
Раунталит 56, 57
Редингтонит 30, 40
Рейнерит 86, 87
Рёмерит 27, 32, 158
Рёсслерит 56, 57
Ретгерсит 29, 40, 103, 161, 180
Ривесит 64, 69
Риккардит 100
Рихельсдорфит 44, 47
Родалкиларит 83, 85
Роджейт 83, 84
Розазит 64, 65
Розелит 52, 53, 103
Романешит 17
Ромбоклаз 27, 33, 107, 119
Ростит 30, 41
Роуволфит 28, 36, 128, 129, 174
Роценит 27, 118, 158, 159, 178—180
Ртузь 98, 99
Русаковит 71, 74
Русселит 79, 81, 185, 187
- Самплеит** 60, 61
Сантафейт 71, 74
Сармиентит 52, 55
Сатпаевит 71, 74
Свинец 98, 99
Свяжинит 30, 42
Сейнфелдит 56, 57
Селен 98, 99
Сенармонтит 19, 159—161, 181, 185, 187
Сендеровит 20, 21, 103, 185, 187
Сенегалит 60, 63
Сера 98, 99, 114, 126, 147, 159, 170—173, 177, 181
Сеполи́т цинкистый 75, 78
Сервантит 19, 20, 105
Сергеевит 65, 70
Серебро 98, 99, 108, 131, 132, 146, 163, 164, 166
Серпиерит 28, 36, 128, 129, 133, 161, 174, 176

Серпофит цинкистый 75, 77
Сиглоит 60, 62
Сидерит 69, 125, 166
Сидеронатрит 28, 34
Сидеротил 27, 117
Силленит 20, 161, 185
Симонколleit 89, 91
Симплезит 52, 53, 103, 161
Симплотит 71, 74
Скородит 52, 99, 103, 131, 132, 139, 145, 147, 158, 159, 161, 174, 175
Славикит 27, 34
Смирнит 83, 84
Смитсонит 64, 66, 97, 125, 131, 133, 156, 161, 174
Смоляниновит 52, 55, 103, 137, 158, 161
Соконит 75, 78
Сонорант 83, 85
Спанголит 28, 37, 157
Спенсерит 60
Спертинит 22, 23
Спионкопит 94, 95
Сребродольскит 15, 12
Ссмикиит 27, 32
Ссомольнокит 27, 156, 159, 178, 179, 180
Старкент 30, 41
Сташицит 49
Стениерит 22, 23
Стенхуггарит 20, 22
Стибиванит 71, 73
Стибиконит 19, 20, 159, 160, 181
Стильпноmelан 174, 175, 188
Стойберит 71, 73
Стоттит 25, 26
Странскиит 47, 48
Страчекит 71, 74
Страшмирит 44, 45
Суитит 25
Сульфат незаванный 27, 34
Сундиусит 89, 90
Сурик 25, 26
Суриг 75, 77
Сфалерит 94, 96, 104, 108, 109, 121, 123—125, 127, 128, 131, 134, 170, 182
Сферокобальтит 64, 68, 161
Сюзаннит 64, 67

Таковит 22, 23
Талмессит 56, 58, 137, 159, 184
Тамаругит 30, 41, 127, 184
Тарбуттит 59, 60
Тауриатит 27
Тейнеит 83, 84
Тейсит 44, 45
Теллур 98, 99
Теллуриг 20, 21
Тенардит 158
Тенорит 22, 23
Теофрастит 22, 23

Терлингуаит 90, 92, 159
Тиролит 44, 46, 137, 157, 159
Тихоненковит 90, 93
Тлалокит 83, 84
Тлапаллит 83, 84
Тодорокит 12, 17, 18
Тометзекит 48
Тосудит 184
Трипикент 19
Трисульфид Мо 94, 97
Трипугнит 19
Трихальцит 43, 44
Тунгстениг 94, 97, 135
Тунгстит 24

Удоканит 28, 36
Уилкоксит 30, 42
Унгемахит 28, 35

Файрбанкит 83, 84
Файрфилдит 60, 62
Фармаколит 56, 137, 157, 159
Фармакосидерит 52, 54
Феникохроит 79, 82
Феррарисит 56
Ферроксингит 12, 13, 15
Ферригидрит 12—14, 155, 159, 160
Ферримолибдит 79, 80
Ферринатрит 27
Ферритунгстит 79, 81
Фиброферрит 27, 34, 139, 147, 148, 158, 178—180
Фидлерит 88, 89
Филипсбергит 44, 45
Филипсборнит 48, 50
Филлотунгстит 79, 81
Флейшерит 29, 39
Флюкит 56, 58
Флюорит 90, 93, 185, 187
Фольбортит 71, 73
Фонуксит 56, 57
Фосгенит 64, 67
Фосфобригит 60, 62
Фосфофиллит 59, 60
Фрейринит 44, 46
Фрепонтит 75, 77, 78

Хагендорфит 60, 62
Халцедон 11, 12, 131
Халькантит 28, 35, 105, 107, 128, 129, 131, 154, 158, 159, 161, 174, 176
Халькоалюмит 28, 37
Халькозин 94, 95, 98, 104, 108, 116, 119—121, 131, 161, 170, 178—180, 182
Халькомениг 86
Хальконатронит 64, 65
Халькопирит 94, 95, 104, 106—109, 119, 120, 123—126, 131, 171, 173, 176, 179, 180, 185
Халькосидерит 60, 61
Халькофанит 12, 17, 18

Халькофиллит 44, 47
Хейт 71, 72
Хеллиэрит 64, 69
Хельмутвинклерит 48
Хендерсонит 71, 74
Хилалит 75, 76
Хлораргирит 89, 91, 131, 132
Хлороксицит 88, 89
Хлоротиал 44, 46
Хлоротионит 89, 91
Ховахсит 52, 54, 103, 105, 137, 158, 161, 184
Хоулит 94, 96
Хризокolla 75, 76, 97, 128, 129, 133, 134, 137, 154, 159, 161, 174—176, 188
Худобанит 56, 57
Хьюмалит 71, 74

Цезаролит 12, 17, 18
Цезбронит 83, 84
Церулит 46, 47, 128
Церуссит 64, 67, 125, 131, 132, 134, 135, 153, 156, 161, 174, 178, 185, 187
Цзисянит 24
Цианотрихит 28, 37, 133, 145
Цианофиллит 86, 87
Цизит 71, 73
Цинальсит 75, 77, 78
Цинк 98, 99
Цинкалуминит 29, 37, 38
Цинкботриоген 29, 37
Цинкит 25
Цинккопиапит 29, 37, 38
Цинкмелантерит 29, 37
Цинкрозацит 64, 65, 67
Цинксилит 75, 78
Цумебит 60, 61
Цумкорит 48
Цэманит 83, 84

Чехит 71, 72
Чиллагит 79, 80
Чолоалит 83, 84
Чурсинит 47, 48
Чухровит 90, 93

Шаллантит 27, 34
Шаттукиит 75, 76

Шауртеит 29, 39
Шафарцикиит 19
Шаховит 25
Шеневиксит 44, 45
Шерветит 71, 72
Шервудит 71, 74
Шлосмахерит 30, 41
Шмайдерит 86
Шнейдерхенит 20, 21
Шодерит 71, 73
Шольцит 59, 60
Шотландит 86, 87
Штольцит 79, 81, 187
Штроейерит 94, 96
Шубнеилит 71, 73
Шуилингит 64, 67
Шуленбергит 28, 36
Шультеит 47, 48
Шүтеит 29, 39

Эвхроит 44, 45
Эглестонит 90, 92
Экдемит 88, 89
Электрум 163
Эмболит 89, 92
Эмбрейит 79, 82
Эммонсит 83, 85
Эозит 79, 80
Эплоуит 29, 40, 161
Эпсомит 30, 41
Эритрин 52, 53, 100, 103, 105, 136, 137, 141, 153, 158, 160, 161, 163—166, 184
Эцтлит 83, 84

Юконит 54

Янгунит 12, 17
Ярозит 27, 33, 99, 103, 116, 119, 129, 131, 133, 139, 140, 147, 154, 157, 159, 160, 161, 170—174, 178—180, 185, 187, 188
Ярозит гидроксониевый 27, 33
Ярославит 90, 93
Ярроуит 94, 95
Яхонтовит 75, 77, 174—176, 188

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава 1. Минералы зоны гипергенеза	7
1.1. Оксиды и гидроксиды	11
1.2. Сульфаты	26
1.3. Арсенаты	42
1.4. Фосфаты	59
1.5. Карбонаты	63
1.6. Ванадаты	70
1.7. Силикаты	74
1.8. Молибдаты	79
1.9. Вольфраматы	80
1.10. Хроматы	82
1.11. Теллуриды и теллулаты	83
1.12. Селениты и селенаты	85
1.13. Антимонаты, сульфиты, арсениты	86
1.14. Галогениды	87
1.15. Сульфиды и их аналоги	93
1.16. Самородные элементы и интерметаллические соединения	97
Глава 2. Основные генетические проблемы в минералогии окисленных руд 100	100
2.1. Процессы деструкции рудных минералов в зоне окисления	101
2.2. Поведение рудных минералов в условиях действия бактериального фактора	111
2.3. Техногенные минералы и процессы на рудных месторождениях	121
2.4. Зональность гипергенных образований и стадийность формирования окисленных руд	129
2.5. Особенности исследования криогенных образований	142
2.6. Особенности типоморфизма минералов окисленных руд	150
2.7. Естественные границы минеральных видов и разновидностей	161
Глава 3. Прикладные вопросы исследования окисленных руд	167
3.1. Изучение зональности окисленных руд на примере золотоколчеданного месторождения Казахстана	169
3.2. Изучение стадийности формирования зоны гипергенеза на примере Комсомольского оловорудного района	173
3.3. Проблемы исследования биогенного минералообразования в зоне гипергенеза	177
3.4. Устойчивые минеральные ассоциации в окисленных рудах	183
Список литературы	189
Указатель минералов	191

Лия Константиновна Яхонтова
Алексей Петрович Грудев

МИНЕРАЛОГИЯ ОКИСЛЕННЫХ РУД

Редактор издательства *И. Ф. Искра*
Художественный редактор *Г. Н. Юрчевская*
Технический редактор *Г. В. Лехова*
Корректор *Р. Т. Баканова*

ИБ № 6927

Сдано в набор 22.04.87. Подписано в печать 13.10.87. Т-22005. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага кн.-журн. Гарнитура Литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 12.5.
Усл. кр.-отт. 12,75. Уч.-изд. л. 14,70. Тираж 2430 экз. Заказ 208/1141—2. Цена 95 коп.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра»
125047, Москва, пл. Белорусского вокзала, 3.
Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

**Издательство «Недра» готовит к выпуску
в 1988 году новые книги**

ВАХРУШЕВ В. А.

Рудные минералы изверженных и метаморфических пород:
Справочное пособие. 17 л. 1 р. 10 к.

Обобщены результаты исследований по видовому составу и распространённости рудных минералов в магматических и метаморфических породах разного состава и генезиса. Показано значение рудных минералов при выяснении физико-химических условий становления интрузивов, их формационной принадлежности, при расшифровке первичной природы гнейсов, амфиболитов, чароитов и других метаморфических (и метасоматических) образований. Большое внимание уделено сульфидным минералам, их распространённости в земной коре, видовому составу, элементам-примесям, которые могут быть использованы для выделения минерализованных зон, связанных с глубинными разломами, а также для уточнения металлогенической специализации рудных районов.

Для минералогов, геохимиков, рудничных геологов; будет полезна студентам геологических вузов.

План 1988 г., № 50.

КУЛИКОВ Б. Ф., БУКАНОВ В. В.

Словарь камней — самоцветов.
2-е изд., перераб. и доп. 18 л. 2 р.

Словарь содержит около 2000 терминов, относящихся к цветному камню и встречающихся в русской (и переводной) специальной и популярной литературе. Дана минералогическая характеристика цветных камней, указаны прочность и хрупкость, области применения. Приведены геммологические классификации цветных камней, которые помогут читателю лучше ориентироваться в мире камня. Второе издание (1-е изд.—1982) существенно переработано и дополнено новыми данными по классификациям камней и новыми терминами, употребляемыми в мировой геммологической практике.

Для специалистов, работающих с цветным камнем, а также для широкого круга коллекционеров и любителей природного камня.

План 1988 г., № 51.

Интересующие Вас книги можно приобрести или заказать в магазинах книготорга, распространяющих научно-техническую литературу, и в магазинах — опорных пунктах издательства «Недра», адреса которых приведены в аннотированном плане, а также через отдел «Книга — почтой» (г. Ленинград, магазин № 17).

Адреса центральных магазинов:

№ 115 — 117334, Москва, Ленинский проспект, 40. Дом научно-технической книги;

№ 17 — 199178, Ленинград, В. О., Средний проспект, 61.

Издательство «Недра»

95 моп.

4894

НЕДРА