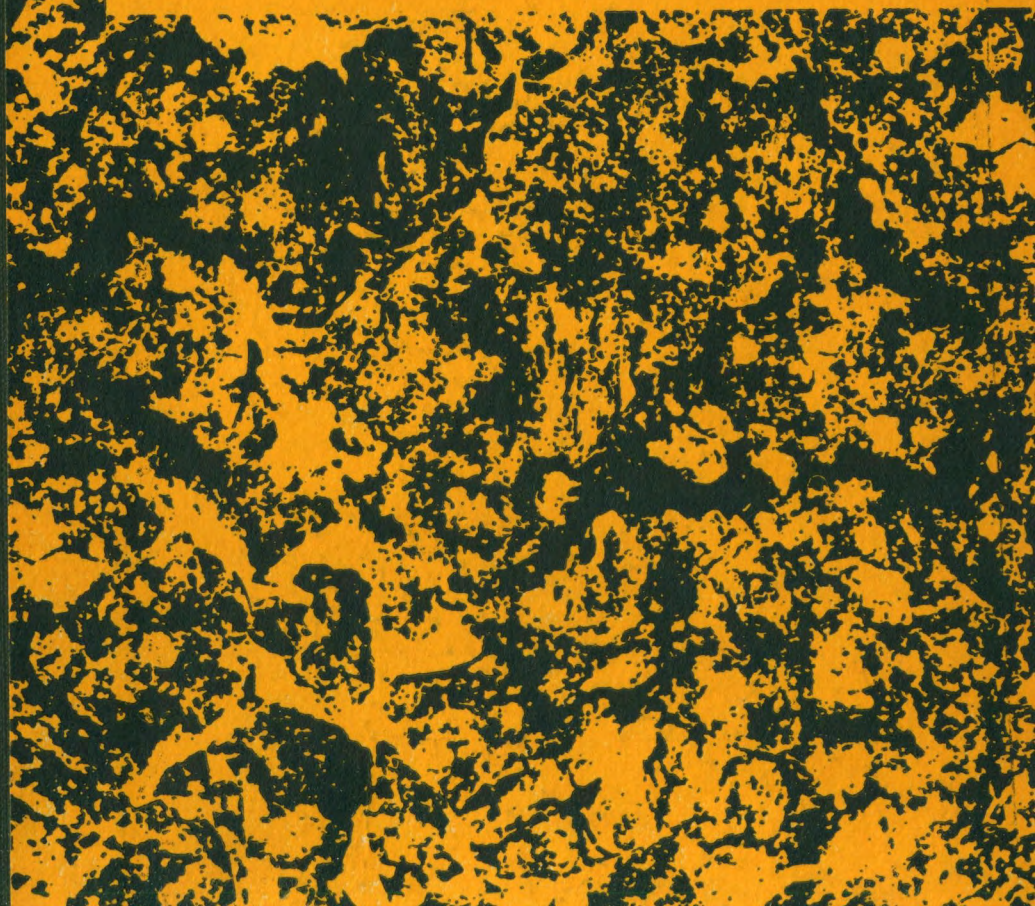
Л. К. Яхонтова, А. П. Грудев

Зона гипергенеза рудных месторождений



Л. К. Яхонтова, А. П. Грудев

Зона гипергенеза рудных месторождений

ЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
978

УДК 549:553.068.41

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

Рецензенты:
Кафедра минералогии Львовского университета;
докт. геол.-минерал. наук, проф. Г. Н. Вертушков
(Свердловский горный институт)

Яхонтова Л. К., Грудев А. П.

Зона гипергенеза рудных месторождений. М., Изд-во Моск. ун-та, 1978.

229 с., с ил.

В книге систематизированы минералы зоны окисления, изложены главные факторы, регулирующие гипергенные процессы, указаны основные направления исследований, рассмотрены экспериментальные методы изучения механизма гипергенных процессов.

Книга предназначена для преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов геологических вузов, может служить пособием при практическом изучении окисленных руд.

Я $\frac{20803—071}{077(02)—78}$ 108—78

© Издательство Московского университета, 1978 г.

ВВЕДЕНИЕ

Зона гипергенеза рудных месторождений, называемая зоной окисления, определяется как часть месторождения, находящаяся в сфере действия агентов выветривания и несущая следы физического, химического и минерального изменения первичных руд, а также их текстурно-структурных особенностей. Зона гипергенеза обычно отвечает поверхностным выходам и приповерхностным горизонтам в вертикальном разрезе месторождения. Этим в первую очередь обусловлено ее поисковое значение и роль индикатора на тип первичного оруденения.

Первыми теоретическими сводками по минералогии и процессам формирования зоны гипергенеза рудных месторождений были работы В. Эммонса, Г. Шнейдерхена и А. Локка. Однако они не охватывали всей имевшейся к началу века информации по минералогии зоны гипергенеза рудных месторождений. Главное внимание было уделено подзоне вторичных сульфидных руд — подзоне вторичного сульфидного обогащения.

В XX веке существенно расширились методы и способы научного анализа гипергенных систем, пополненных достижениями наук геологического и физико-химического циклов. Все это послужило основой для создания С. С. Смирновым (1936) капитального труда: «Зоны окисления сульфидных месторождений». Эта монография служит всесторонним обобщением знаний о минеральном составе, геохимии, структуре, процессах формирования и практическом значении изучения зоны гипергенеза. Впервые в ней были показаны и классифицированы факторы, формирующие зону окисления, а также достаточно углубленно, с позиции достижений неорганической и физической химии, рассмотрены данные о механизме развития гипергенных процессов в условиях сульфидных месторождений. Под генетическим углом зрения изложена гипергенная минералогия главных элементов сульфидных руд.

Позднее, во второй половине XX века, были опубликованы первые отечественные работы по минералогии окисленных руд различных типов первичного оруденения: медно-колчеданных (Амирасланов, Шадлун), свинцово-цинковых (Чухров, Гинзбург

и др.), молибден-вольфрамовых (Чухров, Ермилова), кобальт-никелевых (Яхонтова, Грудев) и др.

Большой вклад в изучение зоны гипергенеза рудных месторождений внесли Б. Б. Полынов, А. И. Перельман и К. И. Лукашев. В последние годы благодаря современным наукам (геохимии, гидрохимии, микробиологии, термодинамики и др.) накоплен огромный материал, относящийся к зоне гипергенеза. В связи с этим авторы сочли своевременным попытаться дать более или менее цельный обзор современных достижений в области минералогии и процессов развития окисленной зоны рудных месторождений, а также показать сложность методов полевых и экспериментальных исследований, лежащих в основе изучения гипергенного минералообразования. Авторы также сделали попытку показать перспективы развития отдельных направлений исследований, получивших развитие, возникших или только наметившихся за последнюю четверть века: электрохимия зоны гипергенеза, микробиологический аспект кинетики процессов, геологическая потенциометрия, методика конструирования уравнений химических реакций, термодинамика и энергетика гипергенеза и др. В книге дается представление о проведении значительного объема сложных исследований при изучении окисленных руд, которые только и могут рационально ориентировать поисковые, разведочные и эксплуатационные работы на рудных месторождениях.

Авторы, возможно, не смогли с равной глубиной осветить все разделы современного учения о зоне гипергенеза рудных месторождений. В связи с этим они рассчитывают на предложения и замечания читателей, работающих в этой области.

Глава 1
Минералы зоны гипергенеза

Окисленные руды месторождений характеризуются чрезвычайно разнообразным минеральным составом и по количеству минералов обычно заметно превосходят первичные (гипогенные) рудные ассоциации. Так, при окислении пирита дистиллированной кислородсодержащей водой можно получить десятки различных гипергенных минералов. В этом случае может образоваться около 30 сульфатов железа. 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. Причиной диспропорции между количеством минералов в первичных и окисленных рудах являются особенности физико-химической обстановки в зонах гипергенеза рудных месторождений, которая характеризуется разнообразием кислородсодержащих анионов в гипергенных водах, активностью гидратационных процессов, переменной ролью окислительных 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 (хризоколла, малахит, оливенит), так и разделенных временем и пространством (мелантерит, ярозит, гетит).

В зоне гипергенеза заметно резкое преобладание кислородсодержащих соединений, прежде всего солей кислородных кислот (сульфатов, карбонатов, арсенатов, фосфатов и др.) и окислов (гидроокислов). Причина заключается в высокой активности кислорода и воды в условиях зоны гипергенеза. Косвенно об этом свидетельствует заметное повышение весового процента кислорода в составе гипергенных образований. В частности, в осадочных

породах кларк кислорода становится значительно выше (около 53%) по сравнению с различными типами изверженных горных пород (35—45%).

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

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 гидролизу, вследствие чего они концентрируются в условиях гипергенных процессов в окисно-гидроокисной форме. Их поведение несколько дифференцированно в зависимости от pH среды. Так, Mn^{+4} выпадает в осадок в щелочной среде (pH 8—10), а Al и Fe^{+3} — в кислой (pH 3—5).

Последний ряд элементов с еще меньшими ионными потенциалами (менее 3) — малозарядные, и достаточно крупные ионы этих элементов (щелочи, Ca, Ba, Fe^{+2}, Mn^{+2}, Cu, Zn) 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 окисления 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 присутствие служит показателем формирования зоны гипергенеза в аридном климате при слабой просачиваемости вод.

Наряду с окисно-гидроокисными и солевыми минералами в рудных месторождениях, хотя и в меньшей степени, распространены гипергенные представители и других минеральных классов — сернистые соединения, их аналоги и простые вещества (самородные элементы). Возможности их образования обусловливаются наличием в зонах окисления участков и горизонтов с восстановительными условиями минералообразования, а также с катодными процессами.

Вызывает интерес большое количество минералов зоны окисления (около 50), которое составляет приблизительно четверть известных в минералогии и достаточно определенных минеральных видов. Распределение минералов по классам дополнительно

проиллюстрировано круговой диаграммой (рис. 1). Первое место по числу минералов занимают сульфаты и арсенаты. Далее — окислы, галоидные соединения и фосфаты. Количественная роль карбонатов и сульфидов близка, а все прочие классы (ванадаты, силикаты, хроматы, вольфраматы, молибдаты, арсениты, селенаты, теллуриты, теллураты, антимониты, антимонаты и самород-

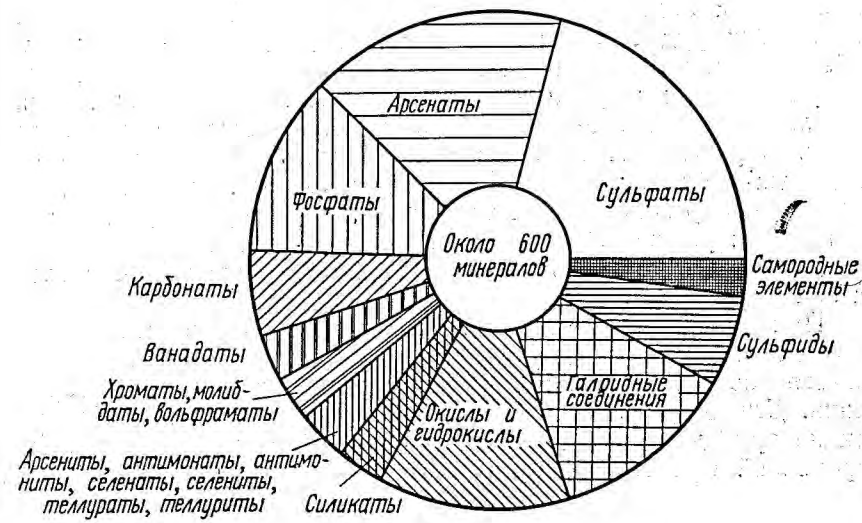


Рис. 1. Распределение гипергенных минералов по классам

ные элементы) насчитывают вместе лишь около 100 представителей. Особенно редки арсениты, а также соединения Sb, Se и Te. Причинами этого являются не только физико-химические условия зоны окисления, в ряде случаев препятствующие образованию того или иного минерала (например, редкость арсенитов объясняется высокой ролью окислителей в зонах гипергенеза и легкостью перехода арсенита в арсенат), но и недостаточность изученности этих классов и их представителей. В это же время даже единичные находки селенатов, теллуратов, арсенитов и подобных им образований с переменной валентностью должны привлекать к себе самое серьезное внимание, так как они могут быть использованы в интерпретации генетических материалов.

Основная причина слабой изученности гипергенных минералов кроется в характере их образования. В большинстве случаев они представлены многофазными тонкодисперсными агрегатами. Кроме того, около трети минералов зоны гипергенеза обнаружено только один-три раза.

Ниже приведена краткая характеристика минералов из зоны гипергенеза рудных месторождений, которые объединены в обыч-

ные в минералогии классы. Вначале рассмотрен класс окислов и гидроокислов, затем минералы из классов кислородсодержащих солей, галогениды, сульфиды и самородные элементы. Порядок классов, объединяющих соли кислородсодержащих кислот, определен числом минеральных видов в классе, поэтому первыми оказались сульфаты. 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 др.). Еще более мелкие подразделения внутри катионных групп приведены с учетом добавочных катионов, анионов, а также типа и количества воды в минеральных видах. В результате весь фактический материал обобщен в специальных таблицах, позволяющих увидеть в каждом классе возможный набор гипергенных минералов, характеризующих тот или иной тип первичного оруденения. Эти таблицы могут быть основой для начального периода в исследовании минерального состава окисленных руд.

При описании отдельных минералов главное внимание уделено некоторым диагностическим признакам, особенностям химического состава и там, где имеются сведения, условиям образования. Для широко распространенных минералов места их находок не приводятся. Дополнительный материал можно получить в справочной и учебной литературе [1].

ОКИСЛЫ И ГИДРООКИСЛЫ

Уже отмечалась большая роль минералов этого класса в составе окисленных руд. Наиболее распространенные из них показаны в табл. 1. В большом списке окислов (гидроокислов), содержащем около шести десятков минеральных видов, высшие концентрации в условиях зоны гипергенеза характерны лишь для Si, Fe и Mn. На окисленных месторождениях известны мощные горизонты окремнения, развития лимонитовых руд, накопления гидроокислов Mn.

Ощутимые концентрации кварца, халцедона или опала свойственны возвышенным в рельефе контактным участкам окисленных руд с перекрывающими их маломощными породами, местам развития ярозита, а также горизонтам гипсовых сыпучек, что особенно характерно для полиметаллических и медноколчеданных месторождений, зоны гипергенеза которых формировались в аридных климатических условиях (Росляков, 1970). Раз-

[1] Справочник «Минералы» под редакцией Ф. В. Чухрова; Д. Дэн и др. Система минералогии; Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов; Лазаренко Е. К., Винар О. М. Минералогический словарь; Лазаренко Е. К. Курс минералогии; Штрунц Х. и др. Минералогические таблицы.

Таблица 1

Окислы и гидроокислы

Si	Fe	Mn
Кварц SiO_2 Халцедон SiO_2 Опал $SiO_2 \cdot nH_2O$	Магнетит Fe_3O_4 Гематит (триг.) αFe_2O_3 Гидрогематит $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ Маггемит (куб.) γFe_2O_3 Ферригидрит $5Fe_2O_3, 9H_2O$ Гётит (ромб.) $\alpha FeO \cdot OH$ Акаганеит (тетр.) $\beta FeO \cdot OH$	Пиролюзит (тетр.) βMnO_2 Рамсделлит (ромб.) γMnO_2 Нсутит $(Mn^{+4}, Mn^{+2},)\ (O, OH)_2$ Вернадит $MnO_2 \cdot nH_2O$ Гроутит (ромб.) $\alpha Mn^{+3}O \cdot OH$ Манганит (мон.) $\gamma Mn^{+3}O \cdot OH$ Коронадит $PbMn_4^{+4}\ (O, OH)_8$ Криптомелан $KMn_4^{+4}\ (O, OH)_8$

Fe	Mn
Лепидокрокит (ромб.) $\gamma FeO \cdot OH$ Гидрогетит $\alpha FeO \cdot OH \cdot nH_2O$ Гидролепидокрокит $\gamma FeO \cdot OH \cdot nH_2O$	Голландит $BaMn_4^{+4}\ (O, OH)_8$ Псиломелан $(Ba, Mn^{+2})_3Mn_8^{+4}\ (OH)_6O_{16}$ Вудраффит $(Zn, Mn^{+2})_2Mn_5^{+4}\ O_{12} \cdot 4H_2O$ Тодорокит $(Mn^{+2}, Ca, Mg)_2Mn_5^{+4}O_{12} \cdot 3H_2O$ Рансьеит $(Ca,\ Mn^{+2})\ Mn_4^{+4}O_9 \cdot 3H_2O$ Халькофанит $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$

Sb, Bi, As	Cu, Co, Ni, W, Mo, Sn, Pb, Ga, In, Ge
Сенармонтит (куб.) Sb_2O_3 Валентинит (ромб.) Sb_2O_3 Сервантит Sb_2O_4 Стибиоконит $Sb_2O_4 \cdot H_2O$ Трипугиит $FeSb_2O_6$ Биндгеймит $Pb_2Sb_2O_6\ (O, OH)$ Кермезит Sb_2S_2O Силленит (куб.) Bi_2O_3 Бисмит (мон.) Bi_2O_3 Русселит (Bi, W) O_3 Кёхлинит Bi_2MoO_6 Арсенолит (куб.) As_2O_3 Клаудетит (мон.) As_2O_3 Трипкеит $CuAs_2O_4$ Шнейдерхенит $8FeO \cdot 5As_2O_3$ (?)	Куприт Cu_2O Тенорит CuO Мердочит Cu_6PbO_8 Делафоссит $Cu^{+1}Fe^{+3}O$ Гетерогенит $(Co, Ni, Cu)\ O \cdot 2Co_2O_3 \cdot 4H_2O$ Стенниерит $CoO \cdot OH$ Джамборит $(Ni, Co, Fe)\ (OH)_2 \cdot H_2O$ Тунгстит $WO_2\ (OH)_2$ Гидротунгстит $WO_2\ (OH)_2 \cdot nH_2O$ Молибдит $WO_3 \cdot nH_2O$ Ильземаннит $Mo_3O_8 \cdot nH_2O$ Касситерит SnO_2 Гидрокасситерит $SnO_2 \cdot nH_2O$ Глёт (тетр.) PbO Массикот (ромб.) PbO Платтнерит PbO_2 Зёнгеит $Ga\ (OH)_3$ Джалиндит $In\ (OH)_3$ Стоттит $Fe^{+2}Ge\ (OH)_6$

витие опала нередко происходит и в низах зоны гипергенеза колчеданных месторождений, в условиях значительного накопления растворов серной кислоты и воздействия их на вмещающие силикатные породы (месторождение Майкаин в Центральном Казахстане).

Своеобразным процессом в зоне гипергенеза является опализация гипергенных же силикатных минералов (галлуазита, хризоколлы, монтмориллонита), проявляющаяся в верхах окисленных руд и корах выветривания вмещающих пород и связанная обычно с более молодыми изменениями зон гипергенеза в связи с климатическими особенностями (Чухров и др., 1963).

Гидроокислы Fe являются обычными минералами зоны гипергенеза магнетит-гематитовых, медно-никелевых (пирротин-халькопирит-пентландитовых), пирит-пирротиновых, медноколчеданных, вольфрамитовых, пирит-арсенопиритовых и сидеритовых месторождений. Они образуют не только отдельные гнезда различных размеров, корки, примазки, но и мощные скопления, обычно венчающие разрез окисленных руд и называемые железными шляпами.

Гидроокислы железа из зоны окисления рудных месторождений (см. табл. 1) довольно разнообразны. Обычно они образуют смеси друг с другом и с прочими гипергенными минералами (сульфатами, фосфатами, карбонатами, кварцем, силикатами), называемые лимонитом. Определение минеральной природы лимонита требует комплексного использования методов изучения, так как в большинстве случаев минералы в составе лимонита (в том числе и гидроокислы Fe) тонкодисперсны. Примеси других минералов сильно затрудняют диагностирование собственно гидроокислов Fe.

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, буро-красноватой, буро-желтой. Так же переменна твердость.

Гидроокислы и окислы железа, известные в зоне гипергенеза рудных месторождений, принадлежат к трем структурным рядам минералов: 1) α-фазы — магнетит, гематит, гидрогематит, ферригидрит, гетит и гидрогетит; 2) β-фазы — акаганеит; 3) γ-фазы — маггемит, лепидокрокит, гидролепидокрокит.

Преобладающий элемент структуры окислов и гидроокислов Fe — октаэдр Fe и его одиночные и двойные цепочки. Минералы из группы α-фаз являются более устойчивыми и более распространенными; β- и γ-фазы, как правило, обладают менее упорядоченными, дефектными структурами с большим числом незаполненных октаэдров. Итоги структурной изученности окисно-гидроокисных соединений железа на природном и синтезированном материале приведены в сборнике «Гипергенные окислы железа» (1975).

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 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 гетит или гидрогетит.

Буро-желтый гидроокисел Fe — ферригидрит обычно возникает в условиях быстрого окисления Fe (за счет ярозита) в почти нейтральной среде с участием железобактерий, которые в массе минерала иногда сохраняются в виде реликтов. Путем естественного старения ферригидрит переходит в гематит, а при воздействии железных солей — в гетит. Чаще рентгеноаморфный или гематитоподобен.

Гетит — иначе онегит, или игольчатая руда, названный так из-за призматического и игольчатого габитуса кристаллов. Шире распространена его гидроформа — гидрогетит, образующийся в виде компактных (при прямом замещении первичных минералов), стекловидных, волокнистых и охристых агрегатов (при отложении из растворов).

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 гетит, мелкие сферолиты которого зарождаются в кристалликах лепидокрокита. Образование минерала связано с медленным окислением Fe^{+2} (сидерит) через промежуточный чаще аморфный продукт — протолепидокрокит при повышенной щелочности. Отмечается в некоторых месторождениях, например в Бакальском на Урале.

Акаганеит чрезвычайно редок. По форме игольчатых кристаллов иногда принимается за гетит. Образуется из рудничных вод, содержащих в своем составе Cl или F при pH около 4—6. Галоидные элементы входят в минерал. Установлен в сульфидно-касситеритовых месторождениях Приморья (Довгалевское, Смирновское).

Процесс лимонитизации осуществляется практически на всех стадиях формирования зоны гипергенеза. Меняются 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, гидроокислы марганца.

Наиболее обычные пути лимонитизации — окисление Fe^{+2} и гидролиз солей окисного железа, в результате чего выпадают гидроокисные 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 гетит или гематит. Примером лимонитизации такого типа служат псевдоморфозы гидроокислов Fe по кристаллам и зернам сидерита, пирита и магнетита. Установлен ряд увеличения стойкости исходных минералов в этом процессе: силикаты — карбонаты — сульфиды — окислы. Не последнее место в образовании лимонита занимают микроорганизмы, окисляющие Fe (*Thiobacillus ferrooxidans, Gallionella* и др.).

Образование тех или иных железистых гидроокислов 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 близнейтральной среды в результате деятельности железобактерий, акаганеит — в условиях вод, содержащих Cl или F, гетит нередко зарождается в массе ферригидрита или лепидокрокита. Если гетит возникает в широком интервале pH из вод, богатых кислородом, то лепидокроките необходимы строгие условия — pH вод около 7, бедность их кислородом и SiO_2, медленное течение реакции.

Очень своеобразны структуры и текстуры лимонита из зон гипергенеза, являющиеся индикаторами на тип первичного оруденения. Этот вопрос достаточно подробно освещен в монографии С. С. Смирнова (1951).

Среди индикаторных текстур лимонитов наиболее типичной является каркасная, представляющая собой систему скелета, отображающую характером и видом перегородок и ячеек морфологию кристаллов, зерен 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), грубоящичную (по халькопириту). Губчатый лимонит описан в связи с окислением массивного сфалерита, а листоватый — молибденита.

Лимониты как минеральные образования зоны гипергенеза концентрируют в своем составе 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 гидроокислами железа.

Гидроокислы Mn в рудных месторождениях как гипергенные минералы своим образованием в основном обязаны окислению карбонатного материала — родохрозита и марганецсодержащих анкерита и сидерита, а также некоторых минералов вмещающих пород — гранатов, пироксенов и др. На вольфрамовых месторождениях главным источником гипергенного марганца является вольфрамит. Миграция марганца совершается в сульфатной или бикарбонатной форме. При гидролизе этих солей образуются марганцевые гидроокислы, легко обнаруживаемые благодаря постоянной черной окраске. Марганцевые гидроокислы выделяются в виде тонкодисперсных корок, налетов, дендритов. Их вид и устойчивость может быть сравнима с гидроокислами 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 гидроокислы Mn могут быть отнесены к одной из четырех групп (см. табл. 1): 1) простые окислы и гидроокислы Mn^{+4} — пиролюзит, рамсделлит, нсутит, вернадит; 2) гидроокислы Mn^{+3} — гроутит и манганит; 3) окислы Mn^{+4} с добавочным катионом (Pb, Ba, K) — коронадит, криптомелан, голландит; 4) сложные гидроокислы Mn^{+2} и Mn^{+4} — псиломелан, вудраффит, тодорокит, рансьеит, халькофанит.

Диагностика марганцевых окислов и гидроокислов затруднена в связи с обычно тонкодисперсным состоянием минералов, их большим сходством друг с другом, с наличием смесей между собой и с прочими минералами. Здесь, как и в случае с лимонитом, требуется применение различных методов исследования.

Пиролюзит и рамсделлит образуются в виде черных сажистых масс. Диагностируются рентгенографически. По виду близок к ним нсутит, в котором наблюдается высокое содержание Mn^{+2}. Этот минерал чаще образуется при окислении родохрозита и со временем переходит в пиролюзит. Вернадит, давно известный из уральских месторождений (Кусимовское и др.), черный с бурой чертой. Изучен очень слабо. Содержание H_2O в нем достигает 18—20%.

Манганит в виде черно-серых призматических кристаллов с грубой штриховкой в массе ярозита и псиломелана в таких полиметаллических месторождениях, как Кургашинкан (Узбекистан) и Кызыл-Эспе (Казахстан). Гроутит угольно-черный, плохо изученный, с неясными условиями образования. Оба сравнительно мягкие (твердость 3—3,5).

Коронадит (серый с коричневой чертой) и голландит (волокнистый, черный) отличаются высокой твердостью (5—6). Коронадит обнаружен в зоне окисления месторождений Кургашинкан в Узбекистане и Майское в Казахстане (Голованов, 1965).

Прочие марганцевые гидроокислы условно отнесены в одну

группу псиломелана, изученную недостаточно. В частности, неоднозначно рассматриваются формулы минералов этой группы, положение примесей, воды и др. Легкие рыхлые агрегаты псиломелана принято называть вадом. Отдельные лучше изученные представители этой группы (тодорокит, вудраффит, раньсьеит, халькофанит) и сам псиломелан — черные образования чаще массивного сложения с твердостью около 4 (лишь халькофанит мягкий, твердость 2), при дальнейшем изменении переходящие в пиролюзит или вад. Для точного диагностирования минералов требуется проведение полных минералогических исследований. Имея в своем составе рудогенные элементы (Zn, Fe, Co — кобальтсодержащий вид называется асболаном), а также элементы с переменной валентностью, гидроокислы Mn из группы псиломелана имеют большое значение в поисках оруденения по выходам и в оценке условий гипергенного минералообразования.

Условия образования природных гидроокислов Mn не вполне ясны. Обычно на одном месторождении образуются минералы различного состава. Существует мнение, что более ранние из них содержат преимущественно «мягкую» манганитовую фазу (Витовская, 1962), а поздние — псиломелан и пиролюзит, что в общем соответствует росту окислительного потенциала среды в развитии гипергенного процесса. В частности, на месторождении Кургашинкан отмечается замещение манганита коронадитом, содержащим до 30% PbO (Голованов, 1965).

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 окисла типа $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$, в дальнейшем переходящего в пиролюзит (Данилов, 1972).

Анализ генетических соотношений между гипергенными марганцевыми минералами, проведенный на сульфидно-родохрозитовом месторождении Янгун в Корее (Kim, 1971), свидетельствует о тех же закономерностях в смене минералов, с той же тенденцией образования: Mn^{+2}—Mn^{+3}—Mn^{+4} (родохрозит — манганит — нсутит — пиролюзит+криптомелан или тодорокит).

Гидроокислы Mn, образуясь практически из коллоидов, обычно содержат сорбционные примеси различных элементов (Cu, Co, Ni, Pb, Ag, Bi) иногда в промышленных количествах.

В зонах окисления месторождений с **сурьмяной первичной минерализацией** (антимонит, тетраэдрит, бурнонит, джемсонит, буланжерит и др.) могут образоваться в сравнительно небольших количествах «сурьмяные охры» — окислы и гидроокислы Sb (сенармонтит, валентинит, сервантит, стибиоконит) и их смеси между собой или с оксисульфидом — кермезитом и антимонатами (гидроромеитом). Обычно эти охры образуют псевдоморфозы по первичным сурьмяным минералам. Окраска

их белая и кремовая, с прибавлением кермезита и сервантита — красная или ярко-желтая. Присутствие трипугиита — сложного окисла Fe и Sb превращает сурьмяные охры в темно-бурые, которые можно легко принять за ярозит-лимонитовые смеси. Второй сложный окисел Pb и Sb биндгеймит обычно представлен желтыми и бурыми землистыми массами, также схожими с лимонитом (Моктесума в Мексике, Нерчинские месторождения и др.).

Сурьмяные охры известны в зоне окисления ряда сурьмяных месторождений: Хайдарканское и Кадамджайское (Шлайн, 1950), Горная Рача (Сахарова и др., 1959), месторождения Верхнеиндигирского района Якутии (Гамянин и др., 1970), Сарылахское и Коломенское на Урале (Макагонов, 1973). Их формирование происходит через серию реакций окисления Sb_2S_3 или сульфосолей с образованием подвижной соли $Sb_2(SO_4)_3$, которая в дальнейшем подвергается гидролизу. Установлена также возможная роль микроорганизмов, в частности *Stibiobacter senarmontii*, в процессе окисления Sb^{+3} в Sb^{+5} с образованием из Sb_2O_3 сервантита и стибиоконита (Ляликова, 1972).

Предполагается существование определенной последовательности в смене окислов Sb, а именно сенармонтит Sb_2O_3 — сервантит Sb_2O_4 с параллельным ростом твердости и плотности фаз. При этом в полном соответствии с дальнейшим преобразованием арсенолита As_2O_3 в арсенаты (Яхонтова, Грудев, 1957), сервантит также замещается антимонатом Ca — гидроромеитом (Логинов, 1973).

На месторождениях с **висмутовой первичной минерализацией** (висмутин, висмутовые сульфосоли — козалит, устарасит, рецбаниит и др.) в числе гипергенных минералов распространены «висмутовые охры» — смеси из окислов висмута (бисмит, силленит, русселит), в состав которых нередко входят и карбонаты Bi (в частности, бисмутит).

Висмутовые охры белые, зеленоватые, желтоватые, плотные или рыхлые, чаще в виде псевдоморфоз или налетов по первичным висмутовым минералам. Они известны в зонах окисления олово-вольфрамовых (Букука, Джида, Шерловая Гора), вольфрам-молибденовых (Караоба, Коунрад) и комплексных пирит-арсенопирит-пирротиновых с висмутином и сульфосолями Bi (Адрасманское, Устарасайское) месторождений (Чухров, 1960; Ермилова, 1964; Яншевский, 1937; Сахарова и др., 1965).

Особо следует упомянуть очень редкий минерал **кёхлинит** из зоны окисления Торговского Bi-Mo-W-ого месторождения на Полярном Урале. Образуется из кислых высококонцентрированных на Bi-растворов. Для него характерны псевдоморфозы по висмутину, молибдениту и айкиниту. Ассоциируется с бисмитом и вульфенитом. От желтого бисмита отличается зеленоватым оттенком.

Мышьяк в зоне гипергенеза может также фиксироваться в виде окислов. Наиболее распространен арсенолит, который в

виде белых тонкокристаллических корочек и налетов обычно образуется в начальную стадию окисления арсенидов — шмальтина, никелина и раммельсбергита (Яхонтова, 1964). Минерал отлагается непосредственно на поверхности арсенидов. Наличие As_2O_3 свидетельствует о низком окислительном потенциале среды минералообразования. Известны также находки арсенолита по самородному мышьяку, а также в связи с окислением арсенопирита — месторождение Гульшад в Казахстане (Газизова, 1962).

В зоне окисления одного из чилийских месторождений обнаружен трипкеит, которому свойственны серо-зеленоватые таблитчатые кристаллики твердостью 2. Минерал найден в ассоциации с купритом, малахитом, оливенитом. Изучен недостаточно.

В последнее время появилось описание нового сложного окисла As и Fe (или арсенита?) — шнейдерхенита из глубокой зоны окисления Тсумеба (Намибия). Минерал изучен недостаточно. Обнаружен в виде призматических кристаллов и их друз в ассоциации с халькозином. Окраска шнейдерхенита черно-коричневая, блеск полуметаллический. Есть примесь Zn (до 1,4%) и Ge (до 0,6%).

Окислы характерны для зон гипергенеза **медных месторождений,** в рудах которых присутствуют богатые медью сульфиды (борнит, халькозин, ковеллин, блеклые руды, энаргит). Более распространен куприт в виде зернистых и кристаллических корочек, а также землистых или пористых масс в смеси с гидроокислами железа, называемых кирпичными медными рудами. Обычно куприт замещается малахитом, азуритом, хризоко́ллой, т. е. является промежуточным образованием между сульфидом и карбонатом Cu. Заметные скопления куприта известны на таких уральских месторождениях, как Гумешевское, Меднорудянское, Турьинские рудники. Тенорит — минерал более редкий, чаще обнаруживается в виде промежуточной фазы в ряду куприт — малахит. Мердочит — известен в единичных находках (рудник Маммот в США), где выделяется на вульфените в виде корочек из черных октаэдрических кристаллов. В зоне окисления медных месторождений также известен делафоссит, которому свойственны почковидные агрегаты из черных пластинчатых кристаллов. Находится в ассоциации с самородной медью, купритом. Отмечается в Меднорудянске, в Соноре (Мексика), в Учалинском колчеданном месторождении Урала.

Гидроокислы кобальта, или кобальтовые черни, свойственны конечному этапу окисления руд кобальтовых месторождений, в первичном составе которых распространены саффлорит, шмальтин, кобальтин. 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%). Чаще гетерогенит рентгеноаморфный. Кристаллической фазой его служит стениерит. Степень стениеритизации гетерогенита зависит от окислительных возможностей среды в зоне гипергенеза (Яхонтова, 1972). Образование гидроокислов Co происходит в условиях дальнейшего разложения арсенатных и карбонатных кобальтовых минералов — эритрина, ховахсита, смольяниновита, сферокобальтита. Джамборит обнаружен в виде псевдоморфозы по миллериту, состоящей из пластинчатых кристалликов яркой зеленой окраски.

Вольфрамовые и молибденовые охры — гидроокислы W и Mo — распространены в зонах гипергенеза вольфрамовых (вольфрамитовых и ше́елитовых) и молибденовых (молибденитовых) месторождений. Обычной формой их образования служат канареечно-желтые охристые скопления, налеты и псевдоморфозы по первичным минералам. Наиболее редок голубой ильземаннит, видимо, аморфная охра, переменного состава в связи с наличием примесей. Тунгстит, гидротунгстит и молибдит не только переменны по содержанию W, Mo и H_2O, но и других элементов, особенно Fe. Образованию тунгстита благоприятствует наличие в водах зоны окисления сероводорода (Сонгина, Новохатский, 1951) и других восстановителей, например, органических веществ или продуктов биохимических реакций. Гидроокислы W и Mo изучены очень слабо.

Свинцовые окислы свойственны зонам гипергенеза свинцовых месторождений. Они образуются при окислении галенита, бурнонита, буланжерита и, видимо, распространены более широко, чем считается, так как схожи с целым рядом других гипергенных минералов и их агрегатов. Так, платтнерит, выделяющийся в виде налетов, натеков, землистых, волосовидных и чешуйчатых кристаллов и агрегатов, по черно-бурой окраске напоминает окислы и гидроокислы Fe и Mn. Развивается по церусситу и пироморфиту в высоко окислительной обстановке. Известен в ряде месторождений, таких, как Акчагыльское и Карагайлы в Казахстане, Кан-и-Мансур в Таджикистане, Кургашинкан в Узбекистане (Голованов, 1965).

Другие два минерала — глёт и массикот — образуются в виде красных, желто-красных и желтых агрегатов плотных, землистых, чешуйчатых. Могут быть приняты за ярозит, бедантит, гидроокислы Fe. Парагенетически связаны с церусситом, вульфенитом, пироморфитом, окислами Sb, малахитом. Отмечаются в ряде месторождений Нагольного кряжа (Есауловское) и Алтая (Змеиногорское и др.). Глёт иногда образует параморфозы по массикоту. Следует указать на очень редкие, но все же найденные в зоне окисления месторождения Тсумеб (Намибия) **гидроокислы Ga, Ge и In.** Это зёнгеит в виде светло-бурых тетраэдрических кристаллов по германиту, джалиндит, также в виде светло-коричневых, но октаэдрических кристаллов и стоттит (корочки из коричневых псевдооктаэдрических зерен), более характерный для глубоких горизонтов зоны окисления месторождения.

Твердость минералов около 4. Условия их образования не вполне ясны.

СУЛЬФАТЫ

Сульфаты в зоне гипергенеза рудных месторождений многочисленны и разнообразны. Можно назвать около 100 минеральных видов этого класса, обнаруженных в составе окисленных руд, хотя далеко не все среди них дают ощутимые концентрации. В представленных списках (табл. 2—6) преобладающее количество сульфатов — редкие и малораспространенные 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 ртути.

Среди рассматриваемых сульфатов — большинство водные соединения, для которых характерны группы минералов, различающиеся только по количеству гидроксильной или молекулярной воды. Многие сульфаты в зоне гипергенеза представлены сезонными образованиями, появляющимися лишь в строго определенных климатических условиях в зависимости от степени влажности среды и характера циркуляции вод.

Высокая растворимость многих сульфатов в воде является их основным качеством, обусловливающим 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.

Сульфаты свойственны зоне гипергенеза различных типов сульфидных месторождений. Присутствие сульфидов в качестве второстепенных минералов в арсенидных Co-Ni-вых, W-Mo-вых, магнетитовых, золоторудных и других «несульфидных» месторождениях служит условием развития гипергенных сульфатов. Многие сульфаты образуются в обстановке добычи и хранения руды, как техногенные продукты.

Сульфаты железа в представленном списке (табл. 2) разделены на несколько групп с учетом типа и количества воды в составе, характера катионов и добавочных анионов.

Первая группа — это купоросы — водные сульфаты Fe^{+2} или разности с изоморфной примесью Cu и Mg. Образуются исключительно как сезонные или как техногенные минералы — выцветы, налеты и порошковатые корочки на стенках горных выработок, на рудных отвалах. Окраска железных купоросов слегка желтоватая, голубоватая. Растворимость в воде высокая. Диагностирование каждого минерального вида в этой группе затруднено из-за большого сходства их друг с другом. Наиболее распростра-

Таблица 2

Сульфаты Fe

Ссомольнокит	$Fe^{+2}[SO_4]\cdot H_2O$
Роценит	$Fe^{+2}[SO_4]\cdot 4H_2O$
Сидеротил	$Fe^{+2}[SO_4]\cdot 5H_2O$
Мелантерит (мон.)	$Fe^{+2}[SO_4]\cdot 7H_2O$
Пизанит	$(Fe^{+2}, Cu)[SO_4]\cdot 7H_2O$
Кировит	$(Fe^{+2}, Mg)[SO_4]\cdot 7H_2O$
Тауриатит (ромб.)	$Fe^{+2}[SO_4]\cdot 7H_2O$
Морит	$(NH_4)_2Fe^{+2}[SO_4]_2\cdot 6H_2O$
Галотрихит	$Fe^{+2}Al_2[SO_4]_4\cdot 22H_2O$
Вольтаит	$Fe_3^{+2}Fe^{+3}[SO_4]_3\cdot 4H_2O$
Рёмерит	$Fe_{2,5}^{+2}Fe^{+3}[SO_4]_4\cdot 14H_2O$
Билинит	$Fe^{+2}Fe_2^{+3}[SO_4]_4\cdot 22H_2O$
Метавольтин	$Fe_4^{+2}Fe_2^{+3}[SO_4]_6'(OH)_2\cdot 9H_2O$
Копиапит	$(Fe^{+2}, Mg, Cu)\,Fe_4^{+3}[SO_4]_6(OH)_2\cdot 20H_2O$
Лаузенит	$Fe_2^{+3}[SO_4]_3\cdot 6H_2O$
Корнелит	$Fe_2^{+3}[SO_4]_3\cdot 7H_2O$
Кокимбит	$Fe_2^{+3}[SO_4]_3\cdot 9H_2O$
Квенштедтит	$Fe_2^{+3}[SO_4]_3\cdot 10H_2O$
Краузит	$KFe^{+3}[SO_4]_2\cdot H_2O$
Ромбоклаз	$HFe^{+3}[SO_4]_2\cdot 4H_2O$
Амариллит	$NaFe^{+3}[SO_4]_2\cdot 6H_2O$
Ферринатрит	$Na_3Fe^{+3}[SO_4]_3\cdot 3H_2O$
Ярозит	$KFe_3^{+3}[SO_4]_2(OH)_6$
Натроярозит	$NaFe_3^{+3}[SO_4]_2(OH)_6$
Аммонийярозит	$NH_4Fe_3^{+3}[SO_4]_2(OH)_6$
Аргентоярозит	$AgFe_3^{+3}[SO_4]_2(OH)_6$
Гидрооксониевый ярозит	$(H_3O)^+Fe_3^{+3}[SO_4]_2(OH)_6$

Продолжение табл. 2

Батлерит	$Fe^{+3}[SO_4]OH \cdot 2H_2O$
Амарантит	$Fe^{+3}[SO_4]OH \cdot 3H_2O$
Фиброферрит	$Fe^{+3}[SO_4]OH \cdot 5H_2O$
Славикит	$Fe^{+3}[SO_4]OH \cdot 8H_2O$
Гогманнит	$Fe_2^{+3}[SO_4][OH]_2 \cdot 7H_2O$
Глоккерит	$Fe_4^{+3}[SO_4](OH)_{10} \cdot (1—3)H_2O$
Метасидеронатрит	$Na_4Fe_2^{+3}[SO_4]_4(OH)_2 \cdot 3H_2O$
Ботриоген	$(Mg, Fe^{+2})Fe^{+3}[SO_4]_2OH \cdot 7H_2O$
Унгемахит	$K_3Na_9Fe^{+3}[SO_4]_6(OH)_3 \cdot 9H_2O$

нен и обычен меланте рит или его медистая разность — пизанит. Иногда в натечных корочках купоросов можно обнаружить два-три минерала, которые различаются содержанием воды. Одно из основных условий устойчивости сульфатов закисного железа — пониженный окислительный потенциал среды, в связи с чем для их образования более благоприятны кислые воды.

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 материалом, 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). Ассоциируется с квасцами, меланте ритом, гипсом и эпсомитом. Окраска корочек галотрихита, обычно состоящих из волосовидных кристаллов, желтоватая или зеленоватая. На воздухе минерал буреет. Отмечен в верхних горизонтах зоны окисления Блявы, некоторых рудников Саксонии, Калифорнии, Чили и Ирана. Морит и галотрихит устойчивы в восстановительных условиях.

К третьей группе сульфатов железа отнесены водные минералы с закисным и окисным железом, которые можно рассматривать в качестве минералогических потенциометров и pH-метров. Это сравнительно редкие и ранние образования зоны окисления пиритизированных руд в виде характерных корочек буроватой (вольтаит даже черный со смоляным блеском) или зеленоватой (копиапит) окраски. Растворимы в воде, обладают (особенно копиапит и ремерит) соленым вяжущим вкусом. В числе условий образования отмечается наличие во вмещающих породах прослоев углей и лигнита, пониженный окислительный потенциал. Среди ассоциирующихся минералов нужно указать мелантерит,

фиброферрит, галотрихит, гипс и квасцы. Копиапит иногда содержит Cu (до 6%) — купрокопиапит (Чили).

В следующей, четвертой, группе железистых сульфатов рассмотрены водные соединения Fe^{+3}, среди которых чаще встречается 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 вяжущим вкусом. Выделяются в виде налетов, корочек, выцветов, ассоциируясь друг с другом и с копиапитом. 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, краузит желтый или зеленоватый. Разлагаются водой. Ассоциируются с алунитом, ссомольнокитом, кокимбитом, метавольтином. Для образования необходим засушливый климат, характерный для пустынных областей.

Шестую группу можно назвать ярозитовой, поскольку в ней ярозит и его натрий-, аммоний-, оксоний- и серебросодержащие разности. Это наиболее распространенные минералы зоны гипергенеза, образующие в ней значительные концентрации. Ярозит в составе окисленных руд можно рассматривать в качестве рудного минерала.

Сульфаты ярозитового ряда характерны для окисленных пирротиновых, пиритовых и медноколчеданных руд, где они могут образовывать самостоятельные горизонты зоны окисления. Показанные в табл. 2 разности 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 гидроокислов 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 и высокого окислительного потенциала среды. Процессу 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 гидроокислами железа.

Аргентоярозит характерен для окисленных серебросодержащих руд (рудник Тинтик, США). Условия образования гидрооксониевого ярозита остаются не вполне ясными.

В седьмую сульфатную группу включены основные сульфаты Fe^{+3} без молекулярной воды, известные в зоне гипергенеза колчеданных, пиритовых и марказитсодержащих руд. Более распространен фиброферрит, описанный в составе окисленных руд Блявы. Обычно эти сульфаты ассоциируются друг с другом, а также с копиапитом, мелантеритом, ярозитом, гипсом, гогманнитом. Разлагаются водой с выделением гидроокислов железа. Относятся, видимо, к числу сравнительно ранних минералов в процессе окисления сульфидов, хотя конкретные условия образования каждого из них остаются не вполне выясненными. Судя по различию в составе числа молекул H_2O, для кристаллизации того или другого представителя этой группы решающую роль должна иметь концентрация растворов, степень их разбавленности. Требуется высокий окислительный потенциал среды.

Основные сульфаты Fe^{+3} с молекулярной водой характеризуются довольно яркой окраской — амарантовой, бурой, буро-красной или фиолетовой (амарантит, глоккерит и батлерит), желтой или зеленовато-желтой (фиброферрит и славикит), а также своеобразными формами кристаллов от брусковых (амарантит) и волокнистых (фиброферрит) до таблитчатых (батлерит и славикит). Обнаружены в окисленных рудах Чили, Калифорнии, Австрии, Чехии (славикит), в СССР (Блява, Красногвардейское и другие на Урале). Глоккерит, изученный крайне недостаточно, известен как современный техногенный минерал. Существует представление о глоккерите как о смеси криптокристаллического лепидокрокита с переменным содержанием воды и сульфата.

В последней группе железистых сульфатов — сложные по составу катионной части (Fe^{+3}, Mg, K, Na) многоводные (OH и H_2O) соединения, среди которых более известен ботриоген, характерный для зоны гипергенеза колчеданных месторождений (Чукикамата в Чили, рудники Аргентины, США, ГДР, Швеции). Образуется в виде шаровидных агрегатов оранжево-бурого цвета; хрупок. Ассоциируется с копиапитом, гипсом, вольтантом, а также с прочими сульфатами этой группы — метасидеронатритом (желтый, мелкозернистый) и унгемахитом (белый, толстотаблитчатый).

Сульфаты меди в первую очередь свойственны зонам гипергенеза медных месторождений — колчеданных, медно-никелевых и полиметаллических с халькозином, халькопиритом, блеклой рудой и другими сульфидами меди.

Как видно из табл. 3, первую группу среди рассматриваемых соединений составляют купоросы — легко растворимые в воде нормальные водные сульфаты меди, среди которых более обычен триклинный пятиводный халькантит. Минерал характерен как для горизонта подзоны вторичного обогащения (по халькозину), так и для поверхностных рудных выходов и отвалов. Может рассматриваться в качестве современного сезонного образования. Ха-

Таблица 3

Сульфаты Cu

Пуатвенит	$Cu[SO_4] \cdot H_2O$
Халькантит	$Cu[SO_4] \cdot 5H_2O$
Бутит	$Cu[SO_4] \cdot 7H_2O$
Антлерит	$Cu[SO_4](OH)_4$
Брошантит	$Cu_4[SO_4](OH)_6$
Познякит (мон.)	$Cu_4[SO_4](OH)_6 \cdot H_2O$
Лангит (ромб.)	$Cu_4[SO_4](OH)_6 \cdot H_2O$
Роуволфит	$Cu_4[SO_4](OH)_6 \cdot 2H_2O$
Ктенасит	$Cu_3[SO_4](OH)_4 \cdot 2H_2O$
Удоканит	$Cu_8[SO_4]_3(OH)_{10} \cdot H_2O$
Серпиерит	$(Cu, Zn)_5[SO_4]_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$
Цианотрихит	$Cu_4Al_2[SO_4](OH)_{12} \cdot 2H_2O$
Вудвардит	$Cu_4Al_2[SO_4](OH)_{12} \cdot 4H_2O$
Халькоалюмит	$CuAl_4[SO_4](OH)_{12} \cdot 3H_2O$
Спанголит	$Cu_6Al[SO_4](OH)_{12}Cl \cdot 3H_2O$
Коннеллит	$Cu_{12}[SO_4](OH)_{32}Cl_4 \cdot 3H_2O$
Крёнкит	$Na_2Cu[SO_4]_2 \cdot 2H_2O$
Натрохальцит	$NaCu_2[SO_4]_2OH \cdot H_2O$
Лейтонит	$K_2Ca_2Cu[SO_4]_4 \cdot 2H_2O$
Девилит	$CaCu_4[SO_4]_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$

рактеризуется волокнистыми агрегатами яркой синей окраски, которая с поверхности светлеет в связи с изменением водосодержания минерала. Отмечается в составе окисленных руд многих месторождений: Кургашинкан в Средней Азии, Акчагыл, Джезказган в Казахстане, Сугатовское, Белоусовское в Западном Алтае, Блява на Урале, но максимальные концентрации характерны для месторождений, расположенных в областях с засушливым климатом.

Моноклинный бутит из группы мелантерита похож на халькантит, но по окраске более светлый, голубой. Встречается реже. Может содержать примеси Fe и Mg. Условия образования и нахождения те же, что и у халькантита. Пуатвенит очень редкий сульфат из группы кизерита, известный только в месторождении Хет-Крик (Канада), где он выделяется на медной руде в виде розового налета. Изучен очень слабо.

Во второй группе медных сульфатов находятся основные соли, иногда содержащие кристаллизационную воду. Наиболее распространены антлерит и брошантит. Антлерит в виде яблочно-зеленых землистых агрегатов свойствен начальному сульфатному этапу окисления сульфидов меди. Образуется из высококонцентрированных, но маложелезистых вод. Обычно замещает линарит,

ассоциируется с малахитом и хризоколлой. Замещается брошантитом и атакамитом. Иногда образуется в прожилках 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, т. е. служит показателем развития зоны вторичного сульфидного оруденения. Выделяется в виде изумрудно-зеленых друзовидных корочек, состоящих из призматических кристалликов. Чаще принадлежит к наиболее поздним сульфатам Cu и Pb, завершая ряд англезит—биверит—линарит—антлерит — атакамит, хотя есть данные (Чухров, 1950) о существовании нескольких генераций брошантита в развитии зоны окисления, а также о проявлении этого сульфата лишь на раннем этапе окислительного процесса (Голованов, 1965).

Лангит и познякит встречаются значительно реже, чем антлерит и брошантит. Оба в виде синих таблитчатых кристалликов. Познякит известен в виде псевдоморфозы по лангиту и в ассоциации с аурихальцитом как продукт окисления халькопирита в вольфрамитовом месторождении. Лангит отмечается в зоне гипергенеза ряда месторождений Австрии, Чили и Англии.

Недавно обнаруженный роуволфит ассоциируется с брошантитом, лангитом и малахитом среди халькозина и ковеллина. Характерны плоские зеленовато-синие кристаллы. Возможен изоморфизм с лангитом. Место находки — зона окисления свинцового рудника Лаудвилл (США).

Удоканит очень редко встречается; известна одна находка в Удоканском медном месторождении. Изучен недостаточно. Синий, в виде корочки в ассоциации с азуритом, хризоколлой, брошантитом.

Серпиерит — сульфат Cu и Zn описан из полиметаллического месторождения Акчагыл в Казахстане, где образуется в форме лучистых агрегатов зеленовато-голубой окраски в тесной ассоциации с линаритом. Образуется раньше брошантита.

Следующая группа сульфатов Cu и Al включает цианотрихит, вудвардит и халькоалюмит. Это поздние (после брошантита) минералы, которым свойственны небесно-голубые волокнисто-лучистые корочки, сферолитовые агрегаты, почки из отдельных кристалликов. Обычно располагаются на лимоните в ассоциации с малахитом, азуритом, хризоколлой. Халькоалюмит и вудвардит описаны из рудника Бисби в Аризоне (США), а цианотрихит — из окисленных руд Меднорудянска на Урале, Коунрада в Казахстане, Лачин-Ханы в Узбекистане, рудников Бисби в США и Маданского района в Болгарии, месторождения Лауриум в Греции и других рудных районов.

Спанголит и коннеллит являются водными хлор-сульфатами Cu и Al. Оба игольчатые, войлоковидные. Коннеллит нежно-голубой, а спанголит — темно-зеленый. Ассоциируются с малахитом, хризоколлой, брошантитом, купритом. Минералы редкие,

мало изучены. Описаны из рудников США (штаты Аризона и Юта) и Корнуолла (Англия).

Последняя группа медистых сульфатов выделена с учетом более сложного состава. Минералы в ней содержат кроме меди натрий, калий, кальций, железо. Это крёнкит, натрохальцит, лейтонит и девилит, найденные в окисленных рудах Чилийских медных месторождений (Чукикамата). Девилит (или герренгрундит) описан из Успенского рудника в Казахстане (Чухров, 1950) в виде яблочно-зеленых корочек, развитых в заброшенных выработках на руде и на деревянной крепи. Крёнкиту, натрохальциту и лейтониту свойственны голубые волокнистого сложения агрегаты. Эти сульфаты ассоциируются с халькантитом, атакамитом, антлеритом.

Почти половина гипергенных **сульфатов Zn** (табл. 4) — купоросные минералы, растворимые в воде, образующиеся в современ-

Таблица 4

Сульфаты Zn, Pb, Ge, Ga, Hg

Zn	
Ганингит	$Zn[SO_4]\cdot H_2O$
Цинкистый плезит	$(Mn, Zn)[SO_4]\cdot 4H_2O$
Бианкит	$Zn[SO_4]\cdot 6H_2O$
Госларит (ромб.)	$Zn[SO_4]\cdot 7H_2O$
Цинкмелантерит (мон.)	$(Fe, Zn)[SO_4]\cdot 7H_2O$
Цинкботриоген	$(Mg, Zn)Fe^{+3}[SO_4]_2OH\cdot 7H_2O$
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	$(Fe^{+2}, Zn, Cu)Fe_4^{+3}[SO_4]_6(OH)_2\cdot 20H_2O$
Ge, Ga, Hg	
Флейшерит	$Pb_3Ge[SO_4]_2(OH)_6\cdot 3H_2O$
Итоит	$Pb_3Ge[SO_4]_2(OH)_2O_2$
Шауртеит	$Ga_2Ge[SO_4]_2(OH)_6\cdot 3H_2O$
Шутеит	$Hg_3[SO_4]O_2$
Pb	
Англезит	$Pb[SO_4]$
Линарит	$PbCu[SO_4](OH)_2$
Ланаркит	$Pb_2[SO_4]O$
Биверит	$Pb(Cu, Fe, Al)_3[SO_4]_2(OH)_6$
Осаризаваит	$PbCuAl_2[SO_4]_2(OH)_6$
Плюмбоярозит	$PbFe_6^{+3}[SO_4]_4(OH)_{12}$
Каледонит	$Pb_5Cu_2[SO_4]_3[CO_3](OH)_6$

ных условиях. Это представители группы кизерита (ганингит), леонгардита (Zn — илезит), гексагидрита (бианкит), госларита (госларит) и мелантерита (цинкмелантерит). В от-

дельности перечисленные сульфаты изучены слабо. Им свойственны белые порошковатые налеты и выцветы. Ассоциируются с гипсом, мелантеритом, эпсомитом и друг с другом.

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 цинкистые разности ботриогена (оранжевые почковидные агрегаты, содержащие до 5% ZnO — в Чили, Корнуолле, Раммельсберге) и копиапита (бурые, зеленоватые налеты). В месторождениях Маданских рудников Болгарии Zn-копиапит содержит 2—3% ZnO (Зидаров, 1969). Изученность сульфатов Zn слабая.

Среди гипергенных **сульфатов Pb** (см. табл. 4) широко известны только три минерала — англезит, линарит и биверит.

Англезит белый, серый в виде прожилков в галените, церуссите, корочек на лимоните. Видимо, имеет несколько генераций. Линарит яркий лазурно-синий в виде корочек радиально-лучистого строения. Ассоциируется с серпиеритом, брошантитом, англезитом. Может замещать церуссит, смитсонит, биверит, бедантит. Обычно выделяется раньше каламина, аурихальцита и опала. Биверит свойственны землистые зеленовато-желтые агрегаты, трудно диагностируемые макроскопически. Обычно этот сульфат замещает англезит или непосредственно галенит. Обнаруживается в ассоциации с церусситом, бедантитом. Образуется раньше линарита, атакамита, брошантита, антлерита и малахита.

Плюмбоярозит, по-видимому, распространен шире, чем это известно, так как его бурые охристые и плотные агрегаты имеют большое сходство с лимонитом и ярозитом. Содержание PbO в нем достигает 15—20%. Образуется по церусситовым рудам и может быть переотложенным. Высокие концентрации плюмбоярозита известны в месторождении Лачин-Хана в Узбекистане.

К англезиту близок по составу и времени образования ланаркит — оксисульфат Pb. Его бледно-желтые и белые корочки с алмазным блеском легко замещаются англезитом, ледгиллитом и церусситом. Минерал отмечается 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 Cu, CO_2 и H_2O. Образуется из карбонатно-сульфатных концентрированных вод. Характерен для аридных условий развития зоны гипергенеза. Известен в ряде рудников США (в частности, Маммот в Аризоне) и в Березовском месторождении на Урале.

Осаризаваит — сульфат Pb, Cu и Al обнаружен только в полиметаллическом месторождении Осаризава в Японии в виде зеленовато-желтой охры, заполняющий трещины в англезите.

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

Сульфаты Ge, Ga, Hg (см. табл. 4) стали известны в последние 10—15 лет. Редчайшие галлий-германиевые сульфаты обнаружены только в Тсумебе. 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 в юго-западной Африке. Итоит образует псевдоморфозы по флейшериту. Последний ассоциируется с церусситом и миметезитом. Собственно германий-галлиевый сульфат — шауртеит обнаружен тоже в Тсумебе, но в нижней (глубокой) зоне окисления. Является галлиевым аналогом флейшерита. Для него характерны волокнистые кристаллики.

Наконец, единственный сульфат Hg — шутеит (оксисульфат) обнаружен в отвале ртутного месторождения из засушливого района США. Этот пластинчатый, желтый минерал находился в тесной ассоциации с опалом.

Сульфаты Ni и Co свойственны никелевым и кобальтовым месторождениям, в которых первичные минералы представлены никель- и кобальтсодержащим пиритом, миллеритом, каттеритом, пентландитом, линнеитом, ваэситом и другими никелевыми и кобальтовыми сульфидами.

Известные сульфаты Co и Ni принадлежат к группе купоросных соединений — нормальных сульфатов с переменным содержанием H_2O от 4 до 28 молекул (табл. 5). Все они сезонные, раство-

Таблица 5

Сульфаты Ni и Co

Эплоуит	$(Co, Mn, Ni)[SO_4]\cdot 4H_2O$
Кобальтхалькантит	$Co[SO_4]\cdot 5H_2O$
Никельгексагидрит (мон.)	$Ni[SO_4]\cdot 6H_2O$
Мурхаусит (мон.)	$(Co, Ni, Mn)[SO_4]\cdot 6H_2O$
Ретгерсит (тетр.)	$Ni[SO_4]\cdot 6H_2O$
Моренозит (ромб.)	$Ni[SO_4]\cdot 7H_2O$
Биберит (мон.)	$Co[SO_4]\cdot 7H_2O$
Никельбуссенготит	$(NH_4)_2Ni[SO_4]_2\cdot 6H_2O$
Редингтонит (Ni-галотрихит)	$Ni(Cr,Al)_2[SO_4]_4\cdot 22H_2O$
Кашарит	$(Mg, Co)Al_2[SO_4]_5OH\cdot 28H_2O$

римы в воде, характерны для современных образований, возникающих на отвалах, на стенках горных выработок, в складских помещениях. Главной формой их выделения служат выцветы, корочки, налеты. Никелевые разности обычно окрашены в яблочно-зеленые (никельгексагидрит, ретгерсит, никельбуссенготит) или густо-зеленые (моренозит, редингтонит) 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), эпсо-

мит (Mg) — моренозит (Ni), халькантит (Fe) — кобальтхалькантит (Co).

Многие из этих сульфатов являются редкими минералами. Так, в единичных находках известны кашпарит (Чехия), мурхаусит и эплоуит (Канада), никельбуссенготит (Норильское месторождение). Вызывает интерес никельбуссенготит, найденный в Норильске в виде современного образования на контакте пентландитовой руды с деревянной крепью. В этом минерале впервые обнаружена тесная связь Ni с группой NH_4 (Яхонтова и др., 1976).

Сульфаты Ba, Ca, Mg, Al, Na, K представляют собой соединения 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, перечислены в табл. 6.

Таблица 6

Сульфаты Ba, Ca, Mg, K, Na, Al

Барит	$Ba[SO_4]$
Гипс	$Ca[SO_4]\cdot 2H_2O$
Эпсомит	$Mg[SO_4]\cdot 7H_2O$
Алунит	$KAl_3[SO_4]_2(OH)_6$
Натроалунит	$NaAl_3[SO_4]_2(OH)_6$
Тамаругит	$NaAl[SO_4]_2\cdot 6H_2O$
Пиккерингит	$MgAl_2[SO_4]_4\cdot 22H_2O$

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 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, так как главная реакция образования этого минерала заключается во взаимодействии сульфатных вод с $CaCO_3$. Накапливается в почвенном покрове, в контактных участках с жильным карбонатным материалом и с вмещающими карбонатными породами. Ассоциируется со многими гипергенными минералами, образуясь на разных стадиях формирования зоны окисления. В чилийских месторождениях с гипсом тесно связан тамаругит — белый, растворимый в воде, сладковатый на вкус водный сульфат Na и Al.

Выцветы, белые порошковатые и волокнистые агрегаты эпсомита нередко можно обнаружить в породах, вмещающих оруденение, особенно в серпентинитах. Этот сульфат Mg по существу является минералом коры выветривания. Алунит и натроалунит во многих случаях отмечаются в виде порошковатых налетов близ окисляющихся пирита или пирротина. Ассоциируются с ярозитом, лимонитом и гипсом. Характерны для кислых условий развития зоны гипергенеза. Больших концентраций не образуют. Пиккерингит — современный сезонный минерал, образующийся в условиях окисления пирита, пирротина и залежей серы. Описывается в виде землистых агрегатов и выцветов. Окраска белая и серая. Растворим в воде.

АРСЕНАТЫ

Арсенаты в зоне гипергенеза рудных месторождений чрезвычайно разнообразны, хотя значительных концентраций большинство из них не образует. Известно около 70 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. Именно в этом заключается основная причина недостаточной 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 между собой. Так, большинство медных арсенатов имеет зеленую окраску и близкие по форме кристаллы и агрегаты, в связи с чем очень трудно отличаются друг от друга. Значительное количество арсенатов (особенно марганцевых) связано с процессами выветривания пегматитов. Здесь эти минералы не рассматриваются.

Среди арсенатов из зоны гипергенеза рудных месторождений по катионному принципу выделяется 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 ко-

бальт-никелевой минерализацией, а четвертая имеет распространение во многих и различных типах мышьяксодержащего оруденения, так как катионная часть арсенатов этой группы обычно заимствуется или из жильных минералов, или из вмещающих пород.

Общее количество **арсенатов меди** — около двух десятков (табл. 7). Имеется ряд сводных минералогических работ, посвя-

Таблица 7

Арсенаты Cu

Трихальцит	$Cu_3[AsO_4]_2 \cdot 4H_2O$
Линдакерит	$Cu_5H_2[AsO_4]_4 \cdot 8H_2O$
Оливенит	$Cu_2[AsO_4]OH$
Клиноклаз	$Cu_3[AsO_4](OH)_3$
Эвхроит	$Cu_2[AsO_4]OH \cdot 3H_2O$
Страшимирит	$Cu_4[AsO_4]_2(OH)_2 \cdot 2{,}5H_2O$
Корнваллит	$Cu_5[AsO_4]_2(OH)_4 \cdot H_2O$
Байлдонит	$Cu_3Pb[AsO_4]_2(OH)_2$
Миксит	$Cu_{12}Bi_2[AsO_4]_6(OH)_{12} \cdot 6H_2O$
Шеневиксит	$Cu_2Fe_2^{+3}[AsO_4]_2(OH)_4 \cdot H_2O$
Артурит	$Cu_2Fe_4^{+3}[AsO_4]_3(OH)_7 \cdot 6H_2O$
Конихальцит	$CuCa[AsO_4]OH$
Тиролит	$Cu_9Ca_2[AsO_4]_4(OH)_{10} \cdot 10H_2O$
Хлоротил	$Cu_{12}(Ce, Nd)_2[AsO_4]_6(OH)_{12} \cdot 6H_2O$
Агардит	$Cu_{12}(Ca, J)_2H_2[AsO_4]_6(OH)_{12} \cdot 6H_2O$
Фрейринит	$Cu_3Na_3[AsO_4]_2(OH)_3 \cdot H_2O$
Лисоконит	$Cu_2Al[AsO_4](OH)_4 \cdot 4H_2O$
Церулеит	$CuAl_4[AsO_4]_2(OH)_8 \cdot 4H_2O$
Халькофиллит	$Cu_6Al[AsO_4][SO_4](OH)_{10} \cdot 8H_2O$
Лавендулан	$(Cu, Ca)_5Na_2[AsO_4]_4Cl \cdot 4H_2O$

щенных обзору медных арсенатов (Berry, 1951; Guillemin, 1956; Минчева-Стефанова, 1968).

Первый ряд арсенатов меди составляют минералы с молекулярной водой — трихальцит и линдакерит — очень редкие образования зоны окисления, известные в единичных находках. Трихальцит обнаружен на арсенидном никель-кобальтовом месторождении Хову-Аксы в виде яблочно-зеленых корочек, покрывающих стенку трещины в песчанике с вкрапленниками теннантита (Яхонтова и др., 1972). Линдакериту свойственны яблочно-зеленые розетковидные агрегаты, сложенные плоскими удлиненными кристаллами. Минерал очень редкий, известный в рудниках Чехословакии (район Яхимова).

Следующий ряд составляют пять гидроксилсодержащих арсенатов с молекулярной водой или без нее — оливенит, клиноклаз,

эвхроит, страшимирит и корнваллит. Наиболее распространен и лучше изучен оливенит, характерный для зоны гипергенеза различных арсенидных, сульфоарсенидных и теннантитсодержащих месторождений с попутно развитой медной минерализацией. Оливенит 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 оливенита и более светлые голубоватые зоны его цинкистых разностей. В состав оливенита изоморфно входят Zn (до отношения Cu: Zn ~ 1), Co (до 5%), P_2O_5 (до 6%). Изоморфизм между Cu и Zn (оливенитом и адамином) — главная причина изменчивости физических свойств арсената (окраска, оптические константы, параметры элементарной ячейки).

Образование оливенита происходит обычно близ окисляющихся первичных минералов из кислых вод (pH—5), иногда через стадию развития эвхроита. Минерал растворяется в карбонатных водах; замещается малахитом, конихальцитом и тиролитом. Изученные находки оливенита относятся к гипергенной зоне месторождений Маммот (США), Тсумеб (Намибия), Запачица (Болгария), Хову-Аксы (Тува).

Клиноклаз — темно-зеленый в виде розетковидных агрегатов и налетов. Иногда в парагенезисе с оливенитом и эвхроитом. В этой же ассоциации можно обнаружить и эвхроит также темно-зеленый, но в виде толстотаблитчатых кристаллов и более изометричных зерен. Со временем эвхроит замещается оливенитом. Страшимирит образуется в условиях окисления борнит-теннантитовых руд. Представлен бледно-зелеными чешуйчатыми агрегатами (сферолиты, корочки радиально-лучистого строения). Иногда замещает тиролит и корнваллит. Образование страшимирита происходит на поздних стадиях окислительного процесса из щелочных вод, после корнваллита, оливенита, тиролита и малахита в условиях относительного возрастания роли мышьякового аниона в гипергенных водах и уменьшения в них концентрации меди. Корнваллит — минерал редкий, внешне напоминает радиально-лучистые изумрудно-зеленые агрегаты малахита. Изучен недостаточно. Среди арсенатов меди образуется довольно рано, до оливенита, в условиях, близких к образованию клиноклаза при высокой концентрации Cu в водах зоны окисления.

Третья группа арсенатов Cu содержит высоководные соединения (OH и H_2O), в катионной части которых содержится добавочный халькофильный элемент (Pb, Bi или Fe). Это байлдонит, миксит, шеневиксит и артурит. Байлдонит в виде яблочно-зеленых натечных агрегатов описан из Тсумеба и Корнуолла. Содержание Pb в минерале достигает $^1/_3$ количества катионов. Нередко присутствует также Fe (до 5%). В отмеченных месторождениях найдены шеневиксит и артурит. Оба яблочно-зеленые в форме натечных и сосцевидных агрегатов. Ассоциируют-

ся с оливенитом, скородитом, фармакосидеритом. Для шеневикси-та характерны плоскоудлиненные (досковидные) кристаллики высокой хрупкости.

Миксит хотя и чаще указывается (Яхимов в ЧССР, рудник Маммот в США, Дуранго в Мексике и др.), но изучен слабо. Ему свойственны волокнистые голубовато-зеленые кристаллы и их сростки. В СССР миксит описан из рудопроявления Мосриф в Средней Азии, где в первичной руде распространены леллингит, арсенопирит, халькопирит и пирротин. Здесь миксит ассоциируется с таким редким арсенатом Bi, как ателестит, который его замещает.

Четвертый ряд медных арсенатов объединяет минералы, в составе которых вместе с Cu присутствуют литофильные элементы — Ca, Al, Na. Их состав иногда осложнен добавочными анионами (SO_4, Cl). Более распространенными служат конихальцит и тиролит. Прочие арсенаты этой группы являются довольно редкими (см. табл. 7).

Конихальцит известен в зоне окисления многих медных месторождений (Майтаса, Кызыл-Эспе, Дудесай в Казахстане, Лачин-Хана и Кургашинкан в Узбекистане, Хову-Аксы в Туве, ряд месторождений Конго, Туниса, Марокко, Болгарии и 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. Цинкистая разность арсената называется сташицитом. Образование конихальцита протекает в условиях повышенной щелочности среды — обычно во вмещающих породах вместе с хризоколлой и арагонитом, после тиролита.

Тиролит — арсенат, химический состав которого изучен слабо. Показанная в табл. 7 формула в конкретных случаях обычно меняется по содержанию Ca (9—10) и H_2O (10—9). Кроме того, минералу свойственны примеси Cl, SO_3, CO_2 и другие, положение которых остается не ясным. Арсенат давно известен из зоны окисления ряда зарубежных месторождений (Тироль в Австрии; Тинтик в США; Запачица в Болгарии и др.); в СССР описан из месторождения Хову-Аксы в Туве (Яхонтова, 1971). Для него характерны зеленые довольно мягкие агрегаты из плоскоудлиненных кристаллов с шелковым блеском.

Известно, что изменение щелочности-кислотности вод регулирует взаимоотношения тиролита с оливенитом (более кислые условия) и конихальцитом (более щелочные). Тиролит служит промежуточной фазой в процессе образования указанных арсенатов (Guillemin, 1956).

Хлоротил детально описан из зоны окисления Co-Ni-Ag-Bi-U-вых месторождений Шварцвальда (Walenta, 1972). Состав

минерала переменный, в общем близкий к микситу. В нем вместо Bi 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 удлиненных кристаллов, пучков, розетковидных агрегатов.

Агардит и фрейринит — оба игольчатые зеленовато-синие с переменным содержанием Ca, который в случае фрейринита, видимо, замещается иттрием (до 7%). Эти арсенаты описаны в некоторых зарубежных месторождениях (Чили, Марокко). Ассоциируются с эритрином, малахитом, купритом. Агардит можно рассматривать в качестве иттровой разности хлоротила. Лироконит и церулеит в виде плотных агрегатов или кристаллических корочек (у лироконита изометричные зерна) бирюзовой окраски. Минералы редкие, особенно церулеит, изучены очень слабо. Лироконит обнаружен на Урале и на некоторых зарубежных месторождениях. Он образуется в близнейтральной среде с pH 5—6.

Халькофиллит и лавендулан изучены очень слабо. Первый — сульфоарсенат Cu и Al, второй — хлор-арсенат Cu, Ca и Na. Халькофиллит отмечается в 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. Лавендулану свойственны голубые агрегаты из удлиненных кристалликов. Отмечаются цинкистые (Тсумеб), а также фосфористые (P_2O_5 6%) разности этого минерала. Условия образования не выяснены.

Арсенаты Pb, Zn, Bi (табл. 8) удобнее рассматривать, разделив их на пять групп: 1) простые безводные; 2) с молекулярной водой; 3) с гидроксильной водой; 4) сложные (несколько катионов) с гидроксильной водой и 5) с добавочными анионами (O, Cl, SO_4).

Арсенаты первой группы — шультенит и странскиит — редкие минералы, обнаружены в месторождении Тсумеб (Намибия), изучены очень слабо. Шультенит ассоциируется с англезитом и байлдонитом. По характеру белых войлоковидных масс похож на гипс. Странскиит ярко-синий, образованный в виде корочки на халькопирите.

Ко второй группе относятся кёттигит и цумкорит. Кёттигит известен очень давно из Шнееберга (Саксония). Он обладает морфологическим сходством с эритрином, отличаясь более короткостолбчатыми кристаллами. Химический состав переменный из-за изоморфной примеси Co (до 7%) и Ni (до 2—3%). Отношение Ni : Co : Zn может составлять 1 : 3 : 14. Цумкорит найден в месторождении Тсумеб (Намибия). Для него характерны бурые радиально-лучистые агрегаты, в составе которых могут присутствовать также англезит и бедантит.

В третью группу вошли цинковые арсенаты — адамин, паразадамин и леграндит. Адамин — наиболее широко распростра-

Таблица 8

Арсенаты Pb, Zn, Bi

Шультенит	$PbH[AsO_4]$
Странскиит	$Zn_2Cu[AsO_4]_2$
Кёттигит	$Zn_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$
Цумкорит	$PbZnFe^{+2}[AsO_4]_2 \cdot H_2O$
Адамин (ромб.)	$Zn_2[AsO_4]OH$
Параадамин (трик.)	$Zn_2[AsO_4]OH$
Леграндит	$Zn_2[AsO_4]OH \cdot H_2O$
Аустинит	$ZnCa[AsO_4]OH$
Дюфтит	$PbCu[AsO_4]OH$
Карминит	$PbFe_2^{+3}[AsO_4]_2(OH)_2$
Ателестит	$Bi_3[AsO_4]O_2(OH)_2$
Миметезит	$Pb_5[AsO_4]_3Cl$
Джоржиадезит	$Pb_3[AsO_4]Cl_3$
Бедандит	$PbFe_3^{+3}[AsO_4][SO_4](OH)_6$

нен и известен в зоне гипергенеза многих сфалеритсодержащих месторождений: Мапими (Мексика), Мьежо (Болгария), Хову-Аксы (Тува), Тсумеб (Намибия), Лачин-Хана (Узбекистан); Маммот (США) и др. Адамину свойственны светло-желтые, бледно-зеленые, белые, голубые, фиолетовые агрегаты сосцевидного или почковидного типа. Химический состав арсената переменный, что прежде всего связано с совершенным изоморфизмом между Zn и Cu. Содержание CuO может достигать 23%, а отношение Cu : Zn — примерно 1 : 1,3. Кроме того, известен розовый кобальтистый адамин (CoO до 5% — Дашкесан). Триклинный адамин — параадамин обнаружен только в Дуранго (Мексика). Для него характерны сноповидные агрегаты светло-желтой окраски. От адамина отличается оптическими константами и характером дебаеграммы.

Леграндит известен в мексиканских месторождениях. Он образуется в форме моноклинных призматических кристалликов, бесцветных или желтоватых с сильным алмазным блеском. Диагностируется по рентгенограмме.

По теоретическим данным (Williams, 1963) на диаграмме Eh — pH в системе Zn — As — H_2O адамин занимает очень большое поле, а для образования леграндита требуется повышенная щелочность среды (pH > 9—10) и отношение между Zn и As в водах зоны гипергенеза, близкое к 1. С другой стороны, установлено, что адамин-оливенитовые агрегаты формируются преимущественно вблизи окисляющихся сульфидов, в достаточно кислой обстановке (Яхонтова, 1971).

К следующей группе арсенатов относятся минералы с двумя катионами и гидроксильной водой — аустинит, дюфтит и карминит. Аустинит — чрезвычайно редкий арсенат Zn и Ca, известный только в четырех месторождениях: Лачин-Хана (Узбекистан), Хову-Аксы (Тува), Голд Хилл (США) и Лильи (Боливия). Между аустинитом и конихальцитом существует изоморфный ряд, изученный недостаточно. Сташицит — цинкистый конихальцит с содержанием ZnO до 7% (Лачин-Хана). В образце аустинита из Хову-Аксы обнаружены заметные примеси Mg (MgO 2,5%), Cu (CuO 1,6%), Co и Ni (каждого около 1%). Макроскопически аустинит схож с адамином по хрупкости, твердости (3—4) и почковидным агрегатом. Образование аустинита происходит в условиях повышенной щелочности среды (карбонатные вмещающие минералы), обычно после адамина и тиролита (Яхонтова, 1971). Дюфтит — очень редкий арсенат Pb и Cu, обнаруженный только в Тсумебе (Намибия) в виде оливково-зеленых корочек из удлиненных кристаллов. Изучен слабо. Кальцийсодержащий дюфтит — бетадюфтит. Столь же редок карминит, встреченный в некоторых месторождениях Мексики (район Мапими). Ему свойственны пучки и игольчатые агрегаты яркой карминовой окраски. Минерал ассоциируется со скородитом и фармакосидеритом.

К последней группе арсенатов (с добавочными анионами) следует отнести ателестит, миметезит, джорджиадезит и бедантит — также достаточно редкие арсенаты Pb и Bi. Ателестит образуется как продукт окисления висмутина и самородного висмута висмутсодержащих лёллингит-арсенопиритовых месторождений. Известен в Шнееберге (Саксония), где связан с торбернитом и вальпургитом и где выделяется в виде оранжево-желтых натечных агрегатов из таблитчатых кристаллов с сильным алмазным блеском. В нашей стране ателестит известен лишь в месторождении Мосриф в Средней Азии. Миметезит распространен в зоне окисления ряда полиметаллических месторождений: Караоба, Кызыл-Эспе и Акчагыл (Казахстан). Для него характерны зернистые, почковидные и шарообразные агрегаты, состоящие из удлиненных кристаллов без спайности. Окраска арсената меняется от оранжево-желтых до зеленоватых тонов. Обычны нарастания миметезита на церуссите, иногда вульфените и бедантите. Образование происходит на поздних этапах развития зоны гипергенеза. Химический состав характеризуется отношением V : As = 1, содержанием P (изоморфизм с пироморфитом) и Ca (до отношения Pb : Ca = 2 : 1).

Джорджиадезит характеризуется одной находкой (Лаурium, Греция), где найден в виде желтых табличек и почти не изучен.

Бедантит является в этой группе более распространенным. Обычен для месторождений с галенит-арсенопиритовой минерализацией. Ассоциируется с церусситом, англезитом, вульфенитом, миметезитом, скородитом, фармакосидеритом и другими арсенатами.

ми Fe (например, в казахстанских месторождениях Гульшад, Кызыл-Аспе, 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 и Fe свойственны зонам гипергенеза арсенидных кобальт-никелевых (со скуттерудитом, саффлоритом, раммельсбергитом) и сульфоарсенидных (с кобальтином, арсенопиритом) месторождений. Многие минералы, представленные в табл. 9, имеют большую концентрацию Co и Ni и являются рудными.

Таблица 9

Арсенаты Co, Ni, Fe (Ca)

Линдакерит кобальт-никелистый	$(Cu, Co, Ni)_5H_2[AsO_4]_4 \cdot (8—9)\,H_2O$
Скородит	$Fe^{+3}[AsO_4] \cdot 2H_2O$
Эритрин	$Co_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$
Аннабергит	$Ni_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$
Симплезит (трик.)	$Fe_3^{+2}[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$
Парасимплезит (мон.)	$Fe_3^{+2}[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$
Розелит (мон.)	$CoCa_2[AsO_4]_2 \cdot 2H_2O$
Бетарозелит (трик.)	$CoCa_2[AsO_4]_2 \cdot 2H_2O$
Фармакосидерит	$Fe_3^{+3}[AsO_4]_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$
Питтицит	$Fe_{20}^{+3}[(As, P, S)\,O_4]_{13}(OH)_{24} \cdot 9H_2O$
Дюссертит	$Fe_3^{+3}Ba[AsO_4]_2(OH)_5 \cdot H_2O$
Арсениосидерит	$Fe_4^{+3}Ca_3[AsO_4]_4O_3 \cdot (8—9)\,H_2O$
Смольяниновит	$Fe_2^{+3}(Co, Ni, Mg)_3Ca[AsO_4]_4O \cdot 11H_2O$
Ховахсит	$Fe_{2-4}^{+3}Ca_{0-3}(Co, Ni)_{4-1,5}[AsO_4]_4O_{1-4} \cdot (16—6)H_2O$
Сармиентит	$Fe_2^{+3}[AsO_4][SO_4]OH \cdot 5H_2O$
Буковскиит	$Fe_2^{+3}[AsO_4][SO_4]OH \cdot 7H_2O$

Линдакерит кобальт-никелистый является арсенатом Cu, содержащим Co и Ni до 1—2%. Встречается очень редко. Обнаружен в Яхимове (ЧССР), где ассоциируется с эритрином и аннабергитом, с которыми схож по окраске и удлиненным плоским кристаллам. Гидролизуясь, переходит в оливенит.

Скородит — главный минерал окисления арсенопирита — выделяется в виде мелкозернистых, шлакоподобных или плотных серовато-зеленых масс (иногда в виде псевдоморфоз по арсенопириту), состоящих из дипирамидальных короткостолбчатых кристалликов. В составе может содержаться Al (в алюмоскородите — Al_2O_3 до 6%) и щелочи (K и Na). Для точной диагностики минерала требуется проведение оптического анализа. Образование скородита протекает в условиях повышенного окислительного потенциала и повышенной щелочности среды (Яхонтова, Грудев, 1973). В ходе дальнейшего развития зоны окисления скородит лимонитизируется или замещается питтицитом.

Изоморфный ряд эритрина — аннабергита содержит широко распространенные арсенаты окисленных руд арсенидных кобальт-никелевых месторождений, которые легко определяются благодаря розовой или яблочно-зеленой окраске. Чисто кобальтовый член этого ряда — эритрин — ярко-розовый, с увеличением содержания Ni переходит в никелистый бледно-розовый эритрин. Дальнейший переход окраски на яблочно-зеленую совершается при отношении Co : Ni в узком интервале от 20 : 80 до 10 : 90. Сюда попадают переходные между никелистым эритрином и собственно аннабергитом нестабильные разности почти белого цвета, тонкодисперсного сложения с заниженными оптическими константами и с изменениями в инфракрасных спектрах, спектрах отражения и в рентгенограммах (Яхонтова, 1972).

Среди других изоморфных примесей в арсенатах эритриновой группы следует отметить: Mg (MgO до 13% — магнезиальный аннабергит — кабрерит), Ca (CaO до 9%), Fe ($FeO + Fe_2O_3$ до 10%). Образование минералов эритрин-аннабергитовой группы протекает начиная с раннего этапа окисления арсенидов. Первыми образуются члены изоморфной серии из указанного переходного участка Co — Ni-вого отношения (почти белые порошковатые агрегаты — «цветы» по руде). Собственно эритрин и аннабергит в зависимости от типа руд, т. е. от содержания в них Co и Ni, характерны для промежуточной стадии, а никелистый эритрин с заметной примесью Mg, Ca и Fe — для конечной. В дальнейшем эритрин замещается гетерогенитом.

Симплезит — железистый триклинный аналог эритрина. Очень редкое образование зоны окисления. Образование его возможно при развитии зоны гипергенеза в ультракислых условиях, т. е. когда в руде много пирротина или пирита. Симплезит обнаружен в ряде месторождений: Курранан (Кавказ), Магнет (Тасмания), Пизек (Чехословакия). Минерал выделяется в форме сферолитовых или грубоволокнистых агрегатов луково-зеленой окраски, обохривается.

Парасимплезит — моноклинный железистый аналог эритрина. Встречается очень редко. Условия образования изучены недостаточно. Известен в форме радиально-лучистых зеленовато-синих агрегатов.

Розелит и бетарозелит обнаружены в зоне окисления Шнеебергских рудников. Они различаются друг от друга по рентгенограммам. По своей яркой розовой окраске минералы похожи на эритрин, от которого отличаются по оптическим константам и более короткопризматическим кристаллам. Образование их происходит в зоне окисления месторождений с карбонатным жильным материалом в основном на промежуточной стадии гипергенного процесса.

Фармакосидерит является продуктом окисления арсенопирита и, видимо, образуется 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 травянисто-зеленая. Ассоциируется с арсениосидеритом, лимонитом, питтицитом, скородитом. Питтицит — водный сульфо-фосфатоарсенат Fe^{+3} — также продукт окисления арсенопирита. Аморфный, бурый различных оттенков. Агрегаты плотные, землистые; содержит SO_3 и P_2O_5 до 8—9%. Изучен недостаточно. Со временем лимонитизируется.

Еще менее ясны условия образования дюссертита — арсената Fe и Ba, обнаруженного в месторождении Дуранго (Мексика). Он известен в виде корочек, состоящих из плоских кристаллов, пучков и розетковидных агрегатов фисташково-зеленой окраски в ассоциации с арсениосидеритом.

Переходя к рассмотрению арсенатов группы арсениосидерита (арсениосидерит, смольяниновит и ховахсит), следует отметить, что речь идет о важнейших образованиях зоны гипергенеза арсенидных кобальт-никелевых месторождений, характерных для промежуточной (ховахсит) и конечной (смольяниновит, арсениосидеритовые охры) стадий ее формирования.

Арсениосидерит и ховахсит давно известны в минералогии под названием «бурый кобальт» в связи с выделением их в виде бурых массивных агрегатов и псевдоморфоз по арсенидам, концентрирующим в своем составе Fe и Co. Смольяниновит из-за своей охряно-желтой окраски был известен как «желтый кобальт». Арсениосидерит — арсенат Ca и Fe, известный в ряде месторождений как продукт окисления леллингита, выделяющийся в виде бурых псевдоморфоз по сидериту и скородиту (Романеш во Франции, Шнееберг в Саксонии, мексиканские месторождения). Юконит — высоководная разность арсениосидерита (Кобальт-Онтарио в Канаде). Установлено, что основу лимонита, развитого на арсенидных месторождениях, во многих случаях составляет тонкодисперсный арсениосидерит (Яхонтова, Сидоренко, 1974). Ховахсит, широко распространенный в полуокисленных рудах арсенидного кобальт-никелевого состава, по своей природе наиболее близок к арсениосидериту. Наиболее обычной формой образования служат темно-бурые массивные псевдоморфозы по железистым арсенидам — саффлориту, лёллингиту, шмальтину, развитым в карбонатной среде. Ближайшие спутники ховахсита — эритрин и арсенат-беловит. Детально изучен на месторождении Хову-Аксы в Туве (Яхонтова, 1972). Смольяниновит обнаружен и изучен в виде продукта дальнейшего преобразования псевдоморфного ховахсита на ряде месторождений: Хову-Аксы (Тува), Карагемское и Владимировское (Алтай), Дашкесанское (Азербайджан). В смольяниновите увеличено содержание Co до 9—10%, Ni до 9% и H_2O до 24%. Смольяниновиту свойственны псевдоморфозы по арсенидам, состоящие из спутанно-волокнистых микрокристаллов, или присутствие в составе арсенидных охр (лимонита) в чрезвычайно тонкодисперсном виде. Окраска арсената ярозитоподобная, охряно-желтая. Смольяниновит обладает сильно разупорядоченной слоистой структурой, приближающейся к структуре арсениосидерита. На завершающих этапах развития зоны гипергенеза замещается эритрином и гетерогенитом.

Остальные арсенаты рассматриваемой группы в своем составе содержат добавочные анионы PO_4, SO_4 и OH. Сармиентит и буковскиит являются сульфо-арсенатами Fe^{+3} и отличаются друг от друга содержанием кристаллизационной воды. Характерны для серноколчеданных месторождений в районе Кутны Горы (Чехословакия), где был впервые найден буковскиит. Ассоциируются с квасцами, гипсом, с ссомольнокитом. Характерна форма желваков, почек, корочек желтоватой окраски. Растворяются в воде.

Арсенаты Ca, Mg, Al характерны для зоны гипергенеза арсенидных месторождений (табл. 10); вмещающей средой для них служат карбонаты: доломит, анкерит и кальцит. Образование арсенатов происходит в условиях разложения арсенидов, при взаимодействии мышьяковых вод зоны окисления с карбонатами.

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

Первый ряд включает кальциевые арсенаты с анионом $(AsO_3OH)^{-2}$, в котором один кислород протонизирован. Наиболее распространен в этом ряду фармаколит, образующийся на начальном этапе окисления арсенидов в слабокислой среде (pH 5—6). Он образуется в виде налетов на арсенидах, а также пучков из белых удлиненных, достаточно хрупких кристаллов. Более редко встречается гайдингерит, слагающий псевдоморфозы по фармаколиту и обычно кристаллизующийся при возрастании кислотности вод зоны окисления. Известны еще более редкие случаи переходов фармаколита и гайдингерита в вейлит — безводный арсенат Ca (pH около 3). Условия образования магне-

Таблица 10

Арсенаты Ca, Mg, Al

Вейлит	$Ca[HAsO_4]$
Гайдингерит	$Ca[HAsO_4]\cdot H_2O$
Фармаколит	$Ca[HAsO_4]\cdot 2H_2O$
Брассит	$Mg[HAsO_4]\cdot 4H_2O$
Рёсслерит	$Mg[HAsO_4]\cdot 7H_2O$
Сенфельдит	$Ca_5[HAsO_4]_2[AsO_4]\cdot 4H_2O$
Владимирит	$Ca_5[HAsO_4]_2[AsO_4]_2\cdot 5H_2O$
Гёренит	$Ca_5[HAsO_4]_2[AsO_4]_2\cdot 9H_2O$
Пикрофармаколит	$Ca_2Mg[HAsO_4][AsO_4]OH\cdot 5H_2O$
Иртемит	$Ca_4Mg[HAsO_4][AsO_4]_2\cdot 4H_2O$
Худобаит	$Mg_5[HAsO_4]_2[AsO_4]_2\cdot 10H_2O$
Гёрнезит	$Mg_3[AsO_4]_2\cdot 8H_2O$
Рауенталит	$Ca_3[AsO_4]_2\cdot 10H_2O$
Арсенат-беловит	$Ca_2Mg[AsO_4]_2\cdot 2H_2O$
Тальмессит	$(Ca, Ba)_2(Mg, Ni)[AsO_4]_2\cdot 2H_2O$
Мансфилдит	$Al[AsO_4]\cdot 2H_2O$
Лискирдит	$(Al, Fe)_3[AsO_4](OH)_6\cdot 5H_2O$

зиального члена этого ряда минералов — рёсслерита остаются пока не выясненными. Брассит, найденный в Яхимове, формируется при дегидратации рёсслерита. Бесцветный; существует в виде порошковатых агрегатов.

Следующий ряд сенфельдита — кальциевые водные арсенаты с двумя типами анионов $(AsO_4)^{-3}$ и $(AsO_3OH)^{-2}$. Сенфельдит, впервые обнаруженный в Яхимове, выделяется в виде компактных розетковидных и шаровидных агрегатов из удлиненных, белых, полупрозрачных кристалликов. Образуется в слабощелочных условиях (pH 7—8). Владимирит морфологически похож на сенфельдит. Кристаллизуется из близнейтральных вод мышьяково-углекислого состава. Нередко ассоциируется с арагонитом, выполняя трещинки во вмещающих породах. Гёренит белый минерал, встречается в виде розеток и перообразных сростков, мягкий, но достаточно плотный. Схож с пикрофармаколитом, от которого отличается отсутствием характерной для последнего люминесценции. Образуется из сильно разбавленных вод.

К следующей группе относятся арсенаты с теми же типами анионов и двумя разными катионами — кальцием и магнием. Пикрофармаколит, наиболее распространенный арсенат, характеризуется белыми лучистыми мягкими агрегатами, напоминающими гипс. Ассоциируется с арагонитом. Заполняет трещинки во вмещающих породах. Иртемит, обнаруженный в руднике Иртем (Бу-Аззер, Марокко) в ассоциации с сенфельдитом, от которого отличается с трудом. Худобаит найден в Тсумебе (Намибия), чаще розовый, существует в виде кристаллических корочек в ассоциации с адамином и конихальцитом. Химический состав его сложный. Характерна примесь Zn (до 11%), Mn (до 2%), калия (1—2%). Гернезит и рауенталит — два простых высоководных арсената соответственно Mg и Ca. Гернезит давно известен в зоне окисления Яхимова (ЧССР), Баната (Румыния). Ему свойственны белые порошковатые и лучистые агрегаты. Рауенталит существует в виде почек из белых игольчатых хрупких кристалликов и порошковатых налетов. Это продукт современного выветривания руд, нередко образуется в процессе добычи руды и проведения горных работ (Pierrot, 1964).

Существуют два магний-кальциевых арсената — тальмессит и арсенат-беловит. Тальмессит, найденный в Иране и Бу-Аззере (Марокко), является барий-никелевым аналогом арсенат-беловита. Содержит BaO до 3% (Иран) и NiO до 4—4,5% (Марокко). Окраска минерала светло-зеленая. Арсенат-беловит — один из наиболее распространенных арсенатов зоны 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 перемещается на вмещающие карбонаты в виде псевдоморфоз замещения. Минералу свойственны 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 агрегатах арсенат-беловит белый, реже розовый или слегка зеленоватый, довольно компактный, состоящий из удлиненных кристаллов. Примеси Co и Ni в нем обычно невелики (не более 0,5%). Детально этот минерал изучен из зоны окисления месторождения Хову-Аксы (Яхонтова, 1968).

Арсенаты Al представлены в зоны окисления рудных месторождений мансфилдитом и лискирдитом. Мансфилдит служит глиноземистым аналогом скородита, содержит переменную примесь Fe. Встречается, как правило, вместе со скородитом. Окраска минерала белая и зеленоватая. Агрегаты землистые, пористые, массивные. Лискирдит — белый или зеленоватый в виде мягких корочек радиально-лучистого строения. Содержит изоморфную примесь Fe (Fe_2O_3 до 7—8%). Найден в виде продукта окисления арсенопирита в Лискирде (Корнуолл) и в месторождении мыса Гаронна (Франция). Изучен слабо.

ФОСФАТЫ

Фосфаты в зоне гипергенеза рудных месторождений достаточно разнообразны и многочисленны. Однако значительно боль-

шее число гипергенных фосфатов связано с выветриванием пегматитов и контактово-метаморфических образований, а также с формированием осадочных марганцево-железистых месторождений. Здесь эти минералы не рассматриваются.

Образование фосфатов в зоне гипергенеза месторождений тесно связано с процессом выветривания вмещающих пород, а также с размывом и химическим разрушением фосфоритоносных толщ гуано. В результате фосфор попадает в воды зоны окисления и участвует в гипергенном минералообразовании.

Особенности образования 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 поздним этапам развития в формировании зоны гипергенеза.

Следует также отметить слабую изученность фосфатов из окисленных руд месторождений, 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-вых (табл. 11), в другой (табл. 12) — преимущественно из железорудных месторождений. Общее число этих минералов — около сорока.

Фосфаты Zn известны в основном из свинцово-цинковых месторождений Родезии (Брокен-Хилл), Бр. Колумбии и района Рифук-Хилл в Австралии, а также Бельгии (район Льежа). Для них характерны сноповидные или таблитчатые агрегаты, реже пучки из удлиненных кристаллов, звездчатые сростки (гопеит, парагопеит, шольцит), чаще белая окраска (только тарбуттит иногда красновато-коричневый), достаточно высокая твердость (4—4;5), ассоциация с пироморфитом, ванадинитом, смитсонитом, лимонитом. Детально изученные тарбуттит и шольцит из Рифук-Хилл показали полную химическую гомогенность. Среди приведенных в табл. 11 минералов только фосфофиллит известен как продукт окисления сфалерита, развитого в пегматитах. Прочие характерны именно для рудных месторождений.

Фосфаты Pb — сложные соединения обычно содержащие добавочные катионы (Al, Fe, Cu) и анионы (OH, Cl, SO_4). Нередко эти минералы обладают жирным, алмазным и даже сильным смолистым блеском, повышенной твердостью (3—4). Окраска переменная — от почти бесцветной (плюмбогуммит, орфеит, гинсдалит) до горохово-зеленой (пироморфит) и изумрудно-зеленой (тсумебит, коркит). Наиболее распространен пироморфит, который известен в виде кристаллических корочек из удлиненных, иногда искривленных (компилит) кристаллов и в виде псевдоморфоз по галениту и церусситу. Ассоциируется с вульфенитом,

Таблица 11

Фосфаты Zn, Pb, Cu

Гопеит (ромб.)	$Zn_3[PO_4]_2 \cdot 4H_2O$
Парагопеит (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	$Zn_2[PO_4]OH$
Гиббенит	$Zn_7[PO_4]_4(OH)_2 \cdot 7H_2O$
Спенсерит	$Zn_4[PO_4]_2(OH)_2 \cdot 3H_2O$
Тсумебит	$Pb_5Cu[PO_4](OH)_3 \cdot 3H_2O$
Плюмбогуммит	$PbAl_3[PO_4]_2(OH)_5 \cdot H_2O$
Пироморфит	$Pb_5[PO_4]_3Cl$
Коркит	$PbFe_3^{+3}[PO_4][SO_4](OH)_6$
Гинсдалит	$PbAl_3[PO_4][SO_4](OH)_6$
Орфеит	$Pb_{10}Al_2H_4[PO_4]_{12}[SO_4]_5(OH)_{40}$
Либетенит	$Cu_2[PO_4]OH$
Корнетит	$Cu_3[PO_4](OH)_3$
Тагилит	$Cu_2[PO_4]OH \cdot H_2O$
Псевдомалахит	$Cu_5[PO_4]_2(OH)_4 \cdot H_2O$
Весцелинит	$(Cu, Zn)_3[PO_4](OH)_3 \cdot 2H_2O$
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	$CuMg[PO_4]OH \cdot 2,5H_2O$
Самплеит	$Cu_2CaNa[PO_4]Cl \cdot 5H_2O$

платтнеритом, деклаузитом, ванадинитом, лимонитом. Состав пироморфита непостоянный: характерны примеси As (изоморфная серия с миметизитом), Ca (до отношения Ca : Pb = 1 : 2), V (V_2O_5 до 4%), Fe (до 1%), Cr, CO_2 (каждого $<1\%$).

Тсумебит обнаружен в Тсумебе (Намибия). Характеризуется темно-зелеными корочками из проросших кристаллов. Плюмбогуммит — обычно в виде конкреций; напоминает капли каучука из-за сильного смолистого блеска. Коркиты и гинсдалит (вторая недавняя находка в колчеданном месторождении Иерро на Кубе) — водные сульфофосфаты Pb и Fe (Al). Очень редкие. Для них характерны псевдокубические кристаллы с отчетливой спайностью, с высокой твердостью (4;5). Орфеит (Маджарово в Болгарии) образуется в виде псевдоморфоз по пироморфиту и натечных корочек лучистого строения.

Фосфаты Cu (см. табл. 11) характерны для зоны окисления медных месторождений. Из них наиболее известны темно-зеленые

по окраске, в виде призматических грубо исштрихованных кристаллов, а также гроздевидных и землистых агрегатов либетенит, псевдомалахит, тагилит и андрюсит. Либетенит, псевдомалахит и тагилит обнаружены в зоне окисления уральских (район Нижнего Тагила) и зарубежных месторождений. Они ассоциируются с малахитом, хризоколлой, лимонитом, купритом. Андрюсит, в котором Cu изоморфно замещается на Fe^{+2} (до отношения Cu : Fe = 5 : 1), описан из Корнуолла.

Следующая группа фосфатов Cu — синие и голубые минералы. Это корнетит (темно-синий), известный в Заире, Неваде, Родезии, весцелиит (голубой, зернистый из Брокен-Хилл в Родезии и Конго), запаталит (хризоколловидный, натечный, в виде псевдоморфоз по либетениту, из Мексики), ниссонит (сине-зеленый, описанный в ассоциации с хризоколлой, либетенитом, гипсом), самплеит (хлор-фосфат, найденный в ассоциации с атакамитом в Чукикамата, Чили — светло-синий, твердый, в виде агрегатов из дощатых 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 в Корнуолле).

Фосфаты Fe и Al более характерны для окисленной зоны осадочных месторождений и в меньшей мере — для зоны гипергенеза гидротермального оруденения. Такие фосфаты (табл. 12), как вивианит, метавивианит, боржицкит, а также сульфо-фосфат диадохит распространены в железных шляпах железорудных месторождений. Им свойственны бурые, темно-бурые желваки, конкреции, гроздевидные и стекловатые агрегаты с переменными физическими свойствами, нередко с механической примесью других минералов, особенно гидроокислов Fe. Чаще встречаются окисленные формы вивианита, которые принято называть керчинитами. С развитием процессов выветривания происходит вынос фосфора из фосфатов, и они переходят в лимонит. Диагностика минералов группы фосфатов Fe требует комплексного использования различных методов. Новый минерал зайрит в виде буро-зеленоватых агрегатов найден как продукт окисления висмутиновых жил в Заире.

Особое место занимают фосфаты Fe^{+2} и Fe^{+3} — лаубманнит и дюфренит, также встречающиеся в железных шляпах. Они характеризуются оливково-зелеными окрасками, переходящими в бурые. Почковидные агрегаты этих фосфатов имеют радиально-лучистое строение и высокую твердость (4,5). Находки лаубманнита и дюфренита свидетельствуют об определенном окислительном режиме среды минералообразования.

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

Таблица 12

Фосфаты Fe, Al, Ca

Вивианит (мон.)	$Fe_3^{+2}[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$
Метавивианит (трик.)	$Fe_3^{+2}[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$
Лаубманнит	$Fe_3^{+2}Fe_6^{+3}[PO_4]_4(OH)_{12}$
Дюфренит	$Fe^{+2}Fe_4^{+3}[PO_4]_3(OH)_5 \cdot 2H_2O$
Дельвоксит	$Fe_2^{+3}[PO_4](OH)_3 \cdot 3,5H_2O$
Заирит	$Fe_3^{+3}Bi[PO_4]_2(OH)_6$
Боржицкит	$Fe_5^{+3}Ca[PO_4]_2(OH)_{11} \cdot 3H_2O$
Диадохит	$Fe_2^{+3}[PO_4][SO_4]OH \cdot 5H_2O$
Воксит (трик.)	$Fe^{+2}Al_2[PO_4]_2(OH)_2 \cdot 7H_2O$
Паравоксит (трик.)	$Fe^{+2}Al_2[PO_4]_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$
Метавоксит (мон.)	$Fe^{+2}Al_2[PO_4]_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$
Сиглоит	$(Fe^{+3},Fe^{+2})Al_2[PO_4]_2(OH,O) \cdot 8H_2O$
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	$Al_{16}[PO_4]_8[SO_4]_3(OH)_{18} \cdot 10H_2O$

(Жажагуа, Сигло). Им свойственны корки из удлиненных, очень хрупких кристаллов белой или желтоватой окраски. Образуют взаимные псевдоморфозы замещений (например, сиглоит по паравокситу).

Последние четыре фосфата в табл. 12 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 напоминает роговую обманку. Файрфилдит — продукт окисления родохрозита, похож на гипс, но тверже (3,5). Изоклазит гипсоподобен даже по твердости; отмечается в Яхимове. Крибергит — сульфо-фосфат Al обнаружен в одном из рудников Швеции. Связан с зоной окисления пиритовых руд; мелоподобен.

Наконец, следует отметить коллинсит из зоны окисления цинковых месторождений района Рифук-Хилл в Южной Австралии. Минерал 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% FeO (образцы из Канады), то можно полагать в коллинси-

те широкий изоморфизм между Mg, Fe и Zn с образованием микрозональных кристаллов.

КАРБОНАТЫ

Общее число карбонатов, распространенных в зоне гипергенеза рудных месторождений, насчитывает лишь около 20 минеральных видов (табл. 13), но роль некоторых из них очень велика. В

Таблица 13

Карбонаты

Cu	Zn, Cd	Pb
Малахит $Cu_2 [CO_3] (OH)_2$ Розазит $(Cu, Zn)_2 [CO_3] (OH)_2$ Азурит $Cu_3 [CO_3]_2 [OH]_2$ Каллаганит $Cu_2Mg_2 [CO_3] (OH)_6 \cdot 2H_2O$	Смитсонит $Zn [CO_3]$ Монгеймит $(Zn, Fe) [CO_3]$ Гидроцинкит $Zn_5 [CO_3]_2 (OH)_6$ Аурихальцит $(Zn, Cu)_5 [CO_3]_2 (OH)_6$ Цинкрозазит $(Zn, Cu)_2 [CO_3] (OH)_2$ Отавит $Cd [CO_3]$	Церуссит $Pb [CO_3]$ Гидроцеруссит $Pb_3 [CO_3]_2 (OH)_2$ Дундасит $PbAl_2 [CO_3]_2 (OH)_4 \cdot 2H_2O$ Шуйлингит $Pb_3Cu_2Ca_6 [CO_3]_8 (OH)_6 \cdot 6H_2O$ Фосгенит $Pb_2 [CO_3] Cl_2$ Ледгиллит $Pb_4 [CO_3]_2 [SO_4] (OH)_2$ Наследовит $PbZn_3Al_6 [CO_3]_4 [SO_4]_{0,5} \cdot 5H_2O$
Bi	**Co, Ni**	**Ca**
Бисмутит $Bi_2 [CO_3] O_2$ Бейерит $Bi_2Ca [CO_3]_2 O_2$ Кетнерит $BiCa [CO_3] O \cdot F$	Сферокобальтит $Co [CO_3]$ Кошиит $Ni [CO_3]$ Гаспеит $(Ni, Mg, Fe) [CO_3]$ Хеллиэрит $Ni [CO_3] \cdot 6H_2O$ Заратит $Ni_3 [CO_3] (OH)_4 \cdot 4H_2O$ Глаукосферит $(Cu, Ni)_2 [CO_3] (OH)_2$ Ривесит $Ni_6Fe_2 [CO_3] (OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Кальцит $Ca [CO_3]$ Арагонит $Ca [CO_3]$

числе обычных и наиболее распространенных гипергенных карбонатов следует указать кальцит, арагонит, малахит, азурит, смитсонит, церуссит, бисмутит, т. е. по 1—2 минерала на тип первичного

оруденения. Прочие карбонаты представляют собой сравнительно редкие природные образования.

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 преимущественно на позднем этапе развития зоны гипергенеза, в обстановке повышенной щелочности среды. Этот минерал образуется позднее лимонита, малахита, церуссита, каламина, хризоколлы.

На никель-кобальтовых месторождениях известны разности Co-кальцита и Ni-кальцита соответственно розовой и яблочно-зеленой окраски, в которых фиксируется до 1—2% Co и Ni. В Дашкесанском месторождении в Азербайджане кобальтистый кальцит образуется путем воздействия кобальтсодержащих бикарбонатных вод на гипогенный карбонат (Яхонтова, 1960). Известны также разности очень редких свинцовистого (до 2% PbO; Ледхилл в Шотландии) и цинкистого (до 4% ZnO) кальцита.

Арагонит нередок в зоне гипергенеза. Иногда он тесно ассоциирует с гипсом — Джезказган, Гульшад в Казахстане (Чухров, 1950). Пока имеется мало данных для точного определения места этого карбоната в парагенетических рядах зоны гипергенеза.

Малахит и азурит принадлежат, несомненно, к самым распространенным минералам зоны гипергенеза медных и полиметаллических месторождений. Оба тяготеют к поздним этапам формирования окисленных руд. Малахит, как более гидролизованное по сравнению с азуритом соединение, свидетельствует о сильно разбавленных водах в зоне окисления в момент его отложения. Обычно наблюдается образование азурита после малахита, а затем его замещение малахитом более поздней генерации. Взаимоотношения малахита с хризоколлой самые различные.

Розазит — довольно редкий минерал зоны гипергенеза, известный из медных и полиметаллических месторождений. Отношение Cu : Zn в нем чаще отвечает интервалу 3 : 2—2 : 1. Минерал выделяется в виде радиально-лучистых, сосцевидных и зональных агрегатов, голубой или зеленой окраски. Может легко быть принят за азурит или малахит. Впервые найден в руднике Розаз в Испании, в СССР — на полиметаллическом месторождении Кызыл-Эспе в Казахстане. Известен также цинкистый розазит — цинкрозазит, найденный в зоне окисления Цумеба в виде корочек, состоящих из почти белых волокнистых кристалликов. Отношение Zn : Cu в карбонате этой, пока единственной, находки близко к 1.

Каллаганит очень редок, описан из коры выветривания серпентиновых кор в виде ярко-голубых корочек. Возможны находки и в зоне гипергенеза рудных месторождений.

Смитсонит, видимо, не требует специального представления, так как является широко распространенным гипергенным

рудным минералом полиметаллических месторождений. Образование смитсонита происходит в основном на раннем этапе окисления первичных цинковых минералов, нередко путем замещения вмещающих карбонатных пород. Но там, где первичные карбонаты отсутствуют, смитсонит может образоваться и в более поздние этапы развития зоны окисления.

Когда руды представлены железистым сфалеритом, смитсонит формируется в виде железистой разности — монгеймита, содержащего до 25—28% FeO. При дальнейшем выветривании монгеймит замещается лимонитом, в связи с чем минерал имеет бурую окраску. Fe—Mn-вый смитсонит также описан в Маданском рудном районе Болгарии (Зидаров, 1969), в составе которого содержится до 12% FeO и до 21% MnO.

Помимо железистого смитсонита известны его кобальтистая (CoO до 10%; рудник Болео в Мексике) и медистая (CuO до 6%; Зыряновский рудник на Алтае) разности соответственно розовой и яблочно-зеленой окраски.

Гидроцинкит также широко распространен в зонах окисления цинковых месторождений. Будучи гидратированным соединением, он отлагается из более разбавленных вод, чем смитсонит, и в связи с обычными колебаниями состава наблюдаются смитсонит-гидроцинкитовые агрегаты, в которых оба карбоната перемежаются друг с другом. Гидроцинкит мягче смитсонита и почти всегда находится в виде белых натечных корочек. Нередко ассоциируется с гипсом (свидетельство переноса Zn сульфатными водами). В месторождениях с подчиненной цинковой минерализацией может выделяться на более поздних стадиях развития гипергенного процесса (корочки на каламине).

Аурихальцит — медистый гидроцинкит, характерный для зон окисления цинково-медных месторождений. Широкого распространения не имеет. Образуется, как и гидроцинкит, из сильно разбавленных вод, в большей степени на поздних стадиях гипергенного процесса, хотя отмечается и несколько генераций этого карбоната. Минерал слагает агрегаты из пластинчатых или игольчатых кристалликов, пучки, натечные 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 месторождении Отава (Намибия) в ассоциации со смитсонитом, церусситом и пироморфитом обнаружен редчайший карбонат Cd — отавит в виде корочек из желтовато-бурых ромбоэдрических кристалликов с алмазным блеском.

Среди гипергенных карбонатов Pb по распространенности на первое место следует поставить церуссит — один 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 сплошной, мелкозернистый, иногда ассоциирующийся с

англезитом. Оба замещают галенит. Поздний церуссит обычно отчетливо кристаллический, светло окрашенный, близкий по времени к образованию малахита, каламина, кварца, вульфенита. Известны псевдоморфозы малахита, хризоколлы, кальцита и лимонита по кристаллам церуссита. С другой стороны, церуссит может замещать фосгенит, ледгиллит, англезит.

Гидроцеруссит известен не только в виде корочек, состоящих из таблитчатых или ромбоэдрических кристалликов, но и в виде крупных кристаллов (рудник Маммот, Аризона в США; Ридер на Алтае; Лауриум в Греции). Минерал бесцветный, несколько мягче церуссита. Образуется на поздних стадиях формирования зоны гипергенеза, в условиях разбавленных вод. К еще более поздним свинцовым карбонатам следует отнести дундасит, который отлагается в обстановке миграции Al и Si. Этому минералу свойственны белые радиально-лучистые и спутанно-волокнистые агрегаты, в числе спутников: смитсонит, гидросмитсонит, крокоит, поздний церуссит. Изучен недостаточно. Еще меньше сведений о шуймингите, найденном в Катанге (Заир) в виде корочек из игольчатых кристалликов лазурно-голубой окраски.

Фосгенит образуется не часто, обычно в обстановке слабой миграции вод, сухого климата, в виде зернистых агрегатов или коротко-столбчатых кристаллов с квадратным сечением. Минерал белый, желтоватый; под действием вод, особенно углекислых, теряет Cl и переходит в церуссит.

Ледгиллит редкий минерал зоны гипергенеза и изученный слабо. Образуется из сильно разбавленных карбонатных вод, содержащих сульфатный ион. Иногда встречается в виде псевдоморфоз по галениту. Окраска желтая, зеленоватая или голубая, блеск смолистый. Кристаллы толстотаблитчатые или ромбоэдрические. Наследовиту свойственны белые мягкие сферолиты (Алтын-Топкан в Узбекистане).

Висмутовые карбонаты в основном представляет бисмутит. Находки его относятся к зонам окисления висмутового оруденения и вольфрам-молибденовых месторождений, содержащих висмутин. Бисмутит выделяется в виде псевдоморфоз по висмутину, состоящих из охристых образований желтого, иногда серого и даже черного цвета. Нередко в его массе обнаруживаются кальцит, бисмоклит, бисмит, флюорит. Образование бисмутита происходит при медленном выветривании висмутина практически без миграции висмута.

Прочие гипергенные карбонаты Bi — бейерит и кетнерит содержат в своем составе дополнительно Ca. Это недостаточно изученные, довольно редкие карбонаты, прежде всего известные 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 Шнеебер-

га, где он выделяется в виде белых землистых масс или пластинчатых агрегатов на кварце и бисмутите (Frondel, 1943).

Из карбонатов Co и Ni прежде всего следует указать на сферокобальтит, который в виде кристаллических корочек яркой малиновой окраски характерен для смешанных по составу, относительно маломышьяковых арсенидно-сульфидных и сульфоарсенидных руд (Шнееберг в Саксонии, Дашкесан в Азербайджане). Минерал ассоциируется с эритрином, гетерогенитом, Co-адамином, Co-кальцитом. Устойчив в нейтрально-щелочных условиях.

Карбонат никеля — кошиит указывается в зоне окисления медного месторождения в Китае. Этот минерал из группы кальцита имеет изумрудно-зеленую окраску. Содержит достаточно высокую примесь магния (отношение Ni : Mg около 1). Очень близкий по составу кошииту гаспеит, найденный в Канаде (район 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 табл. 13 хеллиэрит и заратит пока известны лишь в никеленосных корах выветривания. Глаукосферит по-существу является никелистым розазитом, содержащим NiO до 25%. Его зеленые сферитовые корочки характерны для окисленных руд ряда медно-никелевых месторождений Западной Австралии (Камбалда и др.). Ривесит указан как редкий в зоне окисления Ni-вых месторождений Южной Африки. Будучи аналогом пироаурита, ривесит также образуется в виде золотисто-желтых таблитчатых кристалликов и их сростков.

ВАНАДАТЫ

Ванадаты характерны для зоны гипергенеза свинцовых, некоторых медных и в основном урановых месторождений. При этом вмещающими породами оруденения служат основные и ультраосновные породы, а также ванадиеносные углисто-кремневые сланцы. Именно они являются главным источником ванадия.

Среди известных ванадатов (табл. 14) только небольшая часть является соединениями рудных элементов (Pb, Cu, Zn). Преобладают ванадаты литофильных элементов (Al, Fe, Ca, Na), которые обнаруживаются не непосредственно в зоне окисления месторождения, а в коре выветривания вмещающих пород. Образование ванадатов чаще происходит на поздних стадиях развития зоны окисления, в условиях малоразбавленных вод с повышенной щелочностью и жаркого сухого климата.

Следует отметить слабую изученность минералов этого класса, трудности их прямого диагностирования, недостоверность ряда формул.

Таблица 14

Ванадаты	
Pb, Zn, Cu	
Шерветит	$Pb_2 [V_2O_7]$
Деклуазит	$Pb (Zn, Cu) [VO_4] OH$
Моттрамит	$Pb (Cu, Zn) [VO_4] OH$
Ванадинит	$Pb_5 [VO_4]_3 Cl$
Мунанаит	$PbFe_2^{+3} [VO_4]_2 (OH)_2$
Хейит	$Pb_5Fe_2^{+3} [VO_4]_2 O_4$
Фольбортит	$Cu_3 [VO_4]_2 \cdot 3H_2O$
Кальциофольбортит	$CuCa [VO_4] OH$
Везиньеит	$Cu_3Ba [VO_4]_2 (OH)_2$
Al и Fe	
Шубнелит	$Fe_2 [VO_4]_2 \cdot 2H_2O$
Альванит	$Al_6 [VO_4]_2 (OH)_{12} \cdot 5H_2O$
Гуцевичит	$(Al, Fe)_3 [(V, P) O_4]_2 (OH)_3 \cdot 8H_2O$
Русаковит	$(Fe, Al)_5 [(V, P) O_4]_2 (OH)_9 \cdot 3H_2O$
Сатпаевит	$Al_{12} [V_2^{+4} V_6^{+5} O_{37}] \cdot 30H_2O$
Ваналит	$NaAl_8 [V_{10}O_{38}] \cdot 30H_2O$
Бокит	$KAl_3Fe_6 [V_6^{+4} V_{20}^{+5} O_{76}] \cdot 30H_2O$
Шодерит	$Al_2 [VO_4] [PO_4] \cdot 8H_2O$
Ca, Mg, Sr, Na	
Симплотит	$Ca [V_4O_9] \cdot 5H_2O$
Шервудит	$Ca_3 [V_8O_{22}] \cdot 15H_2O$
Хендерсонит	$Ca_2 [V^{+4} V_8^{+5} O_{24}] \cdot 8H_2O$
Дельриоит	$CaSr [HVO_4]_2 \cdot 2H_2O$
Хьюмалит	$Na_4Mg [V_{10}O_{28}] \cdot 24H_2O$
Барнесит	$H_2Na_2 [V_6O_{17}] \cdot 2H_2O$
Сантафеит	$Na_2Mn_6^{+2} Mn_3^{+4} [VO_4]_6 (OH)_8 \cdot 4H_2O$

В немногочисленной группе ванадатов **Pb, Zn** и **Cu** некоторые образуют заметные концентрации в зоне окисления. Прежде всего это относится к представителям изоморфной серии деклуазит-моттрамит, в которых помимо содержания Cu и Zn нередко присутствует As (до отношения V : As = 3 : 1), Mn, Fe и P_2O_5 (каждого до 1%). Для ванадатов этой группы характерны волокнистые и сосцевидные агрегаты, друзовидные корки с твердостью

около 4; вишнево-буроватая, бурая, желтая окраска, оранжевая черта и алмазный блеск. Деклуазит и моттрамит нередко встречаются в виде псевдоморфоз по вульфениту и пироморфиту. Ассоциируются с церусситом, ванадинитом, вульфенитом. Известны из многих месторождений (Катанга в Заире, Тсумеб в Намибии, Брокен-Хилл в Родезии, месторождения Аргентины, Чили, Мексики).

Ванадинит — также сравнительно широко распространен. Его находки характерны для Березовска (Урал), мексиканских и африканских рудников. Ассоциируется с вульфенитом, платтнеритом, пироморфитом, деклуазитом, англезитом, церусситом, лимонитом. Химический состав переменный: изоморфные примеси Zn и Cu по Pb, фосфор до отношения V : P ~ 5 : 1 и мышьяк до отношения V : As ~ 1 (эндлихит). Минерал характеризуется игольчатыми, скелетными пустотелыми кристаллами и их стростками. Окраска буро-красная, оранжевая, буро-желтая. Блеск алмазный.

Фольбортит и кальциофольбортит в виде землистых и волокнистых агрегатов зеленой или оливково-зеленой окраски описаны из зоны окисления уран-ванадиевых месторождений штата Юта (США), Ферганы (Узбекистан). Фольбортит был обнаружен в Сысертском месторождении на Урале. За фольбортит иногда принимается более редкий ванадат Cu и Ba везиньеит (Фергана, Англия, Тюрингия). Ему свойственны агрегаты из мелких пластинчатых кристалликов зеленой (фольбортитовой) окраски.

Шерветит и мунанаит являются более редкими ванадатами Pb, известными только из уран-ванадиевого месторождения Мунана в Габоне. В их ассоциации отмечается вульфенит. Для них характерны буровато-желто-красные кристаллические корочки и порошковатые налеты.

Среди **ванадатов Al и Fe** (табл. 15) два наиболее редких — шубнелит (фосфато-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 отличается черной окраской, алмазным блеском, сильной магнитностью.

Прочие ванадаты этой группы описаны из ванадиевого месторождения Курумсак в Каратау (Казахстан), где они выделяются в коре выветривания углисто-кремневых сланцев (Анкинович, 1959; 1963 и др.). Им свойственны налеты, корки, стяжения, почковидные агрегаты. Изучены недостаточно. Характерно высокое содержание H_2O, одновременное присутствие V^{+4} и V^{+5}, что служит несомненным геологическим потенциометром, изоморфное замещение ванадия фосфором. Можно отметить лишь окраску отдельных ванадатов Al и Fe из Курумсака: альванит — голубой, гуцевичит — оливковый, русаковит — оранжевый, сатпаевит — канареечно-желтый, ванадалит — ярично-желтый, бокит — черный с полуметаллическим блеском.

Ванадаты Ca, Mg, Sr, Na в основном характерны для зоны выветривания уран-ванадиевых американских месторождений (штаты Юта, Колорадо и Нью Мексико). Изучены они очень слабо. Выделяются чаще в виде корочек из пластинчатых кристаллов, реже почковидных (хьюмалит) и розетковидных (сантафеит) форм и выцветов. Окраски минералов, как обычно, достаточно яркие, бросающиеся в глаза: симплотит и хендерсонит — темно-зеленые, шервудит — сине-черный, дельриоит — яркий желтый, хьюмалит — оранжевый, сантафеит — черный, имеет примеси Co, Ni, Ca, Sr, иногда радиоактивен.

СИЛИКАТЫ

Немаловажную роль в минеральном составе зоны гипергенеза рудных месторождений и в фиксации в ней рудогенных элементов играют силикаты (табл. 15).

В зонах окисления медных месторождений обнаруживаются такие известные минералы, как ашарит и хризоколла. Оба кристаллизуются из сильно разбавленных вод в условиях аридного климата, на поздних этапах развития зоны окисления, когда выветриваются силикаты вмещающих пород, и кремний активно мигрирует (Чухров и др., 1968). Классическим месторождением ашарита является Алтынтюбе в Казахстане. В числе морфологических и изоморфных разностей хризоколлы известны планшеит (темно-синий) и бисбиит (бледно-голубой).

Медистый галлуазит в отличие от хризоколлы может образовываться на разных стадиях формирования зоны гипергенеза. Нередко связан с тектоническими трещинами. Может быть принят за хризоколлу из-за скрыто кристаллического сложения и зеленовато-голубой окраски. Содержание CuO в нем достигает 5—12%. Медистый нонтронит, содержащий CuO до 5%, обнаружен в зоне окисления Джезказгана (Чухров, 1950). Внешне он не отличим от нонтронита. Более редок ахоит, найденный в виде сине-зеленых таблитчатых агрегатов в руднике Ахо (Аризона, США).

В зоне гипергенеза свинцово-цинковых месторождений распространена серия глинистых цинксодержащих образований, называемых мореснетитом или цинковыми глинками, которые обычно выделяются в виде линзочек, гнезд и прожилковидных агрегатов среди глубокоокисленных руд карбонатно-(церуссит, смитсонит)-лимонитового состава (месторождения Казахстана — Акджал, Ачисай; Бельгии — Альтенберг, Моресне; и др.).

Цинковые глинки — плотные компактные агрегаты с раковистым изломом, полирующиеся ногтем. Окраска их белая, кремовая, голубоватая или красновато-бурая. Глинки содержат переменное, но иногда очень высокое (ZnO 30—40%) количество Zn. Детальное исследование (Чухров и др., 1971; Смольянинова и др., 1960;

Таблица 15

Силикаты, концентрирующие в своем составе рудные элементы

Cu	Zn, Pb	Co, Fe, Cr
Аширит (диоптаз) $Cu_6[Si_6O_{18}]\cdot 6H_2O$	Виллемит $Zn_2[SiO_4]$	Со-соконит $(Al, Zn, Co)_2[Si_4O_{10}](OH)_2\times nH_2O$
Хрозоколла $H_4Cu_4[Si_4O_{10}](OH)_8\cdot nH_2O$	Каламин $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2\cdot H_2O$	Нонтронит $Fe_2[Si_4O_{10}](OH)_2\cdot 2H_2O$
Шаттукит $Cu_5[SiO_3]_4(OH)_2$	Фрепонтит $Zn_4Al[AlSi_3O_9](OH)_8$	Гизингерит $Fe_2O_3\,2SiO_2\cdot nH_2O$
Cu-галлуазит $(Al, Cu)_4[Si_4O_{10}](OH)_8\times nH_2O$	Цинальсит $Zn_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8$	Канбиит $Fe_4[Si_4O_{10}](OH)_8$
Cu-нонтронит $(Fe, Cu)_2[Si_4O_{10}](OH)_2\times nH_2O$	Zn-вермикулит $Zn_3[Al_{1,5}Si_{2,5}O_{10}](OH)_{0,5}\times 4H_2O$	Fe-галлуазит $(Al, Fe)_4[Si_4O_{10}](OH)_8\times nH_2O$
Ахоит $Cu_2Al[Si_3O_9]OH\cdot 2H_2O$	Цинксилит $Zn_3[Si_4O_{10}](OH)_2\cdot 4H_2O$	Волконскоит $(Al, Cr)_2[Si_4O_{10}](OH)_2\times nH_2O$
	Zn-сепиолит $Mg, Zn)_8[Si_6O_{15}](OH)_4\cdot 12H_2O$	
	Zn-серпофит $(Mg, Zn)_6[Si_4O_{10}](OH)_8$	
	Соконит $(Al, Zn)_2[Si_4O_{10}](OH)_2\times nH_2O$	
	Zn-галлуазит $(Al, Zn)_4[Si_4O_{10}](OH)_8\times nH_2O$	
	Аламозит $Pb[SiO_3]$	
	Кризейит $Pb_2Ca_2[Fe, Al]_2[Si_5O_{17}]\times 6H_2O$	
	Кегелит $Pb_{12}Zn_2Al_4[Si_{11}O_{54}]$	

Яхонтова и др., 1978 и др.) позволяет выделить среди них разности, 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 цинксодержащим галлуазитом. В Zn-вермикулите Al исключительно тетраэдрический.

Цинальсит и фрепонтит (Zn-бертьерин), цинксилит (Zn-монтмориллонит) и Zn-вермикулит служат высокими концентраторами Zn. В цинковых глинках они ассоциируются с галлуазитом, гидрослюдой, алунитом, монтмориллонитом в зависимости от генетических условий (степень разбавления вод, pH; климатические условия). Образование глинок происходит в условиях миграции разбавленных кремний- и цинксодержащих вод зоны окисления. Возможно также воздействие этих вод на глинистые прослои во вмещающих породах (известняках). Zn-серпофит (ZnO до 7%) и Zn-сепиолит (ZnO до 3%) найдены в виде белых войлоковидных агрегатов в месторождении Кургашинкан (Голованов, 1965).

Виллемит и особенно каламин служат наиболее обычными силикатами цинка в окисленных цинковых рудах. Выделяются друзовидными агрегатами среди лимонита или на корках смитсонита. Микроскопическое изучение лимонита позволяет обнаружить в нем значительное количество каламина. Образованию виллемита благоприятствует аридный климат развития зоны окисления.

В Тсумебе (Намибия) обнаружен гипергенный метасиликат Pb — аламозит и силикат Pb и Zn — кегелит, ассоциирующиеся с ледгиллитом, англезитом, миметизитом и флейшеритом, а в рудниках Аризоны (США) и Соноры (Мексика) кризейит в виде округлых зеленых агрегатов в связи с ахоитом и хризоколлой.

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% ZnO, описана из Дашкесанского месторождения (Яхонтова, 1960).

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 корах 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.

Несколько слов следует сказать об аморфных водных силикатах Al — аллофаноидах, различающихся друг от друга соотношением $SiO_2 : Al_2O_3 : H_2O$ 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% каждого, As_2O_5 и P_2O_5 до 7—17%). Аллофаноиды развиты в зонах окисления различных типов месторождений, где ассоциируются с хризоколлой, галлуазитом, малахитом, бирюзой, лимонитом. Имеют вид массивных, стекловатых полупросвечивающих агрегатов с переменной окраской (голубая,

зеленая, белая, бурая и черная). Более детально изучены из месторождений Средней Азии (Бадалов и др., 1975).

МОЛИБДАТЫ

Молибдаты характерны для зоны гипергенеза молибденовых, вольфрам-молибденовых, медно-молибденовых и молибден-полиметаллических месторождений. Среди них наиболее распространены повеллит, вульфенит и ферримолибдит (табл. 16).

Таблица 16

Молибдаты, вольфраматы и хроматы

Молибдаты	Вольфраматы	Хроматы
Повеллит $Ca\,[MoO_4]$ Вульфенит $Pb\,[MoO_4]$ Чиллагит $Pb\,[(Mo, W)\,O_4]$ Эозит $Pb\,[(Mo, V)\,O_4]$ Патерант $Co\,[MoO_4]$ (?) Ферримолибдит $Fe_2\,[MoO_4]_3 \cdot (7—8)\,H_2O$ Линдгренит $Cu_3\,[MoO_4]_2 \cdot H_2O$ Бетпакдалит $H_4CaFe_2\,[As_2Mo_5O_{26}] \times 12H_2O$ Мелковит $H_6CaFe\,[MoO_4]_4\,[PO_4] \times 6H_2O$	Шеелит $Ca\,[WO_4]$ Штольцит (тетр.) $Pb\,[WO_4]$ Распит (мон.) $Pb\,[WO_4]$ Ферритунгстит $Fe_2\,[WO_4]_3 \cdot (2—3)\,H_2O$ Купротунгстит $Cu_2\,[WO_4]\,(OH)_2$ Купрошеелит $n\,[CaWO_4]\,m\,[Cu_2WO_4\,(OH)_2]$	Крокоит $Pb\,[CrO_4]$ Иранит $Pb\,[CrO_4]\,H_2O$ Фёникохроит $Pb_3\,[CrO_4]_2\,O$ Вокеленит (лаксманит) $Pb_5\,[CrO_4]_2\,[PO_4]_2$ Эмбрейит $Pb_5\,[CrO_4]_2\,[PO_4]_2 \cdot H_2O$ Березовит $Pb_6\,[CrO_4]_3\,[CO_3]\,O_2$ (?) Гемиэдрит $Pb_{10}Zn\,[CrO_4]_6\,[SiO_4]_2\,F_2$

Повеллит развивается в виде псевдоморфоз по молибдениту, в форме землистых агрегатов и кристаллических корочек на раннем этапе окисления руд. Окраска молибдата белая, желтоватая, серая. Форма кристалликов пластинчатая и дипирамидальная. Псевдоморфозы и землистые агрегаты повеллита указывают на быстрое развитие окислительного процесса, а кристаллические агрегаты — на медленное окисление, идущее на глубине (Чухров, 1950).

Вульфенит характерен для многих месторождений Mo, 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 кальциевый вульфенит (CaO до 7%), у которого меньше размер элементарной ячейки. В отличие от повеллита вульфенит приурочен к поздним стадиям формирования окисленных руд. Выделяется на хризоколле, малахите, каламине. Молибден в составе вульфенита нередко заимствован из вмещающих пород.

Чиллагит более редок, является вольфрамсодержащим вульфенитом. Отношение W : Mo в нем колеблется от 3 : 5 до 1 : 1. Микроскопически чиллагит схож с вульфенитом. Эозит очень редок. Может быть назван ванадиевым вульфенитом. Известны единичные находки в зарубежных месторождениях, в частности в Ледхиллсе (Шотландия). Содержание V_2O_5 в нем достигает 1—1,5%. В отличие от вульфенита и чаллагита красный. Патерант — сомнительный молибдат Co. Известна одна старая находка в Яхимове (Чехия, середина XIX века). Материал в виде черноватой корочки был крайне неоднородный.

Ферримолибдит — канареечно-желтый, в виде плотных волокнистых и землистых корок, пленок, гнезд. Ассоциируется с ярозитом, кварцем, гипсом, галлуазитом. Для образования этого молибдата нужны умеренно кислые воды, содержащие железо. Величина $pH < 3$ (очень много в рудах пирита) уже не благоприятна. В зоне окисления образуется на разных этапах окисления молибденовых руд. Легко может быть принят за окислы молибдена — молибденовые охры. Линдгренит — водный молибдат Cu является сравнительно редким минералом. Известен из Чукикамата (Чили), где ассоциируется с антлеритом, лимонитом, кварцем. Характерны зеленые просвечивающие пластинчатые кристаллики.

Бетпакдалит выделяется в виде охристых или тонкозернистых (изометричные зерна) агрегатов, заполняющих пустотки в кварце. Окраска желтая. В ассоциации с бетпакдалитом отмечаются гипс, ярозит, лимонит (Караоба в Казахстане). Этот молибдат образуется в условиях, близких к образованию ферримолибдита. Кристаллохимическая природа минерала не выяснена. По внешним признакам может быть принят за ферримолибдит или молибдит. Последний среди молибдатов — мелковит — кислый фосфато-молибдат Ca и Fe. Описан из зоны окисления молибденового рудопроявления в Центральном Казахстане, где обнаружен в виде лимонно-желтых мелкозернистых налетов в ассоциации с ярозитом и ферримолибдитом.

ВОЛЬФРАМАТЫ

Вольфраматы свойственны зоне гипергенеза шеелитовых и вольфрамитовых месторождений. Больших скоплений эти минера-

лы, как правило, не образуют. Им свойственны кристаллические корочки, налеты, присыпки, охристые агрегаты и отдельные кристаллики, образовавшиеся близ первичных минералов или путем их непосредственного замещения. Чаще обнаруживается ферритунгстит, состав которого отвечает водному вольфрамату Fe^{+3} кубической сингонии. Порошок ферритунгстита канареечно-желтой окраски имеет большое сходство с ферримолибдитом и молибдитом. Ферритунгстит обычно развивается по вольфрамиту и ассоциируется с ярозитом, гипергенным шеелитом и ферримолибдитом. Гидроокислы Fe и Mn в этой ассоциации отсутствуют.

Шеелит гипергенный очень редок. Описан из Акчатау (Смольянинова и др., 1969), где образуется в форме натечных бугорчатых корочек, выстилающих пустотки в кварце, а также располагающихся на ферритунгстите. Авторы считают, что шеелит образовался при действии бикарбонатных вод на ферритунгстит, в условиях потери водами CO_2. Шеелит из Акчатау имел в составе H_2O (около 3%), MoO_3 (около 8%) и F (до 2%). Характер вхождения в минерал фтора не ясен. По своей природе вольфрамат отнесен к молибдошеелиту.

Штольцит и распит образуются соответственно в форме дипирамидальных и пластинчатых кристалликов, корочек и присыпок красновато-бурого, желтого или оранжевого цвета с характерным алмазным блеском. Оба могут содержать примесь Mo, т. е. быть молибдоштольцитом или молибдораспитом (отношение $W : Mo \leqslant 1$). Минералы редкие, отмечены в зонах окисления вольфрамитовых месторождений Саксонии, Сардинии, ЧССР.

Купротунгстит — водный медный вольфрамат, обычно развивается по шеелиту в виде псевдоморфоз, а также рыхлых или восковидных агрегатов зеленой или фисташковой окраски. Содержит H_2O 4—7% и CaO 4%. В глубь шеелитовой массы переходит в зону купрошеелита, которому придается состав $n[CaWO_4]m[Cu_2WO_4(OH)_2]$ и который возможно образуется не в гипергенных условиях, а воздействием на шеелит низкотемпературных сульфатных вод (Sillitoe и др., 1970). На месторождении Караоба в Казахстане (Ермилова, 1964) купротунгстит отмечен в ассоциации с хризоколлой, ферритунгститом, малахитом. Характерен также для ряда месторождений Мексики, Чили, Калифорнии, Африки (Трансвааль).

ХРОМАТЫ

Хроматы — мало распространенные минералы зоны гипергенеза, характерные для полиметаллических месторождений, залегающих в хромсодержащих вмещающих породах. Общее число хроматов невелико (табл. 16). Среди них березовит, в свое время открытый на Березовском месторождении Я. В. Самойловым, пока остается сомнительным. Этот минерал в виде мелких пластинчатых кристаллов темно-красной окраски был обнаружен в ассоциации с крокоитом и церусситом. Требует повторных находок, проверки и 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 Кызыл-Эспе (Чухров, 1960).

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-ого рудника Себарз в Иране, где минерал ассоциируется с диоптазом, церусситом, смитсонитом и котунитом.

Фёникохроит также редок. Отмечается в зоне окисления Березовского месторождения, рудника Дундас (Тасмания), в Кургашинкане. Ему свойственны желтовато-оранжевые или гиацинтово-красные выцветающие корочки, состоящие из таблитчатых кристаллов.

Далее следует отметить два хромато-фосфата — вокеленит (лаксманит) и эмбрейит и фторсиликато-хромат — гемиэдрит. Все это редкие, слабоизученные минералы свинцово-цинковых месторождений. Вокеленит в виде желтых или зеленоватых клиновидных кристалликов с обычным для хроматов алмазным блеском обнаружен в ряде месторождений Урала, Средней Азии и Казахстана (Березовское, Кызыл-Эспе и др.). Количество P_2O_5 в нем достигает 8—9%. В этих же месторождениях отмечаются находки эмбрейита, которому свойственны таблитчатые оранжевые (но не такие яркие, как у крокоита) кристаллы без спайности. Гемиэдрит описан из зоны окисления некоторых рудников штата Аризона в США, где он ассоциируется с фёникохроитом, вокеленитом, церусситом и позднее замещается вульфенитом. Кристаллы гемиэдрита оранжевые, удлиненные, богатые гранями с сильным алмазным блеском.

СЕЛЕНАТЫ И СЕЛЕНИТЫ

ТЕЛЛУРАТЫ И ТЕЛЛУРИТЫ

Эти классы включают соединения соответственно с шестивалентными (селенаты и теллураты) и четырехвалентными (селениты и теллуриты) селеном и теллуром. Минералы крайне редкие и очень слабо изученные. Особенно редки селенаты и теллураты

в связи с высокими потенциалами окисления Se и Te до шестивалентных — в интервале pH 2—10 Eh находится в пределе 1,0—0,5 В (Pourbaix, 1963).

Селенаты и селениты описаны в основном из двух полиметаллических месторождений — из рудников Пакахаке в Боливии и Кандор в Аргентине с селенидами Cu и Ni в первичных рудах. Известные селенаты и селениты являются солями Pb, Cu, Co и Ni (табл. 17). Для них более характерны налеты из игольчатых

Таблица 17

Селенаты, селениты, теллураты и теллуриты

Селенаты и селениты	
Альфельдит	$Ni\,[SeO_4]\cdot 6H_2O$
Шмайдерит	$(Pb, Cu)_2\,[SeO_4]\,(OH)_2$
Олзахерит	$Pb_2\,[SeO_4]\,[SO_4]$
Керстенит	$Pb\,[SeO_3]\cdot 2H_2O$
Халькоменит	$Cu\,[SeO_3]\cdot 2H_2O$
Кобальтоменит	$Co\,[SeO_3]\cdot 2H_2O$
Теллураты и теллуриты	
Тейнеит	$Cu\,[TeO_4]\cdot 2H_2O$
Ксокомекатлит	$Cu_3\,[TeO_4]\,(OH)_4$
Мантанит	$Bi_2\,[TeO_4]\,O_2\cdot 2H_2O$
Куранахит	$PbMn\,[TeO_4]\,O_2$
Тлалокит	$Cu_{10}Zn_6\,[TeO_4]_2\,[TeO_3]\,Cl\,(OH)_{25}\cdot 27H_2O$
Эммонсит (ромб.)	$Fe_2^{+3}\,[TeO_3]_3\cdot 2H_2O$
Маккейит (тетр.)	$Fe_2^{+3}\,[TeO_3]_3\cdot 2H_2O$
Денингит	$(Mn, Zn)\,[Te_2O_5]$
Сонораит	$Fe^{+3}\,[TeO_3]\,OH\cdot H_2O$
Поит	$Fe_2^{+3}\,[TeO_3]_2\,[SO_4]\cdot 3H_2O$
Родалкиларит	$Fe_2^{+3}\,H_3\,[TeO_3]_4\,Cl$
Грэмит	$Cu\,[TeO_3]\cdot H_2O$
Цезбронит	$Cu_5\,[TeO_3]_2\,(OH)_6\cdot 2H_2O$
Кецалькоатлит	$Cu_4Zn_8\,[TeO_3]_3\,(OH)_{18}$
Карлфризит	$CaH_4\,[TeO_3]_3$
Мросеит	$Ca\,[TeO_2]\,CO_3$

кристаллов, сфероидальные и гроздевидные агрегаты с повышенной (3—4) твердостью. Минералы Ni и Co — (альфельдит и кобальтоменит) — соответственно напоминают аннабергит и

эритрин. Селенит Cu — халькоменит — ярко-голубой, а свинцовые соли — олзахерит, шмайдерит и керстенит — хрупкие, бесцветные или желтоватые зернистые агрегаты с жирным блеском.

Теллураты и теллуриты (табл. 17) изучены недостаточно. Преобладают теллуриты Fe^{+3}. Известны из зоны гипергенеза золото-серебряно-висмутовых месторождений, содержащих самородный теллур и первичные теллуриды (месторождение Моктесума в Мексике, рудник Родалкилар в Испании, некоторые месторождения США в штатах Невада, Сев. Каролина, Колорадо, Калифорния, а также Румынии и Японии).

Среди теллуратов известны лишь пять минералов соответственно Cu, Bi, Pb и Mn — тейнеит в виде темно-синих призматических кристаллов, позднее замещающихся малахитом (месторождение Тейне в Японии); ксокомекатлит в форме густо-зеленых сферолитов, монтанит, которому свойственны землистые зеленоватые агрегаты, развивающиеся по висмутину (Румыния), и куранахит, образующийся по теллуридам и ассоциирующийся с гипергенным золотом. Для них характерны бурые агрегаты, переходящие в гидроокислы Mn. Описаны из зоны окисления золоторудного месторождения Южной Якутии. Тлалокит найден в месторождении Мексика (Сонора) в виде небесно-голубых кристаллов.

Теллуриты Fe, с одной стороны, — это простые водные соли, с другой — соединения с добавочными анионами (OH, SO_4, Cl). Среди простых минералов эммонсит и маккейит являются полиморфными модификациями двухводного теллурита Fe^{+3}. Обнаруживаются вместе, в ассоциации с самородным теллуром и золотом, с кварцем, лимонитом, баритом. Эммонсит в виде волокнистых желто-зеленоватых, а маккейит — в виде оливково-зеленых корочек из удлиненных кристаллов (рудники Калифорнии, Невады, Калорадо). Денингиту — единственному теллуриту Mn и Zn свойственны светло-зеленые пластинчатые формы (Моктесума, Мексика).

Среди прочих теллуритов родалкиларит (хлор-теллурит) обнаружен в Испании (изумрудно-зеленый с твердостью 3), поит и сонораит — в Моктесуме (Мексика). Поит — сульфотеллурит, для которого характерны твердые (твердость 4) буроватые зернистые корки. Сонораит встречается в виде желто-зеленых розетковидных агрегатов с алмазным блеском и твердостью около 3. Сине-зеленые корки грэмита обнаружены в ассоциации с малахитом в Бисби, шт. Аризона (США). Известны также цезбронит, карлфризит и мросеит, найденные в Моктесуме, где они образуют соответственно сферолитовые корочки из зеленоватых острых кристалликов и желтые скорлуповатые агрегаты. Оба характерны для гессит-борнит-галенитового первичного оруденения. Ассоциируются с церруситом, золотом, хлорарги-

ритом и диккитом. Мросеит принадлежит к гипотеллурит-карбонатам.

АРСЕНИТЫ

Арсениты — редкие минералы зоны гипергенеза, обнаруженные в месторождениях с арсенидной, сульфосольной или сульфоарсенидной минерализацией. Редкость арсенитов объясняется устойчивостью кислородных анионов As^{+3} (AsO_2, AsO_3^{-2} и др.) при сравнительно низком окислительном потенциале среды (не выше 0,1—0,2 В). Примечательным служит присутствие в составе арсенитов недоокисленных катионов (например, Fe^{+2}). В связи со сказанным арсениты обнаруживаются в глубоких горизонтах зоны гипергенеза. Более распространены арсениты Fe, менее — Cu и Zn (табл. 18).

Таблица 18

Арсениты, антимонаты и антимониты

Арсениты	
Триппкеит	$Cu\,[AsO_2]_2$
Рейнерит	$Zn_3\,[AsO_3]_2$
Ладлокит	$Fe_8^{+2}\,Pb\,[As_2O_5]_9$
Карибибит	$Fe_3^{+2}\,[As_4O_9]$
Тетраарсенит Fe и Ca	$Fe_8^{+3}\,Fe_3^{+2}\,Ca_4\,[As_4O_9]_6\,(OH)_2 \cdot 25H_2O$
Антимонаты и антимониты	
Флайолотит	$Fe^{+3}\,[Sb^{+5}O_4] \cdot 0,7H_2O$
Шафарцикит	$Fe_2^{+2}\,[Sb_4^{+3}\,O_{11}]$

Простейший арсенит Cu — триппкеит отмечен в одном из месторождений Чили в виде корочек из изометричных зеленосиних кристалликов. Рейнерит (арсенит Zn) и ладлокит (арсенит Fe^{+2} и Pb) — оба известны из глубоких горизонтов зоны окисления Тсумеба (Намибия). Рейнерит — массивный из твердых (твердость 6) призматических кристаллов голубой окраски. Ладлокит — волокнистый, красный.

Карибибит — продукт окисления лёллингита в пегматитовой жиле в Намибии (Африка). Этот минерал коричневато-желтый, волокнистый. Ассоциируется со скородитом. Не исключена структурная близость к карибибиту тетраарсенита Fe^{+2}, Fe^{+3} и Ca, который найден также, как оранжевый продукт окисления лёллингита в месторождении Хову-Аксы в Туве (Яхонтова, 1964). Минерал в настоящее время детально исследуется.

АНТИМОНАТЫ И АНТИМОНИТЫ

Из минералов этих классов следует отметить только два (табл. 18) — флайолотит (водный антимонат Fe^{+3}) и шафарцикит (тетраантимонит Fe^{+2}). Оба изучены очень слабо, обнаружены в единичных находках как продукты окисления антимонита. Флайолотит — землистый лимонной окраски (Алжир), шарафцикит — красновато-бурый, в виде призматических кристаллов с металловидным блеском (Чехословакия).

ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В зоне гипергенеза рудных месторождений галоидные соединения принадлежат к числу очень редких и малоизученных образований. В большей степени распространены хлориды, свойственные окисленным рудам свинцовых, медных, висмутовых, серебряных и ртутных месторождений. Наиболее редки йодиды и бромиды.

Общее количество галогенидов, связанных с зоной гипергенеза, около 40. Среди них приблизительно 1/3 составляют хлориды Pb. На второе место по числу минеральных видов следует поставить хлориды Cu и далее сложные хлориды Pb и Cu. Наиболее редки и малочисленны галогениды Hg (табл. 19).

Особую группу представляют фториды Ca, Al и редких земель. Фтор при формировании зоны гипергенеза обычно ассоциируется с литофильными, а не с рудогенными элементами.

В составе галоидных соединений нередко присутствует вода (в виде OH и H_2O), а также такие анионы, как SO_4, O, NO_3, реже азот, характер вхождения которого остается неясным.

Оксихлориды Pb, Bi, As, Hg с точки зрения термодинамики (диаграммы состояния Cl в H_2O) по химической природе могут быть хлоратными соединениями — солями кислородных хлорных кислот. Оказался же зеелигерит оксихлоридйодатом Pb (табл. 19). Решение этого вопроса требует детального изучения соответствующих очень редких минералов миндипита, лореттоита, надорита, бисмоклита и др.

Находки галогенидов в зоне гипергенеза служат ярким показателем аридных условий ее формирования.

Соединения Pb могут быть отнесены к четырем основным группам:

1. Группа минералов, близких по составу к котуниту с заменой Cl—F—OH: котунит, матлокит, лаурионит и фид-

Таблица 19

Галоидные соединения

Pb, Bi, Sb, As (Cu, Ag)

Котунит	$PbCl_2$	Кументит	$PbCuCl_2(OH)_2 \cdot nH_2O$
Матлокит	$PbClF$	Хлороксифит	$Pb_3CuCl_2(OH)_2O_2$
Лаурионит	$PbClOH$	Диаболеит	$Pb_5CuCl_2(OH)_4$
Фидлерит	$Pb_3Cl_4(OH)_2$	Болеит	$Pb_3Cu_3AgCl(OH)_2$
Мендипит	$Pb_3Cl_2O_2$	Бидоит	$Pb_2AgCl_3F \cdot OH$
Лореттоит	$Pb_7Cl_2O_6$	Йедлинит	$Pb_6Cr(Cl, O)_6(O, OH)_2$
Надорит	$PbSbClO_2$	Бисмоклит	$BiClO$
Экдемит (ромб.)	$Pb_6As_2Cl_4O_7$	Заварицкит	$BiFOH$
Гелиофиллит (тетр.)	$Pb_6As_2Cl_4O_7$	Добреит	$Bi(Cl, OH)O$
Перцилит	$PbCuCl_2(OH)_2$	Зеелигерит	$Pb_3Cl_3[JO_3]O$

Cu	Ag	Hg	Ca, Al, Fe
Нантокит $CuCl$	Хлораргирит (кераргирит) $AgCl$	Каломель Hg_2Cl_2	Флюорит CaF_2
Маршит CuJ	Бромаргирит $AgBr$	Терлингуаит Hg_2ClO	Геарксутит $CaAl(F, OH)_5 \cdot H_2O$
Атакамит $Cu_2Cl(OH)_3$	Эмболит $Ag(Cl, Br)$	Эглестонит Hg_3ClO	Кридит $Ca_3Al_2F_8[SO_4](OH)_2 \times 2H_2O$
Антониит $Cu(OH,Cl)_2 \cdot 3H_2O$	Йодаргирит AgI	Пинчит $Hg_5Cl_2 \cdot O_4$	Чухровит $Ca_3Al_2TRF_{13}[SO_4] \times 10H_2O$
Кальюметит $Cu(OH, Cl)_2 \cdot 2H_2O$	Майерсит $(Ag, Cu)J$	Мозезит $Hg_2N[Cl, CO_3, SO_4]H_2O$	Ярославит $Ca_3Al_2F_{10}(OH)_2 \times H_2O$
Коннелит $Cu_{19}Cl_4(OH)_{32}[SO_4] \times 4H_2O$	Купройодаргирит $(Cu, Ag)J$	Клейнит $Hg_2N[Cl, SO_4] \cdot nH_2O$	Гидромолизит $FeCl_3 \cdot 6H_2O$
Буттгенбахит $Cu_{19}Cl_4(OH)_{22}[NO_3]_2 \times 2H_2O$			
Арцрунит $3CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2 \times Pb[SO_4]PbO \cdot 3H_2O$			

лерит. Это белые или слабо-зеленоватые галогениды, которые в виде кристаллических корочек выделяются на англезите, церусците, фосгените. Кристаллы их таблитчатые или игольчатые с алмазным блеском. Известны в таких месторождениях, как Маммот в штате Аризона (США), Лауриум (Греция), Матлок (Англия), некоторые чилийские рудники.

2. Более сложные по составу галогениды Pb с добавочным кислородным анионом: мендипит и лореттоит. Белые с желтоватым, иногда (у лореттоита) медовым оттенком, также с алмазным блеском, в виде корочек, желваков и прожилков. Представляют собой отдельные находки в вышеуказанных месторождениях.

3. Группа оксихлоридов Pb, Sb и As — надорит, экдемит и гелиофиллит, принадлежащих к числу очень редких образований зоны окисления (рудник Маммот в штате Аризона, США). Им свойственны налеты из желтых таблитчатых кристаллов. Экдемит и гелиофиллит диморфны. Они нередко взаимно прорастают друг друга, а также нарастают на вульфенит.

4. Группа свинцово-медь-хром-серебряных галоидных соединений, постоянно содержащих воду. Это прежде всего перцилит, кументит, хлороксифит, диаболеит, болеит. Ярко-синие или небесно-синие по окраске минералы, найденные в ассоциации с церусситом, вульфенитом, смитсонитом в зоне окисления мексиканских месторождений и уже отмеченного рудника Маммот (США). Здесь же обнаружены бидоит — фторхлорид Pb и Ag, развивающийся по болеиту в виде корочек из белых кубических кристалликов и йедлинит в форме красно-фиолетовых призматических кристаллов, ассоциирующихся с диаболеитом, вульфенитом и фосгенитом.

Среди **соединений Bi** более распространен бисмоклит, образующийся в виде псевдоморфоз по висмутину или землистых сферолитовых агрегатов серой окраски. Отмечается в зоне окисления месторождения Караоба (Ермилова, 1964). Очень редки заварицкит, известный среди продуктов окисления висмутина Шерловой горы, и добреит, отмеченный в боливийских месторождениях. Оба серовато-белые в виде землистых корочек. Завершает список галогенидов Pb зеелигерит — оксихлорид-йодат свинца. Это очень редкий минерал, обнаруженный в некоторых чилийских рудниках в виде желтых таблитчатых кристаллов в срастании с болеитом.

Соединения Cu по особенностям состава могут быть разделены на три группы:

1. Группа простых галогенидов Cu (в основном хлоридов) без молекулярной воды — нантокит, маршит и атакамит. Первые два минерала белые или слегка желтоватые, в виде зернистых корочек на лимоните, псиломелане. Известны из Гая (Урал), чилийских (Нантоко) и австралийских (Брокен-Хилл) месторождений. Атакамит более распространен. В виде сферических и почковидных агрегатов в ассоциации с гипсом на выделениях куприта, самородной меди, на малахите, бронтантите он обнаружен не только в зарубежных (Чили, Перу, Мексика) медных рудниках, но и в ряде месторождений СССР — Казахстана, Рудного Алтая, Средней Азии (Чухров, 1950 и др.). Атакамит

характерен для средних стадий развития зоны окисления, формирующейся в условиях аридного климата.

2. Группа медных хлоридов, содержащих гидроксильную и молекулярную воду, — антонинит и кальюметит. Оба минерала редкие, описанные в зоне окисления медных месторождений штата Мичиган (США). Антониит — лиловый, а кальюметит — лазурный. Оба ассоциируются с малахитом, самородной медью, атакамитом и куприто м.

3. Группа водных хлоридов с добавочными анионами (SO_4 и NO_3) — кнонелит, буттгенбахит и арцрунит. Все игольчатые, ярко-синие в виде волокнистых агрегатов на куприте, малахите, брошантите. Особенно характерны для ряда медных месторождений Катанги в Заире (Ликази).

Соединения Ag — хлориды, йодиды и бромиды. Хлориды и бромиды Ag образуют один ряд минералов кубической сингонии со структурой типа NaCl. Йодиды Ag имеют алмазную решетку (тип сфалерита-вюрцита). Среди них йодаргирит (гексагональный), майерсит и купройодаргирит (кубические). Характерны для зон гипергенеза полиметаллических месторождений с серебряной минерализацией.

Хлораргирит (кераргирит), бромаргирит и промежуточный член в этом ряду эмболит (табл. 19) в ассоциации с целым рядом гипергенных минералов (малахит, церуссит, англезит, ярозит, псиломелан, гидроокислы Fe, деклаузит, ванадинит и др.) известны в виде восковидных корочек, пленок и псевдоморфоз по серебряным минералам. Характерна почти бесцветная окраска, желтеющая или буреющая на свету. Блеск смоляной. Эти минералы указываются в месторождениях Казахстана, Средней Азии, Чили, Австралии (Брокен-Хилл), Мексики.

Йодиды распространены в меньшей степени. Йодаргирит описан в месторождении Майкаин (Чухров, 1950), где выделяется среди ярозита с самородным золотом и серой, а также на лимоните, т. е. может образовываться на разных стадиях развития зоны окисления. Майерсит и купройодаргирит — медьсодержащие йодиды Ag очень редки. Они отмечаются в Чукикамата (Чили) и Брокен-Хилл (Австралия). Оба желтые (особенно яркий майерсит) с алмазным блеском.

Среди **соединений Hg** отметим каломель — хлорид белого цвета, найденный в киноварных месторождениях (Никитовка, Кубадру на Алтае, Келянское в Прибайкалье). Иногда отличается на эглестоните — оранжевом оксихлориде, который обычно ассоциируется с ярко-желтым землистым терлингуаитом, бурым пластинчатым пинчитом, самородной Hg, кварцем и кальцитом. Образуются в условиях аридного климата (месторождения Чукотки, Киргизии, Техаса). Содержащие азот и добавочные анионы (SO_4, CO_3, MoO_4) мозезит и клейнит принадлежат к числу очень редких минералов (Терлингуа в США, Чукотка). Оба канареечно-желтые.

Соединения Ca и Al (фториды), хотя и не концентрируют рудогенные элементы, служат показателем глубокой проработанности зоны гипергенеза и роли фтора в этом процессе. Источником фтора в поверхностных растворах служат флюорит, топаз и мусковит. Образование алюмокальциевых фторидов, видимо, происходит из кислых сульфатных вод, так как наблюдалось замещение кридитом и геарксутитом сидерита (Ермилова, 1964).

Гипергенный флюорит (в виде белых кристаллических корочек) описан из Кызыл-Эспе, Караобы, Кургашинкана. Минерал редок. Отлагается на ярозите, кварце, бедантите. Кридит и геарксутит в виде желваков и глинистых белых агрегатов в тектонических трещинах, в виде корочек на пирите, кварце, сидерите, иногда вместе с галлуазитом. Известны не только в казахстанских рудных месторождениях (Караоба, Акчатау и др.), но и в зарубежных (штаты Калифорния и Колорадо в США).

Чухровит, впервые найденный в месторождении Караоба (Ермилова, 1964), принадлежит к очень редким редкоземельным кальций-алюминиевым фторидам. Характерны кубические белые кристаллы. Отлагается в полостях кварца в ассоциации с геарксутитом, кридитом, англезитом. Источником редких земель в чухровите (до 18%) считается флюорит. В зоне окисления одного из сибирских месторождений в ассоциации с геарксутитом и чухровитом обнаружен ярославит в виде белых сферических агрегатов. В качестве источника F вновь указывается флюорит. Последний из минералов в табл. 19 — водный хлорид Fe гидромолизит, который отмечается в смеси с гипсом и галитом в составе оранжево-красной корки на магнетите железорудного месторождения Эльбы.

СУЛЬФИДЫ И ИХ АНАЛОГИ

Среди многочисленных природных сульфидов и их аналогов (арсенидов, сульфоарсенидов, селенидов, теллуридов и др.) представители зоны гипергенеза рудных месторождений насчитывают всего лишь около трех десятков минеральных видов (табл. 20). Эта цифра весьма условна и может легко быть изменена в ту или иную сторону.

Одна из причин трудностей в учете гипергенных сульфидов и аналогичных им соединений — отсутствие надежных данных о их генезисе, особенно в случаях открытия новых минералов с помощью электронного зонда, когда на первое место ставятся в основном их физические константы, а условия образования, как правило, остаются неясными. Число же таких открытий за последнее время немалое.

Хорошо известно, что для генетической характеристики минерала недостаточно наблюдение его в аншлифе — нужен большой объем полевых и камеральных исследований. Положение усугуб-

Таблица 20

Сульфиды и их аналоги

Cu	Zn, Pb, Cd, Ag	Fe, Ni, Co	Mo, Hg
Ковеллин CuS	Сфалерит ZnS	Пирит (куб.) FeS_2	Иордизит MoS_2
Халькозин (ромб.) Cu_2S	Вольтцит Zn_5S_4O или Zn_6AsS_6	Мельниковит FeS_2	Трисульфид Mo—MoS_3
Дигенит (куб.) $Cu_{1,8}S$	Гринокит (гекс.) CdS	Марказит (ромб.) FeS_2	Дрисдаллит $MoSe_2$
Джарлеид (куб.) $Cu_{1,96}S$	Хоулиит (куб.) CdS	Бравоит (куб.) (Fe, Co, Ni) S_2	Киноварь (гекс.) HgS
Борнит Cu_5FeS_4	Галенит PbS		
Идаит Cu_3FeS_4	Акантит (мон.) Ag_2S	Грейгит Fe_3S_4	Метациннабарит (куб.) HgS
Халькопирит $CuFeS_2$	Штромейерит $Ag_{1-x}CuS$	Миллерит NiS	
Кокинерит (сульфид Cu и Ag)	Аргиродит Ag_8GeS_6	Виоларит Ni_2FeS_4	
Риккардит Cu_3Te_2	Канфильдит Ag_8SnS_6	Гаухекорнит $Ni_9Bi_2S_8$ (?)	
	Полибазит $(Ag,Cu)_{16}\ Sb_2S_{11}$		
	Джезгазганит (сульфид Pb и Re)		

ляется еще тем, что гипергенные сульфиды на рудных месторождениях являются преимущественно образованиями подзоны вторичного обогащения, т. е. цементационными, а вопрос с подзоной цементации в теории гипергенного минералообразования, к сожалению, пока решается не вполне однозначно. Поэтому во многих случаях бывает затруднительно определить, является ли описанный сульфид гидротермальным, метаморфогенным или цементационным. Указание на его вторичность не улучшает положения. Отсюда и вытекают главные осложнения с учетом сульфидов собственно из зоны гипергенеза рудных месторождений и, несмотря на достаточную тщательность в изучении имеющихся материалов, подготовленная опись минералов этого класса, несомненно, остается неполной.

Учтенные минералы (главным образом сульфиды) разделены на четыре группы в зависимости от типа первичной минерализации месторождений: 1) медная, 2) свинцово-цинковая, с Cd и Ag, 3) железо-кобальт-никелевая и 4) с прочими элементами.

В зоне гипергенеза медных месторождений в виде цементационных, т. е. образованных в подзоне вторичного обогащения, наиболее обычны ковеллин, халькозин, дигенит и борнит. Ковеллин в виде сине-черных сажистых скоплений и каемок развивается по халькопириту, борниту, халькозину, сфалериту, галениту и пириту. В Блявинском месторождении отмечаются случаи отложения ковеллина из вод зоны окисления (граница горизонта сыпучки и руд подзоны вторичного обогащения), цементирующего прочие сульфиды. В аналогичных условиях образуются халькозин и реже (Блява) дигенит, которые в последующем замещаются малахитом, азуритом, купритом, самородной медью. Цементационный боронит, развивающийся по халькопириту, пириту, сфалериту в виде отдельных зон и наемок, известен в ряде медных месторождений (Кафанское в Армении, Успенское в Казахстане, уральские колчеданные месторождения). Идаит отмечается как образующийся по халькопириту и ковеллину. Джарлеит указывается в ассоциации с борнитом как «вторичный» (возможно, цементационный) в некоторых рудниках Мексики и Перу. Халькопирит лишь в единичных случаях отмечается как минерал подзоны вторичного обогащения. Так же относительно условны, как гипергенные, сложный сульфид Cu и Ag — кокинерит (Мексика) и пурпурный теллурид Cu — риккардит, известный из золоторудных месторождений США и Японии, где он замещает теллуриды золота и самородный теллур.

В зоне окисления **свинцово-цинковых** месторождений, прежде всего, известны сульфиды Cd — гринокит и хоулиит в виде желтых налетов на сфалерите и смитсоните. Хоулиит в виде третьей находки в мире был обнаружен в зоне окисления месторождения Алтын-Топкан в Узбекистане (Еникеев, 1973). Гринокит чаще аморфный (ксантохроит). Галенит и сфалерит обычно как гипергенные больше свойственны осадочному процессу минералообразования. На рудных месторождениях иногда они обнаруживаются в ассоциации с церусситом и смитсонитом (колломорфные корочки на карбонатах), в первичной руде (например в Ачисае — это прожилки в пирите), а также в условиях техногенной зоны окисления — в виде порошковатых налетов на железных предметах, на деревянной крепи. Из зоны окисления Бело-Осиповского ртутного месторождения в Кузнецком Алатау описан ртутьсодержащий (Hg до 19%) безжелезистый сфалерит. Другой цинковый сульфид (оксисульфид или сульфоарсенид) — вольтцит, кирпично-красный с переменным содержанием кислорода (до 10%) и As (до 11%) известен в Садоне (Северная Осетия) и Яхимове (ЧССР).

В этом же типе месторождений иногда обнаруживаются гипергенные сульфиды и сульфосоли Ag — более обычны акантит и штромейерит и очень редкие — полибазит, аргиродит и конфильдит. Акантит описан из Яхимова (ЧССР), Фрайберга (ГДР), месторождений Алтая и Урала (Благодатское). Ему свойственны примазки по самородному Ag, псевдоморфозы по пруститу и пираргириту, пластинки и землистые образования (серебряная чернь). Штромейерит отмечается в подзоне цементации Карабаша (Урал) и Змеиногорского (Рудный Алтай) месторождений. Образуется по серебросодержащим блеклым рудам. Условно в табл. 20 включен джезгазганит — неясный по сос-

таву сульфид Pb и Re. Это рентгеноаморфные колломорфные агрегаты в халькозин-борнитовых рудах. Возможно, цементационный.

В месторождениях с широко распространенными в составе руд **пиритом и пирротином** (в первую очередь это колчеданные месторождения), а также **с сульфидами Co и Ni** в таких, как Норильские, Монче-Тундра, Сёдбери (Канада), Камбалда (Австралия) и других обнаруживаются в виде образований зоны вторичного обогащения целый ряд гипергенных сульфидов. Это марказит (нередко по пирротину), пирит (иногда параморфозы по марказиту), мельниковит в виде черных сажистых масс, и сходный с ним по характеру образований — грейгит, бравоит с переменным содержанием Co и Ni, миллерит в форме волосовидных латунно-желтых агрегатов, виоларит (обычно по пентландиту) и совершенно редкий сульфид Ni и Bi — гаухекорнит, образующийся по линнеиту (рудник Фридрих, ФРГ) и содержащий Sb до 6%.

Наконец, следует назвать еще пять цементационных сульфидов, три соединения Mo — иордизит, неназванный трисульфид Mo—MoS_3 и дрисдаллит, киноварь и кубическую модификацию HgS — метациннабарит. Первые два, отмеченные в медно-молибденовых месторождениях (Чили), схожи друг с другом. Выделяются в виде сине-черных колломорфных агрегатов. Иногда пересекают прожилками хризоколлу (выделение из растворов), замещаются голубоватой охрой (ильземаннитом?). Дрисдаллит — селенид Mo — структурный аналог молибденита, недавно обнаруженный в одном из месторождений Замбии (Африка) в виде зернистых серовато-черных масс в ассоциации с уранинитом. Киноварь описана из зоны окисления полиметаллического месторождения Теректы в Южном Казахстане (Юшко, 1969), где она выделяется в промежутках между зернами смитсонита. Видимо, является переотложенной. Метациннабарит образуется по киновари (черные налеты). Известен в ряде ртутных рудников США (шт. Калифорния) и в отечественных месторождениях (например Хайдаркан и Чаувай в Средней Азии).

САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Минералы этого класса не играют существенной роли в зоне гипергенеза рудных месторождений, если учитывать их разнообразие (около десятка минеральных видов) и концентрацию в окисленных рудах. Тем не менее находки самородных элементов всегда вызывают интерес тем, что свидетельствуют о восстановительных условиях минералообразования. Нередко они указывают на роль редуцирующих бактерий в этом процессе. Главная масса минералов этого класса обнаруживается в низах зоны окисления, в горизонте вторичного обогащения руд, где обычно создается благоприятная обстановка для восстановления вещества до элементарного состояния.

Гипергенные элементы (табл. 21) представлены металлами, полуметаллами и неметаллами. Наиболее распространенными яв-

Таблица 21

Самородные элементы

Металлы	Полуметаллы	Неметаллы
Медь Cu Золото Au Серебро Ag Платина Pt Ртуть Hg Цинк Zn Свинец Pb	Селен Se Теллур Te Мышьяк As Висмут Bi	Сера S

ляются металлы изоструктурной группы медь-золото-серебро и сера.

Медь самородная в окисленной зоне месторождений обнаружена в виде кристаллов в Турьинских рудниках (Урал). Нередко встречаются псевдоморфозы меди по халькозину, куприту, антлериту, азуриту и кальциту. В Меднорудянском руднике на Урале найдена медь в лимоните, которая явно выделяется из медистых (сульфатных) растворов. Основное же место ее накопления — низы зоны окисления, места развития цементационных сульфидов. Медь обнаружена в ряде медных месторождений: Джезказган и Успенское (Казахстан), Белоусовское и Зыряновское (Алтай), Бисби в штате Аризона и Тинтик в штате Юта (США). Серебро в виде тонких пластинок, чешуек, зерен, колломорфных и дендритовидных агрегатов описано из зоны окисления серебряных, свинцово-цинковых и колчеданных месторождений: Турья (Урал), Джезказган (Казахстан), Потош (Боливия), рудники Чили и Мексики. Характерны псевдоморфозы по галогенидам серебра. Золото в форме микрозолотин и пленок образуется за счет окисления гипогенных теллуридов и селенидов золота, в результате растворения водами, содержащими Cl, Br, сульфат Fe^{+3}, первичного золота, перехода его в коллоидный раствор и переотложения в массе лимонита или ярозита. Гипергенное золото, как правило, имеет меньше примесей, т. е. является более высокопробным. Платина в зоне гипергенеза проблематична. Ртуть — обычный продукт разложения киновари, известна в Никитовском (Украина) и Хайдарканском (Узбекистан) ртутном месторождениях. Редчайшие находки цинка и свинца относятся к свинцовым и цинковым, серебряным и медным рудникам Канады и Чили.

Среди полуметаллов особенно редок висмут. Селен описан в месторождении Пакахаке (Боливия), где для него характерны серые войлокоподобные кристаллики и пучки из них. Обра-

зуется за счет окисления селенидов. Теллур в виде игольчатых оловяно-белых кристалликов с серой чертой, связанных с окислением теллуридов, известен в месторождениях Мексики и Румынии. В зоне окисления также редок мышьяк, которому свойственны колломорфные белые агрегаты, темнеющие на воздухе. Сера обнаруживается в составе окисленных руд в горизонте сыпучек и вторичных сульфидов в колчеданных месторождениях. Образуется в результате окисления сульфидов, нередко при участии сульфоредуцирующих бактерий. Характерны налеты, пленки, полосчатые и почковидные агрегаты, кристаллические корки. Обычно принадлежит к ромбической α-форме.

В 1976 г. были обнаружены новые минералы

Шаллантит $Fe_{14}^{+3}[SO_4]_{16}\ O_3\ n\ H_2O$

Накауриит $(Mn, Ni, Co)_8\ [SO_4]_4\ CO_3\ (OH)_6\ 48H_2O$

Каррбойдит $Ni_7Al_{4,5}\ [SO_4, CO_3]_{2,8}\ (OH)_{22}\ 3,7H_2O$

Сенегалит $Al_2\ [PO_4]\ (OH)_3 \cdot H_2O$

Каньокит $Fe\ [ASO_4] \cdot 3,5H_2O$

Цеманит $(Zn, Fe)_2\ [TeO_3]_3\ Na_x\ H_{2-x}\ y^{H_2O}$

Фероксигит $\delta'\ FeO \cdot OH$

Янгунит $Mn_{1,2}^{+2}\ Mn_{4,8}^{+4}\ O_8\ (OH)_{16}$

Бахианит $Al_5Sb_3^{+5}\ O_{14}\ (O, OH)_2$

Глава 2
Факторы формирования зоны гипергенеза

ОСОБЕННОСТИ ПЕРВИЧНЫХ РУД

Минеральный состав руды. Главнейший фактор, определяющий характер развития и облик зоны гипергенеза, — минеральный состав первичных руд месторождения, принадлежность его к определенному металлогеническому типу. В первую очередь это относится к рудным минералам. Первичные рудные минералы своим присутствием непосредственно определяют минеральный состав, вид и характер окисленных руд. Именно с ними в значительной мере связаны общие и частные особенности формирования зоны гипергенеза, стадийность процесса окисления руд, закономерности пространственного распределения (вертикальная и горизонтальная зональность) гипергенных образований.

Остановимся на некоторых вопросах прямой связи гипергенной минералогии и гипергенных процессов с минеральным составом первичных руд, и в первую очередь с их рудной частью. Чем разнообразнее минеральный состав руд, тем сложнее протекают процессы их окисления, тем труднее расшифровка этих процессов. Окисление полиминеральных руд создает сложные по составу и степени агрессивности воды зоны гипергенеза. Контактирование минералов друг с другом в различных комбинациях существенно влияет на величины их электродных потенциалов, а следовательно, непосредственно определяет возможность окисления каждого минерала в данных условиях и создает различные по степени окисляемости минеральные ассоциации. Когда, например, пирротин является единственным рудным минералом месторождения, он значительно устойчивее в процессе окисления, чем в случае присутствия вместе с ним других сульфидов, в частности

халькопирита или кубанита (Яхонтова, Грудев, 1974). Во втором варианте кроме легкости окисления пирротина увеличится число гипергенных новообразований и их ассоциаций, усилится роль чрезвычайно активного в обменных реакциях сульфата меди, понизится pH вод и др. Особое внимание заслуживает присутствие в составе руд пирита, марказита и пирротина, образующих в процессе окисления серную кислоту. Развитие зоны окисления подобных руд может сопровождаться процессом кислотного выщелачивания, приводящего к образованию в профиле зоны гипергенеза горизонтов сыпучек (баритовых, гипсовых и кварцевых) с полным или частичным выщелачиванием рудных минералов.

Высокая железистость первичных руд, содержание в их составе железистых окислов (магнетита, гематита), сульфидов (пирита, пирротина, халькопирита и др.), арсенидов (лёллингита, саффлорита) и сульфоарсенидов (арсенопирита и др.) создают условия для образования в зоне гипергенеза горизонта лимонита как обычного (гидроокисножелезистого), так и арсенатного (скородитового или арсениосидеритового), т. е. железной шляпы.

Окраска минералов зоны гипергенеза полностью определяется особенностями минерального состава первичных руд месторождения. Так, зеленые и синие зоны гипергенных минералов чаще свидетельствуют о медных первичных рудах, желтые — о висмутовых, сурьмяных, свинцовых, молибден-вольфрамовых (шеелитовых) или даже ртутных, розовые — о кобальтовых, зеленовато-розовые указывают на никель-кобальтовые, бурые или охряные — на железистые, а черные — на марганцевые, вольфрамовые (вольфрамитовые) или кобальтовые первичные руды.

Особенности минерального состава первичных руд в ряде случаев позволяют предполагать относительную глубину развития окислительных процессов на месторождении, особенно на отдельных его участках, сложенных различными типами минеральных ассоциаций. Подобный случай рассмотрен в гл. 5 при описании зоны окисления месторождения Хову-Аксы. На южном участке этого месторождения сконцентрированы шмальтин-саффлоритовые, а на северном — менее стойкие в ходе окисления шмальтин-никелин-раммельсбергитовые руды. В связи с этим окислительные процессы на северном участке рудного поля развиты результативнее и значительно глубже.

Большое значение в развитии зоны гипергенеза имеет также характер первичных ж и л ь н ы х м и н е р а л о в. В первую очередь следует отметить роль карбонатов — кальцита, доломита, анкерита или магнезита. Известно, что карбонаты являются весьма реактивной средой, участвующей прежде всего в обменных реакциях вод зоны окисления (типа сульфат→карбонат). С другой стороны они гасят (нейтрализуют) кислые продукты зоны гипергенеза и регулируют pH вод на нейтрально-щелочном уровне. Помимо того что карбонаты становятся своеобразным коллектором рудного вещества в зоне окисления, их присутствие сказывается также на

минералогии окисленных руд и на строении зоны гипергенеза. Например, в присутствии карбонатного жильного материала в окисленных рудах месторождения даже при наличии в руде пирита или пирротина не приходится ожидать горизонтов или участков кислотного выщелачивания (сыпучек), а в минеральном составе окисленных руд следует полагать развитие переотложенного, а не реликтового кварца, гипергенных карбонатов, многих арсенатов, фосфатов, силикатов, т. е. минералов, устойчивых в нейтрально-щелочных условиях, а также гипса и гипергенного барита. Миграция элементов в подобных месторождениях должна осуществляться преимущественно в форме карбонатных или силикатных комплексов.

Особенности конституции рудных минералов. В степень устойчивости первичных минералов в зоне гипергенеза, несомненно, заложены некоторые черты их конституции, в понятие которой входит тип связи, размеры и валентность катионов и анионов, координационные числа, степень восстановленности или окисленности анионов и катионов, изоморфные примеси, характер дефектов и тип проводимости. В связи с тем что главная масса первичных рудных минералов принадлежит к классу сульфидов и их аналогов, такие особенности их строения, как ковалентные связи, малые координационные числа катионов (2, 3, 4 и 6), размер и тип анионов (в основном S, As, Sb), являясь для них близкими или общими, пока могут быть исключены из рассмотрения. Но даже при этом вопрос о связи реального строения минералов с процессом их окисления по-прежнему остается очень сложным — слишком разнообразны условия и факторы этого процесса в природе.

Попытка построить ряды возрастания (убывания) стойкости рудных минералов в зоне окисления практически оказалась невозможной уже при рассмотрении некоторых примеров. Так, в одних и тех же условиях сульфатной среды (pH ~ 6) сульфиды образуют ряд уменьшения устойчивости: пирротин — халькопирит — кубанит, который в случае взаимных контактов этих же минералов превращается в ряд: халькопирит — кубанит — пирротин (Яхонтова, Грудев, 1974). Второй пример касается окисления шмальтина, контактирующего с пиритом, когда арсенид становится почти столь же устойчив, что и сульфид. Неконтактирующий с пиритом шмальтин по легкости окисления не приходится сравнивать с пиритом (Яхонтова и др., 1965). В условиях среды, когда окислительное воздействие оказывает бактериальная культура *Thiobacillus ferrooxidans*, пирит по стойкости уступает свое место молибдениту, а пирит с дырочной проводимостью оказывается даже менее устойчив, чем халькопирит и кубанит.

Приведенные примеры в общем вполне объяснимы, и если они свидетельствуют о невозможности ранжировать все минералы по степени стойкости в процессах развития зоны гипергенеза, то они не снимают сам вопрос о несомненной зависимости характера их окисления от деталей конституции.

Остановимся на отдельных примерах из класса сульфидов, которые покажут существует ли указанная зависимость и как она проявляется.

1. В современной литературе при рассмотрении устойчивости сульфидов принято пользоваться так называемым рядом Шюрмана — рядом убывания сродства халькофильных элементов к сере: Hg, Ag, Cu, Bi, Pb, Zn, Ni, Co, Fe. Считается, что чем правее элемент, тем он обладает меньшим сродством к сере и что, видимо, соответствующий сульфид будет относительно менее стоек. Конечно, когда рассматривается система металл — сера, ряд сродства элементов к сере должен играть определенную роль. В обстановке зоны гипергенеза рудогенный металл сталкивается с большой группой окисляющих факторов, и на его отношение к сере накладываются иные и весьма разнообразные связи.

В самом деле, если сравнить друг с другом наиболее характерные сульфиды Fe (пирит, марказит, пирротин, арсенопирит и лёллингит), то их устойчивость в процессах окисления несравнима, хотя в их состав в качестве главного катиона входит Fe, обладающее наиболее низким сродством к сере. Аналогичным примером может служить ряд многочисленных и разнообразных по устойчивости сульфидов меди. Таким образом, положение катиона первичного минерала (сульфида) в ряду сродства к сере не может служить критерием устойчивости этого минерала в зоне гипергенеза. Ряд Шюрмана как критерий стойкости может быть использован лишь для минералов, образованных в участках зоны гипергенеза с активным сероводородом и приниженной ролью окислителей, где протекают реакции взаимодействия H_2S с сульфатами металлов и обменные реакции типа сульфид — сульфат.

2. Для устойчивости сульфидов в окислительных условиях большое значение имеет отсутствие в их составе недоокисленных катионов: Cu^{+1}, Fe^{+2}, Ni^{+2} и др. Сравнительно небольшие потенциалы окисления элементов в низшей валентности способствуют окислению и разрушению минералов, содержащих такой элемент даже в качестве примеси. Примерами могут служить пирротин с Fe^{+2}, никелин особенно с примесью Co^{+2}, шмальтин с Ni^{+2}, ковеллин, борнит и халькозин с Cu^{+1} и др. Изоморфные примеси низкозарядных элементов становятся причиной более легкого окисления пирита, арсенопирита, кобальтина, лёллингита и прочих сравнительно устойчивых рудных минералов.

3. Фактический материал свидетельствует о несомненном значении в определении устойчивости первичных минералов в процессах окисления степени восстановленности (окисленности) аниона. Если расположить серу (мышьяк), обозначенную А, в порядке возрастания ее заряда в соответствующем анионе, то получим ряд A^{-1} — $[S_2]^{-2}$ и $[As_4]^{-4}$; $A^{-1,5}$ — $[AsS]^{-3}$; A^{-2} — $[S]^{-2}$ и $[As_2]^{-4}$; A^{-3} — $[As]^{-3}$.

Ему отвечает ряд наиболее распространенных минералов: пирит, скуттерудит — кобальтин, арсенопирит — халькопирит, миллерит, пентландит, галенит, сфалерит, халькозин, раммельсбергит — никелин. Здесь слева направо по мере увеличения степени восстановленности аниона происходит несомненное уменьшение устойчивости в природном окислительном процессе.

Приведенный ряд степени стойкости сульфидов, учитывающий заряд аниона, в общем удовлетворительно совпадает с аналогичным рядом, в котором минералы ранжируются по величине электродного потенциала (ЭП), измеренного в натрий-сульфатном электролите при pH 6—7, имитирующем воды зоны окисления (табл. 22). Чем меньше ЭП сульфида (арсенида, сульфоарсенида), тем он легче окисляется. Видно, что среди минералов одной и той же анионной группы сульфиды по сравнению с сульфоарсенидами и арсенидами являются более устойчивыми соединениями.

Таблица 22

Величины электродного потенциала минералов в натрий-сульфатном электролите с pH 6—7 (Яхонтова, Грудев, 1974)

Минерал	ЭП, В	Минерал	ЭП, В
Пирит	0,50	Пирротин моноклинный	0,25
Кобальтин	0,45	Талнахит	0,25
Пирротин гексагональный	0,40	Лёллингит	0,20
Халькопирит	0,35	Борнит	0,20
Арсенопирит	0,30	Халькозин	0,18
Герсдорфит	0,30	Шмальтин	0,10
Саффлорит	0,30	Раммельсбергит	0,10
Кубанит	0,30	Никелин	0,07
Молибденит	0,25		

4. **Величины ЭП рудных минералов** могут в одних и тех же условиях среды быть критерием степени их окисляемости. ЭП как скачок потенциала на границе минерал — электролит, с одной стороны, является функцией состояния среды, а с другой, — самого минерала, и в первую очередь его электрохимического потенциала или уровня Ферми (уровня энергии свободных электронов или дырок). Таким образом, величина ЭП содержит в своей сущности важнейшую энергетическую характеристику электронной конституции рудного минерала. От положения уровня Ферми в запрещенной зоне у электронного минерала — полупроводника или в валентной зоне дырочного зависит возможность выхода электронов в процессе окисления минералов. Если измерение ЭП рудных минералов проводить в одних и тех же условиях среды, то величины ЭП, сопоставимые в этом случае друг с другом, могут стать критерием окисляемости минералов в данных условиях. Ряд минералов, показанный в табл. 22, может быть использован для толкования процесса их окисления в натрийсульфатной среде с pH около 6—7. При этом рассматриваемые минералы не должны контактировать друг с другом.

5. Необходимо рассмотреть влияние типа проводимости первичного минерала на степень его устойчивости в зоне гипергенеза. Известно, что в зависимости от характера точечных дефектов, т. е. изоморфных примесей, примесей внедрения и вакансий, рудные минералы могут иметь дырочные или электронные центры, с чем в первую очередь связан тип их дырочной (+) или электронной (−) проводимости. При этом один и тот же минеральный вид иногда может иметь разный тип проводимости, что характеризует отдельные его генерации, отдельные зерна или кристаллы, зоны кристаллов или зерен. Примером может служить пирит. Другие минералы имеют только электронную (халькопирит, молибденит) или только дырочную (пирротин, марказит) проводимость. Нет сомнения в том, что тип проводимости, тесно связанный с конституцией рудного минерала и прежде всего с наличием катионных или анионных вакансий и изоморфных замещений, сказывается на характере его окисления. Особенно если понимать процесс окисления как нарушение электронного равновесия в минерале через вывод электронов во внешнюю среду. С выходом электронов происходит в первую очередь изменение валентности катиона и выпадение его из кристаллической решетки. Первичные минералы, имеющие катионные вакансии (пирротин, хальковин и др.), т. е. обладающие дырочной проводимостью, в равных условиях должны окисляться интенсивнее.

К сожалению, авторы пока не располагают количественными данными относительно роли в развитии процессов окисления сульфидов таких характеристик их электронного строения, как ширина запрещенной зоны и положение уровня Ферми. В этом направлении предстоит большая работа на минералах с известными деталями ионной и электронной конституции. Необходимость таких исследований очевидна. Уже упомянутые эксперименты по бактериальному окислению пирита различной проводимости (Яхонтова и др., 1974) своими результатами свидетельствуют о большой роли типа точечных дефектов в минерале при его окислении. Пирит с дырочной проводимостью в условиях опытов окислялся не только интенсивнее, но и более длительно, чем электронный пирит.

Текстурно-структурные особенности руд. Для протекания процессов гипергенного изменения первичных руд решающее значение имеет также текстурно-структурная характеристика последних — степень структурной однородности минерального индивида (кристалла, зерна), степень однородности всей массы данного рудного или нерудного минерала, наличие или отсутствие первичной (блоки, перерывы роста, двойники, срастания политипов и др.) или вторичной (дислокации, трещины) неоднородности, а также анизотропных или зональных зерен или кристаллов, характер пористости рудной массы, присутствие так называемых «запечатанных» в жильном веществе кристаллов рудного минерала, массивный или вкрапленный тип руды.

Обобщения по рассматриваемому вопросу практически отсутствуют, но с общим характером его освещения, хотя и не во всей полноте, можно познакомиться в работах С. С. Смирнова (1936) и Ф. В. Чухрова (1950).

Прежде всего следует отметить, что первичная текстурно-структурная характеристика руд нередко наследуется в процессе их окисления и среди текстур окисленных руд в настоящее время выделяется тип унаследованных (Юшко, 1973), относящихся к группе текстур метасоматического замещения. Это такие текстуры, как зональная, слоистая, брекчиевая, каемчатая, корковая, сетчатая, в которых гипергенный процесс реализуется по-разному в различных зонах первичного минерального зерна или кристалла, а также по различным по устойчивости минералам, которые в первичном рудном агрегате составляли отдельные зоны, слои, тонкие (сетчатые) прожилки, корки или каемки. Примером могут быть окисленные зерна пирита, имевшие халькопиритовые оторочки. Лимонит, который замещает оба сульфида, в этом случае может иметь каемчатую или зональную текстуру метасоматического замещения.

Такое явление зоны гипергенеза, как образование сажистых руд, очевидно, полностью связано с текстурно-структурной характеристикой первичной руды, с окислением зональных минеральных агрегатов, свойственных, к примеру, шмальтин-никелин-раммельсбергитовым рудам. В этом случае, благодаря большой площади взаимных контактов трех арсенидов, интенсивная межкристаллитная коррозия реализуется образованием вдоль контактов непроводящих арсенолит-аннабергитовых «чехлов», изолирующих мельчайшие сажистые частицы арсенидов и тормозящих дальнейший процесс их окисления.

Совершенно своеобразно развивается процесс окисления, когда рудный минерал представлен зернами или кристаллами, «запечатанными» (термин Ф. В. Чухрова) в нерудном материале (в кварце, карбонате), т. е. изолированными друг от друга. Подобный тип руды характеризуется или ощутимо замедленным окислением, или образованием гипергенных продуктов в виде псевдоморфоз замещения. Более того, нередки случаи, когда гипергенные минералы в составе псевдоморфоз будут отражать стадии в формировании зоны гипергенеза, слабо фиксирующиеся при окислении массивных рудных агрегатов.

В качестве примеров, иллюстрирующих описанные зависимости, можно привести следующие.

1. Ф. В. Чухров (1950), рассматривая процесс окисления молибденита в месторождениях Центрального Казахстана (Южный Коунрад, Майтас, Акчатау и др.), отмечает замедленное выщелачивание этого сульфида в случае, когда его отдельные выделения изолированы кварцем, затрудняющим приток гипергенных растворов.

2. Изолированные карбонатом кристаллы шмальтина (скуттерудита) в зоне окисления Ховуаксинского кобальт-никелевого

месторождения не только окисляются медленнее, перерождаясь в псевдоморфный ховахсит и далее в смольяниновит, но и значительно дольше сохраняются в смольяниновитизированной форме («структурная» охра), концентрирующей Ni и Co. Аналогичные по составу, но массивные руды на стадии глубокого окисления переходят через ховахсит в «неструктурные» охры арсениосидеритовой природы, обедненные кобальтом и никелем (Яхонтова, 1972).

Следующий вопрос касается значения текстуры первичной руды для начала окислительного процесса, когда последний оценивается с позиции электрохимического фактора. Так, в случае вкрапленных руд, в которых зерна рудных минералов разобщены друг от друга, окислительный процесс развивается с накоплением продуктов деструкции низкопотенциальных минералов. В случае массивных руд он начинает реализоваться на минералах, которые играют роль анода.

Механизм окисления минералов осуществляется прежде всего в порах и на уровне микротрещин, куда проникают окисляющие растворы и микроорганизмы. Передвижение вод, их экстрагирующее воздействие на компоненты минерала, перенос веществ полностью контролируются характером пористости руд, т. е. связаны с их микротекстурной характеристикой. И хотя известно, что землисто-порошковатые текстуры гипергенных образований преимущественно отвечают изотропно пористым окисляющимся телам (гели, коллоидные системы), а наиболее обычный вид окисляющегося рудного материала представляет собой анизотропное тело с нерегулярным распределением пор, пока имеется очень мало данных, которые могли бы проиллюстрировать отмеченную зависимость.

РАСТВОРЫ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

Состав природных вод. Химический состав вод, циркулирующих в зоне гипергенеза, относится к числу факторов, определяющих направление и интенсивность развития процессов окисления от их зарождения и на всем их протяжении. Это обусловлено тем, что подавляющая часть процессов окисления совершается при непосредственном участии водной фазы, а к числу решающих условий их протекания относятся pH, окислительно-восстановительный потенциал и химический состав водной среды.

Необходимо отметить, что химический состав вод зоны окисления находится во взаимной связи с гипергенными процессами. Они не только обусловливаются гидрохимией среды, но и, в свою очередь, сильнейшим образом ее преобразуют, поскольку скорость изменения химического состава природных вод в зоне окисления, видимо, является наивысшей для литосферы.

В природе первое место по распространенности занимают карбонатные щелочноземельные воды, содержащие в резко подчиненном количестве сульфатные, хлорные и кремнекислородные анионы, а также Mg^{+2}, Na^{+1}, K^{+1}. Общая сумма растворенных в них веществ, как правило, невелика и редко превосходит сотни частей на миллион частей воды. Другой широко распространенный тип вод — хлоридно-натриевые воды, содержащие в подчиненном количестве анионы карбонатные, сульфатные, кремнекислородные, а также Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+1}. Количество растворенных веществ в них обычно более значительно. Меньшей распространенностью в земной коре обладает сульфатный тип вод, характеризуемый варьирующей ролью кальция, магния и натрия.

Общей чертой указанных типов вод является крайне малое содержание в них тяжелых металлов (за исключением Fe). Как правило, эти воды нейтральные или обладающие слабощелочной реакцией.

С точки зрения общей гидрохимии различия указанных трех типов вод весьма существенны и свидетельствуют о качественно особых типах гидрогеологических бассейнов либо о различных ступенях метаморфизации подземных вод. Однако эти различия важны именно для таких случаев, когда динамика гидрохимических процессов характеризуется большой экстенсивностью при малой интенсивности.

В зоне окисления имеет место обратное соотношение. Здесь гидрохимические изменения происходят на относительно малых, порой весьма малых площадях. Но интенсивность процессов настолько высока, что исходная природная вода любого типа неминуемо преобразуется в резко выраженный сульфатный тип (чаще всего сульфатно-кальциевый).

Решающую роль в столь радикальном изменении химизма природных вод играют растворенный в ней кислород и обработка этой водой первичных сульфидов и сульфоарсенидов. Существует и ряд других факторов, роль которых во многих случаях нельзя считать несущественной (гальваническое взаимодействие рудных минералов, функционирование микроорганизмов и пр.).

Воздух, растворенный в воде, обогащен кислородом и особенно резко углекислым газом по сравнению с воздухом атмосферы. Если в последнем на одну часть CO_2 приходится 628 частей O_2, то воздух, содержащийся в воде, уже характеризуется отношением 1 : 19. Но углекислота в начальной стадии изменения сульфидного материала большой роли не играет. Главное значение имеет кислород, количество которого в водах различных горизонтов зоны окисления переменно. В общем можно принять, что по мере того, как воды спускаются к уровню грунтовых вод, они все более лишаются свободного кислорода. Однако в связи с тем, что материал верхних горизонтов, окисляясь, перестает быть потребителем кислорода, последний получает возможность в ощутимых концентрациях проникать все глубже. При длительном стоянии грунто-

вых вод примерно на одном и том же горизонте кислородные воды получают доступ и к участкам месторождения ниже уровня грунтовых вод. В результате воды, омывающие зону гипергенеза, доставляют кислород во все пункты, в которые они могут проникнуть.

В настоящее время создана количественная теория взаимодействия подземных вод месторождений с постоянными и временными водотоками окружающей местности. Эта теория конкретизирует имеющиеся представления о причинах и характере колебаний уровня грунтовых вод месторождений в различных условиях. Соответственно возникает возможность более определенно описать водо-воздушную динамику одной из наиболее интересных частей зоны окисления, а именно части, прилегающей сверху и снизу к некоторому среднему уровню грунтовых вод.

Главным источником познания состава вод зоны окисления являются химические анализы рудничных вод. Они не могут дать точной картины, так как свободный доступ кислорода по выработкам обеспечивает некоторое дополнительное окисляющее действие, а искусственный водоотлив — разбавление. Но все же основные черты химизма вод обрисовываются вполне определенно (Чухров, 1950; Смирнов, 1951).

Первое, что обращает на себя внимание при обзоре химических анализов — специфическая сульфатность, кислотность и высокое содержание таких металлов, как Cu, Zn и Fe. Именно они и определяют своеобразие вод гипергенной зоны, затмевая роль других соединений. Но пренебрегать информацией о последних, конечно, не приходится, так как многие из них на различных этапах развития зоны гипергенеза проявляются весьма ярко, характеризуя вполне определенное сочетание физико-химических условий. В связи с этим следует напомнить о почти постоянном присутствии в водах Cl; о довольно частом обнаружении арсенатных и более редких — арсенитных ионов; о наличии кремнезема, присутствующего постоянно и не в малом количестве и дающего многочисленную серию соединений в зоне окисления. Характерно нередкое, хотя и незначительное, содержание фосфора. Углекислота — также постоянный компонент рудничных вод. Кроме Fe, Zn и Cu в них неизменно содержатся Ca, Al, Na, Mg и K. Следует также добавить, что в некоторых анализах обнаружены Sb, N, Co и др.

В карбонатной обстановке воды зоны окисления нередко нейтральны или даже слабощелочные. Большое значение в отношении регулирования кислотности вод имеет количество окисляющегося в данной стадии пирита, являющегося главным поставщиком кислых вод.

Обращаясь к результатам, полученным Э. Ходжем (1915) и исследователями, продолжившими его труды по гидрохимии гипергенеза, следует указать на постоянно высокие относительные

количества сульфат-иона, хлор-иона и бикарбонат-иона в анализах рудничных вод.

Химические элементы, как известно, могут мигрировать в природных водах в коллоидной, взвешенной и истинно растворенной формах. Первая наблюдается преимущественно при значительных скоростях фильтрации в поверхностных и карстовых водах. Коагуляция коллоидов происходит обычно при сильном увеличении минерализации вод и привносе разряжающих частиц. Многие тяжелые металлы (Ni, Cu, Al, Fe и др.) мигрируют в виде псевдоколлоидов — ионов, адсорбированных коллоидами.

Во взвешенной (механической) форме в природных (преимущественно поверхностных) водах чаще переносятся наиболее устойчивые к процессам химического выветривания элементы (Au и др.).

Истинно растворенные формы природных вод — это нейтральные молекулы, а также простые и комплексные ионы (арсенат, борат, молибдат, вольфрамат и др.). Сложность физико-химических равновесий в истинных растворах природных вод усугубляется тем, что комплексные анионы в них многозарядны. Вследствие этого каждый такой анион присутствует в виде ряда разновидностей, отвечающих последовательным ступеням процесса диссоциации. Количественное соотношение таких ступеней в растворе зависит от величины pH и является одним из факторов, регулирующих гипергенное минералообразование. Если указанные анионы играют роль лигандов при комплексообразовании в гипергенных растворах, то устойчивость соответствующих комплексных соединений может быть связана также с кислотной диссоциацией лигандов (Буду и др., 1975).

Диссоциативные и окислительно-восстановительные равновесия в растворах. Знание валового химического состава природного раствора недостаточно для уверенной интерпретации строения зоны окисления и расшифровки соответствующих процессов минералообразования. Современные данные неорганической химии и физической химии позволяют существенно приблизиться в каждом случае к пониманию механизма оформления валового состава растворов в виде тех или иных ионных форм, а также в виде различного рода комплексов. Динамические взаимодействия и взаимопереходы ионных форм и комплексов и определяют собой сложное равновесие в гипергенных растворах.

Используя эталонные физико-химические данные по неорганическим равновесиям в водных растворах, приходится учитывать, что природные растворы во многих случаях не могут считаться достигшими состояния идеального равновесия ввиду сложного характера динамики гипергенеза (сравнительно большая скорость изменения условий минералообразования и др.). Тем не менее можно полагать, что во многих случаях при рассмотрении процессов окисления минералов отклонения от идеальности не настолько

значительны, чтобы служить причиной неправильных выводов при использовании стандартных справочных данных.

Необходимо иметь в виду, что равновесия в природных растворах являются динамическими. Поэтому любая реакция до известного момента сопровождается восполнением затрат за счет других ионных форм или путем распада соответствующих комплексов. В случае, когда одна из форм нереакционноспособна (например, недиссоциированные кислоты), расходование какой-либо другой формы до ее исчезновения приводит к реализации так называемого буферного эффекта, обеспечивающего определенную стабильность свойств раствора.

При рассмотрении равновесий взаимопереходы различных ионных форм в первую очередь оказываются связанными с реакциями окисления-восстановления. Наиболее отчетливо механизм и система равновесий вырисовывается при обзоре данных для отдельных элементов, характерных для зоны гипергенеза.

Сера. Основной особенностью процессов в зоне гипергенеза является возникновение сульфатов из сульфидов. Сульфатную стадию проходит подавляющее большинство металлов, присутствующих в рудной массе месторождения.

Исследованиями последних лет (Pourbaix, 1963 и др.) установлено большое количество возможных состояний серы в твердом, жидком и газообразном виде. Отбрасывая формы, маловероятные в природных условиях, можно оперировать перечнем, сведенным в табл. 23. Необычные для природы формы добавлены в связи с использованием их термодинамических данных при расче-

Таблица 23

Возможные состояния серы в природных условиях (по M. Pourbaix, 1963)

Валентность серы	Форма состояния серы	Стандартный химический потенциал при 25°С, ккал
—2	H_2S — сероводородная кислота	—6,5
—2	HS^- — гидросульфид-ион	3,0
—2	S^{-2} — сульфид-ион	22,0
0	S — самородная сера, ромбическая	0
0	S — элементарная сера, моноклинная	0,02
+2	$H_2S_2O_3$ — тиосульфатная кислота	—129,9
+2	$S_2O_3^{-2}$ — тиосульфат-ион	—127,2
+3	$S_2O_4^{-2}$ — гидросульфит-ион	—138,0
+4	H_2SO_3 — сернистая кислота	—128,7
+4	SO_3^{-2} — сульфит-ион	—116,1
+6	H_2SO_4 — серная кислота	—177,3
+6	SO_4^{-2} — сульфат-ион	—177,3

те полей устойчивости отдельных ионов, характерных для гипергенной зоны.

Исходя из стандартных химических потенциалов, приведенных в табл. 23, и других термодинамических постоянных, некоторыми исследователями определен комплекс реакций, устанавливающих границы полей существования различных ионных форм серы. Представляющие наибольший интерес реакции выписаны в табл. 24.

Основные поля устойчивости ионных форм серы в водных растворах показаны на рис. 2. Границы полей устойчивости, находящиеся в функциональной зависимости от активностей форм серы в растворе, указаны для некоторых промежуточных значений активностей, приближающихся к обычным в природе. Тиосульфатная и в особенности гидросульфатная кислоты или соответствующие анионы в химических анализах природных вод пока отмечаются крайне редко.

На диаграмме рис. 2 показано небольшое поле твердофазной серы, отвечающее идеальным условиям появления в зоне окисления самородной серы. Границы этого поля зависят от активности всех ионных форм серы раствора в совокупности. На приведенной диаграмме они показаны для $\lg C$ (г·ат/л) = —2, что соответствует 0,32 г/л. Приведенное значение лежит в области реальных значений. Например, подземная вода одного рудоносного участка Майкаинского месторождения содержит 0,63 г/л SO_4, что соответствует 0,21 г/л элементарной серы (pH = 2,8). Для другого рудоносного участка эти же показатели равны соответственно 1,36, 0,45 и 4,3. Таким образом, в данных условиях возможно выпадение самородной серы из гипергенного сульфатного раствора в качестве промежуточного продукта окисления колчеданной сыпучки до ярозита. Действительно, в нижней части ярозитоносной зоны первого участка наблюдается повышенное количество самородной серы. Обогащенный серой горизонт имеет мощность до 9 м (Чухров, 1950).

Карбонаты. Уже отмечалось, что первое место по распространенности среди природных вод занимают карбонатные щелочноземельные воды, несмотря на указанную выше неизбежность преобразования исходной природной воды в рудном месторождении к сульфатному типу. Кроме того, в большинстве случаев рудные жилы в качестве нерудных минералов содержат карбонаты, что может привести к обогащению гипергенных растворов карбонатными ионами. Так, по данным Ф. В. Чухрова (1950), вмещающими породами Успенского месторождения в висячем и лежачем боках местами служат известняки. Рудные минералы здесь представлены борнитом, халькопиритом, блеклой рудой, халькозином и пиритом. Глубина зоны окисления составляет около 30 м. В составе рудничных вод горизонта 147 м при pH 5 фиксируется бикарбонат-ион в количестве 0,06 г/л, что в пересчете на грамм-атомы углерода равно 10^{-3} г·ат/л. Для горизонта 105 м (pH 7,7) соответ-

Таблица 24

Основные реакции ионных форм серы в гипергенных растворах (по M. Pourbaix, 1963)

Схема изменения валентности	Уравнение реакции	Уравнение, определяющее положение границы поля или равенства активности изовалентных форм серы
−2	$H_2S = HS^- + H^+$	$\lg\frac{[HS^-]}{[H_2S]} = -7{,}00 + pH$
−2	$HS^- = S^{-2} + H^+$	$\lg\frac{[S^{-2}]}{[HS^-]} = -13{,}90 + pH$
+4	$H_2SO_3 = HSO_3^- + H^+$	$\lg\frac{[HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = -1{,}97 + pH$
+4	$HSO_3^- = SO_3^{-2} + H^+$	$\lg\frac{[SO_3^{-2}]}{[HSO_3^-]} = -7{,}26 + pH$
+6	$HSO_4^- = SO_4^{-2} + H^+$	$\lg\frac{[SO_4^{-2}]}{[HSO_4^-]} = -1{,}91 + pH$
−2 → +4	$S^{-2} + 3H_2O = SO_3^{-2} + 6H^+ + 6e^-$	$Eh = 0{,}231 - 0{,}0591pH + 0{,}0098\lg\frac{[SO_3^{-2}]}{[S^{-2}]}$
−2 → +6	$HS^- + 4H_2O = SO_4^{-2} + 9H^+ + 8e^-$	$Eh = 0{,}252 - 0{,}0665pH + 0{,}0074\lg\frac{[SO_4^{-2}]}{[HS^-]}$
+2 → +4	$S_2O_3^{-2} + 3H_2O = 2HSO_3^- + 4H^+ + 4e^-$	$Eh = 0{,}491 - 0{,}0591pH + 0{,}0148\lg\frac{[HSO_3]^{-2}}{[S_2O_3^{-2}]}$
+2 → +4	$S_2O_3^{-2} + 3H_2O = 2SO_3^{-2} + 6H^+ + 4e^-$	$Eh = 0{,}705 - 0{,}0887pH + 0{,}0148\lg\frac{[SO_3]^{-2}}{[S_2O_3^{-2}]}$
+3 → +4	$HS_2O_4^- + 2H_2O = 2H_2SO_3 + H^+ + 2e^-$	$Eh = -0{,}056 - 0{,}0295pH + 0{,}0295\lg\frac{[H_2SO_3]^2}{[HS_2O_4^-]}$
+3 → +4	$S_2O_4^{-2} + 2H_2O = 2SO_3^{-2} + 4H^+ + 2e^-$	$Eh = 0{,}416 - 0{,}1182pH + 0{,}0295\lg\frac{[SO_3]^{-2}}{[S_2O_4^{-2}]}$
+4 → +5	$2HSO_3^- = S_2O_6^{-2} + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 0{,}455 - 0{,}0591pH + 0{,}0295\lg\frac{[S_2O_6^{-2}]}{[HSO_3^{-2}]}$

ствующие показатели равны 0,17 г/л и $3 \cdot 10^{-3}$ г·ат/л. В зоне окисления данного месторождения распространены азурит, малахит и кальцит.

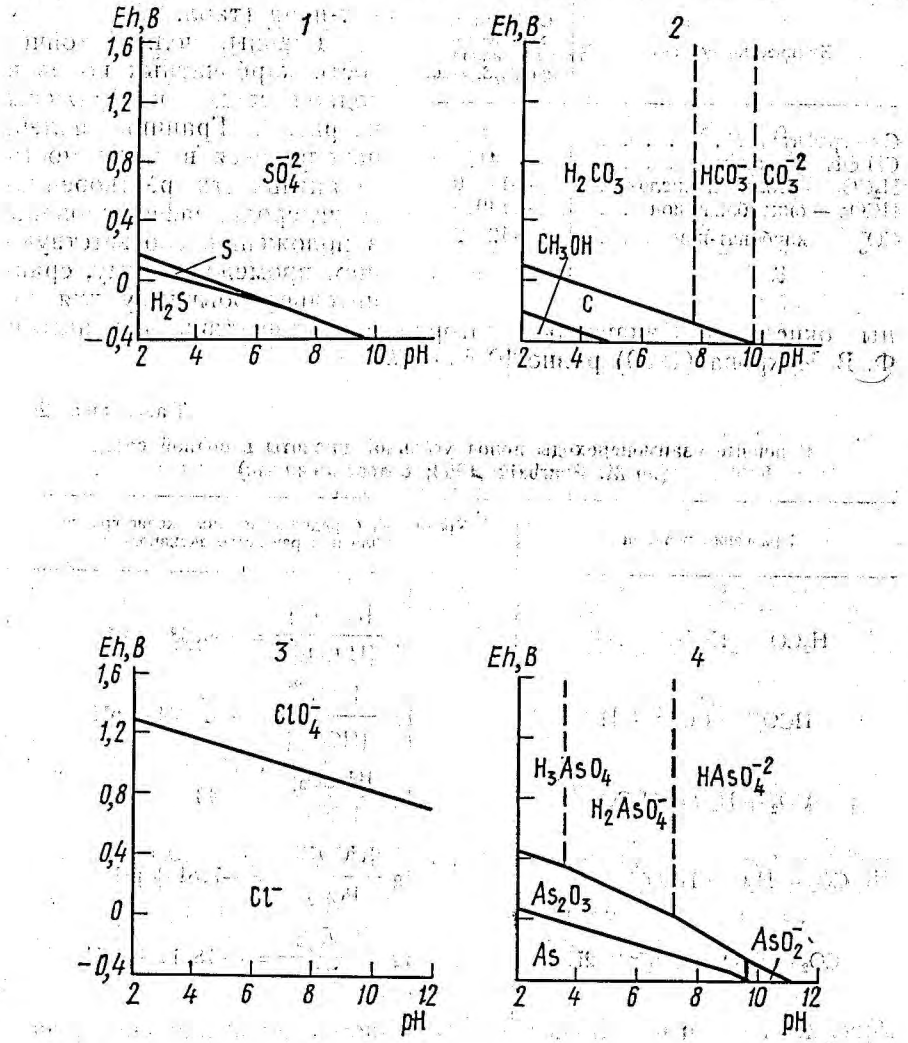


Рис. 2. Диаграммы равновесия ионных форм серы 1, углерода 2, хлора 3 и мышьяка 4 в воде в координатах Eh—pH при +25°C (по M. Pourbaix, 1963, с дополнениями)

Термодинамические характеристики возможных форм карбонатного аниона показаны табл. 25. На основании приведенных стандартных химических потенциалов и других термодинамиче-

Таблица 25

Основные состояния углерода в природных условиях (по M. Pourbaix, 1963)

Химический состав	Стандартный химический потенциал при 25°С, ккал
C — графит	0
CH_3OH — метанол	—41,7
H_2CO_3 — угольная кислота	—149,0
HCO_3^- — бикарбонат-ион	—140,3
CO_3^{-2} — карбонат-ион	—126,2

ских данных рассчитаны уравнения реакций, определяющие поля существования различных форм карбонат-иона (табл. 26).

Главные поля устойчивости карбонатных ионов в водной среде изображены на рис. 2. Границы полей, находящиеся в зависимости от активности растворенного углерода, зафиксированы в положении, соответствующем промежуточному, сравнительно обычному для зоны окисления значению, которое в соответствии с данными Ф. В. Чухрова (1950) равно 10^{-3} г·ат/л.

Таблица 26

Основные взаимопереходы ионов угольной кислоты в водной среде (по M. Pourbaix, 1963; с дополнениями)

Уравнение реакции	Уравнение, определяющее положение границ поля или равенство активностей
$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$	$\lg \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = -6,38 + pH$
$HCO_3^- = CO_3^{-2} + H^+$	$\lg \frac{[CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} = -10,34 + pH$
$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$	$\lg \frac{[H_2CO_3]}{PCO_2} = 1,43$
$CO_2 + H_2O = HCO_3^- + H^+$	$\lg \frac{[HCO_3^-]}{PCO_2} = -7,81 + pH$
$CO_2 + H_2O = CO_3^{-2} + 2H^+$	$\lg \frac{[CO_3^{-2}]}{PCO_2} = -18,14 + 2pH$

Хлор. Второе место по распространенности в земной коре занимают хлоридные воды, в которых карбонатные, сульфатные и кремневые анионы содержатся в подчиненном количестве. Кроме того, известно, что в зоне гипергенеза в качестве редких, но показательных минералов формируются хлориды. Это обусловливает желательность изучения системы равновесий в растворах хлоридов и необходимость учета этих равновесий при генетической

интерпретации гипергенной зоны — особенно свинцовых, ртутных и серебряных месторождений.

Характеристика возможных в природе неорганических соединений хлора приведена в табл. 27. В табл. 28 выписаны главней-

Таблица 27

Стандартные химические потенциалы неорганических соединений хлора (по M. Pourbaix, 1963)

Валентность хлора	Форма соединения	Стандартный химический потенциал при +25°С, ккал
—1	Cl^- — хлор-ион	—31,4
0	Cl_2 — хлор растворенный	1,6
+7	ClO_4^- — перхлорат-ион	—2,5
—1	HCl — хлористый водород (газообразный)	—22,8
0	Cl_2 — хлор (газообразный)	0

Таблица 28

Основные неорганические равновесия хлора, важные для интерпретации гипергенных процессов (по M. Pourbaix, 1963)

Схема изменения валентности хлора	Уравнение реакции	Уравнение, определяющее положение границы, или условие, определяющее равенство активностей
—1 → 0	$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$	$Eh = 1,395 + 0,0295 \lg \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}$
—1 → +7	$Cl^- + 4H_2O = ClO_4^- + 8H^+ + 8e^-$	$Eh = 1,389 - 0,0591\ pH + 0,0074 \lg \frac{[ClO_4^-]}{[Cl^-]}$
—1 → 0	$2HCl = Cl_2 + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 0,987 - 0,0591\ pH + 0,0295 \lg \frac{P_{Cl_2}}{[P_{HCl}]^2}$
—1	$HCl = Cl^-_i + H^+$	$\lg [Cl^-] = 6,3 + pH + \lg P_{HCl}$
0	$Cl_2 = Cl_2$	$\lg [Cl_2] = -1,21 + \lg P_{Cl_2}$

шие уравнения, определяющие поля устойчивости различных форм хлора в координатах Eh—pH, которые изображены на рис. 2. Эти данные убедительно свидетельствуют о преимущественной форме хлора в гипергенном минералообразовании в виде иона Cl^-.

Мышьяк. Ощутимые концентрации мышьяка в природных водах характерны именно для зоны гипергенеза рудных месторождений. Химическая особенность мышьяка (высокая валентность и сравнительно легкие валентные переходы) обусловливает на диа-

грамме Eh—pH существование большого количества полей устойчивости, отражающих различные растворенные и твердые формы мышьяка. Соответственно имеется большое количество минералов мышьяка в зоне окисления. В этом отношении мышьяк напоминает такие элементы, как ванадий и фосфор.

Изучению термодинамики соединений мышьяка посвящена обширная литература, поэтому оказалось возможным привести значения стандартного химического потенциала для довольно большого числа неорганических форм этого элемента, могущих встречаться в окисленных рудах арсенидных и сульфоарсенидных месторождений (табл. 29).

Таблица 29

Стандартные химические потенциалы мышьяка (по M. Pourbaix, 1963)

Валентность мышьяка	Форма состояния мышьяка	Стандартный химический потенциал для 25°C, ккал
0	As — самородный мышьяк, тригональный	0
+3	As_2O_3 — мышьяковистый ангидрид, кубический	—137,7
+3	As_2O_3 — мышьяковистый ангидрид, моноклинный	неизвестен
+3	AsO^+ — арсенил-ион	—39,1
+3	$HAsO_2$ — метамышьяковистая кислота	—96,2
+3	AsO_2^- — метаарсенит-ион	—83,7
+3	H_3AsO_3 — ортомышьяковистая кислота	—152,9
+3	$H_2AsO_3^-$ — моноортоарсенит-ион	—140,4
+5	H_3AsO_4 — ортомышьяковая кислота	—183,8
+5	$H_2AsO_4^-$ — моноортоарсенат-ион	—178,9
+5	$HAsO_4^{-2}$ — бнортоарсенат-ион	—169,0
+5	AsO_4^{-3} — триортоарсенат-ион	—152,0

На основании данных табл. 29 и с привлечением других термодинамических величин установлены возможные реакции, определяющие равновесие различных форм мышьяка в воде (табл. 30, рис. 2).

При изучении диаграммы равновесия форм As имеет смысл обратить внимание на небольшое поле As_2O_3. Обычно столь малые по площади поля нечасто реализуются в природе в виде отдельных минералов. Условия формирования зоны гипергенеза арсенидных месторождений зачастую таковы, что ее растворы на диаграмме располагаются в области трехзарядного мышьяка, или

Таблица 30

Уравнения, описывающие вероятные равновесия неорганических форм мышьяка в зоне окисления при +25°C (по M. Pourbaix, 1963)

Валентность мышьяка	Схема реакций взаимопереходов	Уравнения, определяющие поля устойчивости фаз
+3	$AsO^+ + H_2O = HAsO_2 + H^+$	$\lg \frac{[HAsO_2]}{[AsO^+]} = 0,34 + pH$
+3	$HAsO_2 = AsO_2^- + H^+$	$\lg \frac{[AsO_2^-]}{[HAsO_2]} = -9,21 + pH$
+5	$H_3AsO_4 = H_2AsO_4^- + H^+$	$\lg \frac{[H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]} = -3,60 + pH$
+5	$HAsO_4^{-2} = AsO_4^{-3} + H^+$	$\lg \frac{[AsO_4^{-3}]}{[HAsO_4^{-2}]} = -12,47 + pH$
+3 → +5	$HAsO_2 + 2H_2O = H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 0,560 - 0,0591pH + 0,0295 \lg \frac{[H_3AsO_4]}{[HAsO_2]}$
+3 → +5	$HAsO_2 + 2H_2O = HAsO_4^{-2} + 4H^+ + 2e^-$	$Eh = 0,881 - 0,1182pH + 0,0295 \lg \frac{[HAsO_4^{-2}]}{[HAsO_2]}$
+3 → +5	$AsO_2^- + 2H_2O = AsO_4^{-3} + 4H^+ + 2e^-$	$Eh = 0,977 - 0,1182pH + 0,0295 \lg \frac{[AsO_4^{-3}]}{[AsO_2^-]}$
+3	$2AsO^+ + H_2O = As_2O_3 + 2H^+$	$\lg [AsO^+] = -1,02 - pH$
+3	$As_2O_3 + H_2O = 2AsO_2^- + 2H^+$	$\lg [AsO_2^-] = -9,89 + pH$
+5	$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_2AsO_4^- + 2H^+$	$\lg [H_2AsO_4^-] = 1,15 + pH$
+5	$As_2O_5 + 3H_2O = 2AsO_4^{-3} + 6H^+$	$\lg [AsO_4^{-3}] = -18,59 + 3pH$
0 → +3	$As + 2H_2O = HAsO_2 + 3H^+ + 3e^-$	$Eh = 0,248 - 0,0591pH + 0,0197 \lg [HAsO_2]$

поблизости от нее, что обусловливает возможность использовать соответствующие ассоциации арсенит-арсенатных минералов в качестве геологических потенциометров, позволяющих довольно определенно оценивать физико-химические условия гипергенного минералообразования как в современном периоде, так и в отдаленное геологическое время (Яхонтова, Грудев, 1972).

Пример первый — шмальтин-арсенолитовый потенциометр. Изучение зависимости ЭП шмальтина от величины pH среды пока-

зало, что при pH < 6 ЭП соответствует полю устойчивости $HAsO_2(As_2O_3)$. При pH>6 график указанной зависимости, преломляясь, выходит в область анионов $[H_2AsO_4]^{-1}$ и $[HAsO_4]^{-2}$, и окисление шмальтина протекает с образованием только арсенатов (см. рис. 21).

Следовательно, в месторождениях, где развитие процесса окисления руд совершается в кислых условиях (отсутствие карбонатов, повышенная пиритизация руд и др.), появление арсенолита по шмальтину становится возможным только при постоянном быстром отводе кислых продуктов окисления, т. е. ассоциация арсенолит — шмальтин будет грубым потенциометром (Eh=0,1—0,4 В), а также показателем трещиноватости рудного поля месторождения. На месторождениях, где в зоне окисления преобладающей является нейтрально-щелочная обстановка (карбонатсодержащая вмещающая среда), ассоциация шмальтина с арсенолитом может действовать как надежный потенциометр, потому что только здесь в сравнительно узкой, ограниченной области (pH около 6 и Eh среды около +0,1 В), на стыке уже отмеченных противоречивых обстоятельств (щелочность среды, прекращающая арсенолитизацию выходом в поле As^{+5}, и кислая обстановка, при которой возможно образование As_2O_3) становится возможным образование по шмальтину арсенолита.

Пример второй — арсенит — арсенатный потенциометр. При совместном окислении лёллингита и хлоантита может возникнуть ассоциация аннабергита с арсенитом Fe^{+2} и Fe^{+3}, свидетельствующая о сосуществовании As^{+3}, As^{+5}, Fe^{+2} и Fe^{+3} (Яхонтова, 1964). Объяснить этот парагенезис минералов и элементов можно только предположительным сочетанием узких ограничений среды по величинам pH и Eh. Такая обстановка отвечает перелому графика изменения ЭП лёллингита в слабокислой среде, в области равновесия As^{+3}—As^{+5} и одновременно Fe^{+2}—Fe^{+3} (pH около 5 и Eh около +0,2 В). Следовательно, ассоциация железистого арсенита, образующегося по лёллингиту, и аннабергита, связанного с окислением хлоантита, также служит минералогическим потенциометром.

В природных водах и в особенности в растворах зоны гипергенеза содержится большой набор катионов. Ниже основные принципы подхода к рассмотрению равновесий катионов в гипергенных водах излагаются на примере четырех из них (Ca, Fe, Co, Ag), являющихся наиболее характерными представителями.

Кальций нередко занимает определяющее положение в различных природных водах, таких, как гидрокарбонатно-кальциевых и сульфатно-кальциевых. В зоне гипергенеза рудных месторождений следует иметь в виду распространенность в породах, вмещающих рудные образования, кальцита, доломита и других карбонатов, которые под воздействием кислых растворов диссоциируют с переходом кальция в гипергенные воды.

Накопившиеся к настоящему времени физико-химические данные позволяют дать количественную характеристику основных форм кальция, представляющих интерес при изучении равновесий в гипергенных растворах (табл. 31). Здесь приведены данные и

Таблица 31

Основные состояния кальция в природных условиях (по M. Pourbaix, 1963)

Валентность кальция	Форма состояния	Стандартный химический потенциал при 25°C, ккал
+2	$Ca(OH)_2$	—157,6
+2	CaO	—144,4
+4	CaO_2	—143,0
+2	Ca^{+2}	—132,2

для перекиси кальция CaO_2, поскольку они нужны для определения полей устойчивости различных форм двухвалентного кальция.

Исходя из стандартных химических потенциалов, приведенных в табл. 31, и других термодинамических постоянных, определен комплекс реакций, устанавливающих границы полей существования различных ионных форм кальция. Реакции, представляющие наибольший интерес при изучении зоны гипергенеза, даны в табл. 32.

Таблица 32

Основные реакции ионных форм кальция в гипергенных растворах (по M. Pourbaix, 1963)

Схема изменения валентности	Уравнение реакции	Уравнение, определяющее положение границ поля или равенства активностей изовалентных форм
+2 → +4	$Ca(OH)_2 = CaO_2 + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 1{,}547 - 0{,}0591pH$
+2 → +4	$CaO + H_2O = CaO_2 + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 1{,}260 - 0{,}0591pH$
+2	$Ca^{+2} + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H^+$	$\lg[Ca^{+2}] = 22{,}91 - 2pH$
+2	$Ca^{+2} + H_2O = CaO + 2H^+$	$\lg[Ca^{+2}] = 32{,}63 - 2pH$
+2 → +4	$Ca^{+2} + 2H_2O = CaO_2 + 4H^+ + 2e^-$	$Eh = 2{,}224 - 0{,}1182pH - 0{,}0295\lg[Ca^{+2}]$

Основные поля устойчивости ионных форм кальция в растворах на водной основе показаны на рис. 3. Границы полей устойчивости, находящиеся в функциональной зависимости от активностей форм кальция в растворе, указаны для некоторого промежуточного значения активности, приближающегося к обычному в природе. Из рис. 3 вытекает, а геологическими фактами полностью подтверждается возможность существования исключительно двухвалентного кальция при pH и Eh, свойственных природным водам.

При рассмотрении взаимопереходов форм кальция в растворе должно быть учтено, что степень диссоциации солей типа $Me^{+2}A^{-2}$

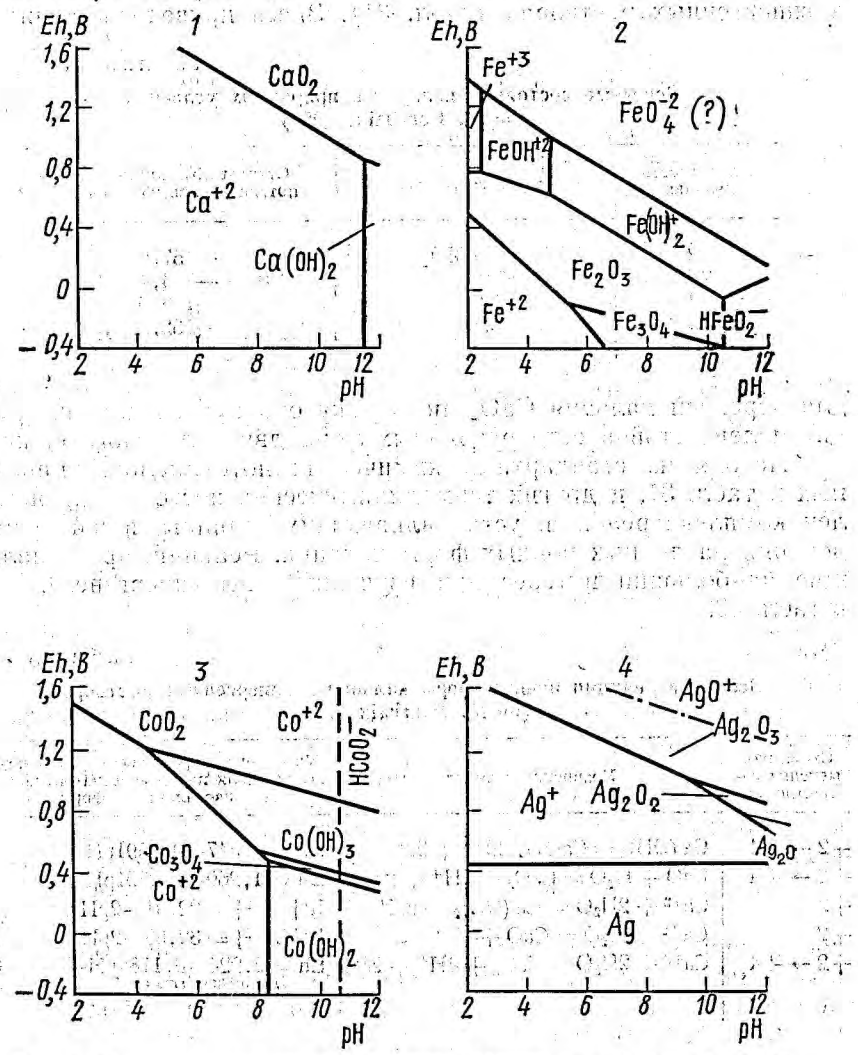


Рис. 3. Диаграммы равновесия ионных форм кальция 1, железа 2, кобальта 3 и серебра 4 в воде в координатах Eh—pH при +25°C (по M. Pourbaix, 1963, с дополнениями)

в водных растворах при температуре 18° и разведении около 0,1 н имеет порядок 40% (Алексеев, 1954).

Для понимания поведения Ca в растворе и его взаимодействия с твердой фазой следует иметь также в виду, что две наи-

более распространенные в природе соли кальция — карбонат $CaCO_3$ и сульфат $CaSO_4$ — характеризуются резко различными растворимостями $0{,}7 \cdot 10^{-2}$ и $2 \cdot 10$ г/л (соответственно $0{,}7 \cdot 10^{-4}$ и $0{,}8 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Величины произведений растворимости этих солей равны $0{,}5 \cdot 10^{-8}$ и $0{,}6 \cdot 10^{-4}$, т. е. вновь ощутимо отличаются.

Железо. Во многих случаях руды месторождений содержат в своем составе пирит, пирротин, халькопирит и арсенопирит. При их окислении гипергенные воды интенсивно обогащаются железом, которое при высокой кислотности раствора может длительное время преобладать среди катионов. При повышении величины pH возникает целая гамма гипергенных минералов железа.

При рассмотрении поведения железа в растворах зоны окисления необходимо учитывать, что степень диссоциации солей типа $Me^{+3}A_3^{-1}$ в водной среде при температуре 18° и разведении 0,1 н приблизительно равна 65% (Алексеев, 1954).

Исследованиями последних лет установлено большое количество возможных состояний железа в твердом и жидком виде (Pourbaix, 1963 и др.). Отбрасывая формы, маловероятные в природных условиях, можно оперировать перечнем, приведенным в табл. 33. В табл. 34 показаны главные реакции ионных форм Fe

Таблица 33

Основные состояния железа в природных условиях (по M. Pourbaix, 1963)

Валентность железа	Форма состояния	Стандартный химический потенциал при 25°C, ккал
+2	$Fe(OH)_2$	−58,9
+2 и +3	Fe_3O_4	−242,4
+3	Fe_2O_3	−177,1
+3	$Fe(OH)_3$	−161,9
+2	Fe^{+2}	−20,3
+2	$HFeO_2^-$	−90,6
+3	Fe^{+3}	−2,5
+3	$FeOH^{+2}$	−55,9
+3	$Fe(OH)_2^+$	−106,2
+6	FeO_4^{-2} (?)	−111,7

в гипергенных растворах, а на диаграмме (рис. 3) — основные поля устойчивости ионов железа. При рассмотрении взаимопереходов форм железа в растворе должна быть учтена возможность активного вмешательства жизнедеятельности микроорганизмов в этот процесс и прежде всего путем извлечения железа (через окисление) в виде гидроокислов типа ферригидрита.

Таблица 34

Основные реакции ионных форм железа в гипергенных растворах (по M. Pourbaix, 1963)

Схема изменения валентности	Уравнение реакции	Уравнение, определяющее положение границы поля или равенства активностей изовалентных ионных форм железа
+2	$Fe^{+2} + 2H_2O = HFeO_2^- + 3H$	$\lg \frac{[HFeO_2^-]}{[Fe^{+2}]} = -31,58 + 3pH$
+3 → +6	$Fe^{+3} + 4H_2O = FeO_4^{-2} + 8H^+ 3e^-$	$Eh = 1,700 - 0,1580pH + +0,0197\lg \frac{[FeO_4^{-2}]}{[Fe^{+3}]}$
+2 → +3	$Fe^{+2} \rightarrow Fe(OH)_2^+$	$Eh = 1,191 - 0,1182pH$
+3	$2Fe(OH)_2^+ = Fe_2O_3 + H_2O + 2H^+$	$\lg [Fe(OH)_2^+] = -7,84 - pH$

Кобальт не относится к числу широко распространенных в растворах зоны окисления. Однако известны месторождения, в которых экспонированные участки арсенидных руд подвергаются исключительно быстрому окислению с переходом заметного количества кобальта в воды. В дальнейшем кобальт может высадиться в виде специфических арсенатных и реже сульфатных минералов.

Целесообразно отметить, что шире распространены случаи, когда первичные минералы кобальта в месторождении играют роль акцессориев (многие метасоматические месторождения магнетита), но в зоне гипергенеза становятся регуляторами деятельности гальванических минеральных пар. При этом гипергенные растворы также приобретают ту или иную порцию ионов кобальта, которые могут войти в кристаллическую решетку гипергенных минералов (в виде изоморфной примеси). Несмотря на внешнюю неэффективность миграции кобальта во втором случае, она заслуживает тщательного изучения, поскольку полученные результаты могут оказаться полезными при оценке месторождений по выходам.

Таблица 35

Возможные состояния кобальта в природных условиях (по M. Pourbaix, 1963)

Валентность кобальта	Форма состояния	Стандартный химический потенциал при 25°С, ккал
+2	$Co(OH)_2$	−52,3
+2	CoO	−49,0
+2 и +3	Co_3O_4	−167,8
+3	$Co(OH)_3$	−115,1
+4	CoO_2	−51,8
+2	Co^{+2}	−12,8
+2	$HCoO_2^-$	−83,0
+3	Co^{+3}	−28,9

Установлено большое количество возможных состояний кобальта в твердом и в жидком виде. Отбрасывая формы маловеро-

Таблица 36

Основные реакции ионных форм кобальта в гипергенных растворах (по M. Pourbaix, 1963)

Схема изменения валентности	Уравнение реакции	Уравнения, определяющие положение границы поля или равенства активностей изовалентных форм
+2	$Co^{+2} + 2H_2O = HCoO_2^- + 3H^+$	$\lg \frac{[HCoO_2^-]}{[Co^{+2}]} = -31,70 + 3pH$
+2 → +3	$Co^{+2} = Co^{+3} + e^-$	$Eh = 1,808 + 0,0591 \lg \frac{[Co^{+3}]}{[Co^{+2}]}$
+2 → +3	$HCoO_2^- + 3H^+ = Co^{+3} + 2H_2O + e^-$	$Eh = -0,065 + 0,1773pH + +0,0591\lg \frac{[Co^{+3}]}{[HCoO_2^-]}$
+2 → +3	$3Co(OH)_2 = Co_3O_4 + 2H_2O + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 0,993 - 0,0591pH$
+2 → +3	$3CoO + H_2O = Co_3O_4 + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 0,777 - 0,0591pH$
+2 → +3	$2Co_3O_4 + H_2O = 3Co_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 1,018 - 0,0591pH$
+3 → +4	$Co_2O_3 + H_2O = 2CoO_2 + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 1,477 - 0,0591pH$
+2	$Co^{+2} + 2H_2O = Co(OH)_2 + 2H^+$	$\lg [Co^{+2}] = 12,60 - 2pH$
+2	$Co^{+2} + H_2O = CoO + 2H^+$	$\lg [Co^{+2}] = 15,03 - 2pH$
+2	$Co(OH)_2 = HCoO_2^- + H^+$	$\lg [HCoO_2^-] = -19,10 + pH$
+2	$CoO + H_2O = HCoO_2^- + H^+$	$\lg [HCoO_2^-] = -16,67 + pH$
+3	$2Co^{+3} + 3H_2O = Co_2O_3 + 6H^+$	$\lg [Co^{+3}] = -1,05 - 3pH$
+2 → +3	$3Co^{+2} + 4H_2O = Co_3O_4 + 8H^+ + 2e^-$	$Eh = 2,112 - 0,2364pH - -0,0886\lg [Co^{+2}]$
+2 → +3	$3HCoO_2^- + H^+ = Co_3O_4 + +2H_2O + 2e^-$	$Eh = -0,700 + 0,0295pH - -0,0886\lg [HCoO_2^-]$
+2 → +3	$2Co^{+2} + 3H_2O = Co_2O_3 + 6H^+ + 2e^-$	$Eh = 1,746 - 0,1773pH - -0,0591\lg [Co^{+2}]$
+2 → +3	$2HCoO_2^- = Co_2O_3 + H_2O + 2e^-$	$Eh = -0,128 - 0,0591\lg [HCoO_2^-]$

ятные в природных условиях, можно оперировать перечнем, сведенным в табл. 35.

Исходя из стандартных химических потенциалов, приведенных в таблице и других термодинамических постоянных, определен комплекс реакций, устанавливающих границы полей существования различных ионных форм кобальта. Реакции, представляющие наибольший интерес для зоны гипергенеза, представлены в табл. 36.

Основные поля устойчивости ионных форм кобальта в растворах на водной основе показаны на рис. 3. Границы полей устойчивости, находящиеся в функциональной зависимости от активностей форм кобальта в растворе, определены для некоторого промежуточного значения активности, приближающегося к обычным в природе.

Таблица 37

Возможные состояния серебра в природных условиях (по M. Pourbaix, 1963)

Валентность серебра	Состав и наименование	Стандартный химический потенциал при 25°С, ккал
0	Ag	0
+1	Ag_2O	—2,6
+1	Ag(OH)	12,7
+2	AgO	2,6
+3	Ag_2O_3	20,3
+1	Ag^+	18,4
+1	AgO^-	—5,5
+2	Ag^{+2}	64,1
+3	AgO^+	53,9

При рассмотрении взаимопереходов форм кобальта в растворе должна быть учтена возможность образования в сильнощелочных растворах осадков основных солей этого элемента (Алексеев, 1954). Очевидно, в природных условиях, где повышение щелочности обусловливается взаимодействием гипергенных растворов с карбонатными породами, сильнощелочные среды реализуются нечасто. Следует также иметь в виду, что степень диссоциации солей типа $Me^{+2}A^{-2}$ в водных растворах при температуре 18° и разведении 0,1 н имеет порядок 40%. Необходимо обращать внимание на ясно выраженную склонность ионов кобальта к комплексообразованию в растворе.

Возникающие при окислении кобальтовых минералов сульфаты хорошо растворяются. Так, при температуре 20° растворимость $CoSO_4$, подобно $NiSO_4$ равна 0,3 кг/л. Оба эти сульфата вполне устойчивы — они не окисляются при значениях pH, характерных для зоны гипергенеза, не гидролизуются, составляя в этом отношении полную противоположность сульфатам железа. С. С. Смирнов (1955) обоснованно подчеркивал, что если для железа в поверхностной зоне наиболее устойчивыми являются соединения Fe^{+3}, то для никеля и кобальта устойчивы соединения, в которых они присутствуют в двухвалентной форме. Достаточно еще раз обратиться к рис. 3, чтобы убедиться в том, насколько тесно увязываются между собой данные минералогических наблюдений и расчеты полей устойчивости.

Серебро отмечается в водах зоны окисления далеко не всегда и в крайне низкой концентрации, являясь типично спорадическим элементом гипергенных вод. Это обусловливается тем, что сульфат серебра обладает незначительной растворимостью (около 8 г/л при температуре 20°) и, что еще более важно, весьма неустойчив и восстанавливается до самородного серебра различными соединениями, встречающимися в зоне окисления. Серебро осаждается хлор- и фторсодержащими растворами из сульфатных растворов

Таблица 38

Основные реакции форм серебра в гипергенных растворах (по M. Pourbaix, 1963)

Схема изменения валентности серебра	Уравнение реакции	Уравнение, определяющее положение границы поля или равенства активностей изовалентных форм
+1	$Ag^+ + H_2O = AgO^- + 2H^+$	$\lg\frac{[AgO^-]}{[Ag^+]} = -24{,}04 + 2pH$
+1 → +2	$Ag^+ = Ag^{+2} + e^-$	$Eh = 1{,}980 + 0{,}0591\lg\frac{[Ag^{+2}]}{[Ag^+]}$
+1 → +3	$Ag^+ + H_2O = AgO^+ + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 1{,}998 + 0{,}0591pH + 0{,}0295\lg\frac{[AgO^+]}{[Ag^+]}$
+1 → +3	$AgO^- = AgO^+ + 2e^-$	$Eh = 1{,}288 + 0{,}0295\lg\frac{[AgO^+]}{[AgO^-]}$
+2 → +3	$Ag^{+2} + H_2O = AgO^+ + 2H^+ + e^-$	$Eh = 2{,}016 - 0{,}1182pH + 0{,}0591\lg\frac{[AgO^+]}{[Ag^{+2}]}$
0 → +1	$2Ag + H_2O = Ag_2O + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 1{,}173 - 0{,}0591pH$
0 → +1	$Ag + H_2O = AgOH + H^+ + e^-$	$Eh = 1{,}505 - 0{,}0591pH$
+1 → +2	$Ag_2O + H_2O = 2AgO + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 1{,}398 - 0{,}0591pH$
+2 → +3	$2AgO + H_2O = Ag_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$	$Eh = 1{,}569 - 0{,}0591pH$
+1	$2Ag^+ + H_2O = Ag_2O + 2H^+$	$\lg[Ag^+] = 6{,}33 - pH$
+1	$Ag_2O + H_2O = 2AgO^- + 2H^+$	$\lg[AgO^-] = -17{,}72 + pH$
+2	$Ag^{+2} + H_2O = AgO + 2H^+$	$\lg[Ag^{+2}] = -3{,}53 - 2pH$
+3	$2AgO^+ + H_2O = Ag_2O_3 + 2H^+$	$\lg[AgO^+] = -11{,}10 - pH$
0 → +1	$Ag = Ag^+ + e^-$	$Eh = 0{,}799 + 0{,}0591\lg[Ag^+]$
0 → +1	$Ag + H_2O = AgO^- + 2H^+ + e^-$	$Eh = 2{,}220 - 0{,}1182pH + 0{,}0591\lg[AgO^-]$
+1 → +2	$Ag^+ + H_2O = AgO + 2H^+ + e^-$	$Eh = 1{,}772 - 0{,}1182pH - 0{,}0591\lg[Ag^+]$
+1 → +2	$AgO^- = AgO + e^-$	$Eh = 0{,}351 - 0{,}0591\lg[AgO^-]$

в виде галогенидов, отличающихся исключительно низким произведением растворимости. Наконец, высокое положение серебра в ряду Шюрмана обусловливает относительно интенсивное взаимодействие иона серебра, находящегося в сульфатном растворе, с рядом сульфидов, что приводит к образованию гипергенных сульфидов серебра.

Таким образом, миграция серебра в зоне гипергенеза весьма затруднительна, и необходимо наличие специфических условий, чтобы придать ему более или менее значительную подвижность. Выяснить характер этих условий можно только при рассмотрении соответствующих физико-химических данных. Возможные состояния серебра в жидком и твердом виде показаны в табл. 37, а в табл. 38 приведен комплекс реакций, устанавливающих границы полей существования различных ионных форм серебра. Главные поля устойчивости ионных форм серебра в растворах на водной основе показаны на рис. 3. Границы полей устойчивости указаны для наименьшего значения активности. При рассмотрении взаимопереходов форм серебра в растворе и взаимодействия раствора с твердыми фазами серебра должно быть принято во внимание, что изменение валентности в твердых формах и существенная перестройка направленности и характера связей одновалентного серебра требует очень небольшого изменения окислительно-восстановительного потенциала (всего 0,15—0,2 В).

ВЫПАДЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ ТВЕРДЫХ ФАЗ

Растворы зоны гипергенеза представляют собой гомогенные системы, если в них не происходят процессы формирования коллоидов. Наряду с ними в практике изучения гипергенной зоны приходится иметь дело с более сложными гетерогенными системами. Такова, например, система, состоящая из гипергенного раствора, соприкасающегося, с одной стороны, с окисляющимся рудным минералом, и с другой — с окисленным продуктом, выпадающим из данного раствора.

Сульфаты, все компоненты для возможного образования которых из гипергенных вод формируются в результате окисления сульфидов, сульфоарсенидов и сульфосолей, в большинстве случаев легко растворимы (табл. 39), в результате чего соответствующие катионы легко мигрируют и могут быть вынесены далеко за пределы собственно подзоны окисления, в подзону цементации или даже в иные гипергенные системы (Перельман, 1968, 1972). При использовании табл. 39 следует иметь в виду, что приведенные в ней данные пока характеризуются достоверностью далеко не в такой степени, которая позволяла бы всегда применять этот материал в практической работе и тем более при теоретических обобщениях. Нельзя забывать о том, что данные о растворимости в справочниках, по которым составлена таблица, относятся к стан-

Таблица 39

Растворимость в воде некоторых сульфатов

Сульфат	Растворимость (г/л) при температуре		
	0—20°	20—40°	выше 40°
$ZnSO_4$ (в природе не отмечается)	530 э	540 с	600 с (100°)
Бианкит $ZnSO_4 6H_2O$	легко растворим в воде при 100°С		
Госларит $ZnSO_4 7H_2O$	1100 с	960 к	6600 с
Ссмикит $MnSO_4 H_2O$			410
Илезит $MnSO_4 4H_2O$	1300 с		1500 (45°)
Маллардит $MnSO_4 7H_2O$	1700 с	5400	
Ретгерсит $NiSO_4 6H_2O$			1400 (50°)
Моренозит $NiSO_4 7H_2O$	760 с		
$CoSO_4$ (в природе не отмечается)	250 с	270 с	380
Биберит $CoSO_4 7H_2O$	600 к		670 к
Квенштедтит $Fe_2[SO_4]_3 10H_2O$	легко растворимы в воде		
Копиапит $Fe^{+2}Fe_4^{+3}[SO_4]_6(OH)_2 20H_2O$			
Халькокианит $CuSO_4$	170 э		
Халькантит $CuSO_4 5H_2O$	170 к		400 к (60°)
Бутит $CuSO_4 7H_2O$	легко растворим в холодной воде		
Целестин $SrSO_4$	0,097	0,13	
Ангидрит $CaSO_4$	2 а		2 (45°)

Примечание. э — по Эммонсу (1935); с — по Справочнику химика (1954); к — по Дж. Кэю и Т. Лэби (1962); а — по В. Н. Алексееву (1954) с дополнениями из других литературных источников.

дартному растворителю — дистиллированной воде, в то время как гипергенные растворы отличаются высокой и качественно варьирующей минерализацией, что может в корне изменять растворимость того или иного соединения. Кроме того, справочные данные по растворимости относятся к насыщенным растворам, т. е. к растворам, находящимся в динамическом равновесии с соответствующей твердой фазой. Таким образом, для участков зоны гипергенеза, где скорость движения подземных вод повышена, табличные сведения о растворимости необходимо применять осмотрительно.

Следует иметь в виду некоторые слаборастворимые и практически нерастворимые в воде сульфаты, которые в ряде случаев могут оказаться весьма характерными, несмотря на небольшую распространенность (англезит $PbSO_4$ — 0,04 г/л, барит $BaSO_4$ — 0,002 г/л и др.). Особое внимание должно быть обращено на своеобразное поведение в зоне окисления сульфатов железа из-за перехода последнего в трехвалентное и выпадения в осадок в виде гидроксильных соединений (ссомольнокит).

Уже отмечалась важная роль карбонатных анионов в процессах формирования зоны окисления рудных месторождений. В табл. 40 приведены данные о растворимости некоторых карбонатных минералов в воде. С точки зрения порядка величин рас-

Таблица 40

Растворимость в воде некоторых карбонатов

Карбонат-минерал	Растворимость (г/л) при температуре		
	0—20°	20—40°	выше 40°
Витерит $BaCO_3$	0,018		
Нахколит $NaHCO_3$	легко растворяется в воде		
Калицинит $KHCO_3$		330	
Тешемахерит NH_4HCO_3	растворяется в воде		
Трона $Na_3H(CO_3)_2 2H_2O$	растворяется в воде		
Магнезит $MgCO_3$			0,063 (100°)
Стронцианит $SrCO_3$	0,0059		
Сидерит $FeCO_3$	6,2 при давлении $CO_2 2 \cdot 10^5$ Па		
Родохрозит $MnCO_3$		0,065	
Термонатрит $Na_2CO_3 2H_2O$		500	
Несквегонит $MgCO_3 3H_2O$	значительно растворяется в воде		
Сода $Na_2CO_3 10H_2O$		400	
Кальцит $CaCO_3$	0,0069		0,038 (100°)
Гейлюссит $Na_2Ca(CO_3)_2 5H_2O$	незначительно растворяется в воде		

Примечание. См. в табл. 39.

творимости они довольно разнообразны, но растворимость распространенных карбонатов зоны гипергенеза в целом ничтожна. Тем не менее при сходстве порядков конкретные величины различаются значительно, и это оказывает влияние на соотношение металлов и распределение элементов-примесей между отдельными гипергенными фазами. Данных по растворимости карбонатов в дистиллированной воде недостаточно, чтобы судить о переходе этих минералов в гипергенный раствор и выпадении их из раствора. В естественной обстановке зоны окисления чаще происходит взаимодействие карбонатов не с дистиллированной водой, а с сульфатными растворами. В связи с этим большой интерес представляют результаты проведенных более 60 лет тому назад Г. Ниши-харой (Смирнов, 1955) экспериментов по изучению нейтрализующей способности различных минералов в отношении растворов серной кислоты и сульфата окисного железа. Среди карбонатов были исследованы лишь кальцит, родохрозит и сидерит, поэтому необходима разработка специальных таблиц, количественно характеризующих взаимодействие обычных для зоны окисления карбонатов с типичными сульфатными растворами в широких диапазонах активностей ионов, pH и *Eh*.

Теперь можно обратиться к рассмотрению механизма перехода химических элементов из твердой фазы в гипергенный раствор и наоборот, и в первую очередь процессов типа растворения — высаждения.

Как показано выше, гипергенные растворы содержат значительные количества самых разнообразных химических элементов.

Взаимодействие этих растворов с рудными минералами, вмещающими породами и гипергенными продуктами месторождений имеет весьма сложный многоступенчатый характер. Существенно, что характер этого взаимодействия меняется в ходе его эволюции. При исследовании взаимодействия вмещающих пород и рудных минералов с гипергенными водами приходится иметь дело с процессами, происходящими на границе раздела твердой и жидкой фаз. Их интенсивность определяется преимущественно величиной поверхностной энергии минералов, которая прямо связана с удельной поверхностью и, следовательно, тем больше, чем выше дисперсность частиц твердой фазы. Поскольку гипергенные процессы развиваются при невысокой температуре, иногда значительно варьирующей под влиянием погодного фактора (причем с относительно высокой скоростью), в зоне окисления довольно редко возникают условия для формирования крупных, хорошо оформленных кристаллических индивидов. Напротив, эти условия чаще способствуют возникновению тонкокристаллических, порошковатых, сажистых, сыпучих и даже коллоидных гипергенных продуктов, характеризующихся повышенными значениями удельной поверхности. Это обеспечивает довольно высокую интенсивность их взаимодействия с водами зоны окисления до тех пор, пока не наступает хотя бы локальное и относительное равновесие между ними, которое следует рассматривать как лабильное, поскольку гипергенная система минерал — раствор не является замкнутой (исключения возможны лишь в случае застойных вод). Вода, прочно связанная благодаря поверхностной энергии, уменьшает эффективное сечение пор и микроканалов, в результате чего снижается интенсивность конвективного движения растворов и начинает возрастать роль диффузионного перемещения. Значение диффузии в процессах перехода твердого вещества зоны гипергенеза в жидкую фазу исключительно велико. Поскольку экспериментальные данные о поверхностной энергии большинства минералов отсутствуют, оценка характера взаимодействия может даваться по теплоте смачивания, которую можно рассматривать как разность поверхностных энергий твердой $t_{тв}$ и жидкой $t_{ж}$ фаз. Таким образом, теплота смачивания $t_{см}$ эквивалентна уменьшению поверхностной энергии твердой фазы, т. е. $t_{см}=t_{тв}-t_{ж}$.

Полевыми наблюдениями, экспериментальными данными и специальными расчетами установлена следующая зависимость интенсивности взаимодействия природных вод с минералами обводненных пород от дисперсности этих минералов: чем больше поверхностная энергия минерала, тем большую роль приобретают электрохимические явления, в свою очередь повышающие интенсивность этого взаимодействия (Миграция химических элементов, 1974).

Важнейший тип обратимого химического взаимодействия гипергенных вод и минералов обводненных руд и пород — процесс растворения, при котором вещество минералов полностью пере-

ходит в растворенное состояние. Растворимость большого числа минералов в воде и водных растворах связана с аномальными особенностями воды среди других жидкостей, по причине полярной природы ее реально существующих молекул, а также способности воды к образованию тетраэдрической координированной структуры, что обусловливает высокое значение ее диэлектрической постоянной. Растворимость различных неорганических солей обратно пропорциональна энергии кристаллической решетки. Так, для NaCl эта энергия равна 180, для $CaSO_4$ — 650 и для $CaCO_3$ — 700 ккал/моль. Энергия, выделяющаяся при гидратации ионов Ca^{+2} и SO_4^{-2}, соответственно составляет 880 и 246 ккал/моль (Мищенко, Полторацкий, 1968). Если энергия гидратации достаточно велика по сравнению с энергией кристаллической решетки, то ионы ее могут перейти в раствор.

При взаимодействии минерала с водой происходит одновременно переход вещества минерала в гипергенный раствор и выпадение этого же минерала из раствора. Динамическое взаимодействие указанных процессов определяет, в какую сторону смещено равновесие.

Каждый минерал в отношении конкретного растворителя может быть охарактеризован величиной произведения растворимости (ПР). Последнее является одной из важнейших констант, определяющих поведение минерала, обладающего возможностью распадаться в гипергенном растворителе на ионы. В соответствии с правилом произведения растворимости растворимость минерала в присутствии его компонентов в растворяющей воде зоны окисления оказывается меньшей, чем в чистой воде. Следует также учитывать, что при обогащении гипергенного раствора какими угодно ионами коэффициенты активности обычно понижаются из-за возрастания междуионных сил («ионной силы»). Поэтому ионные произведения, а следовательно, и растворимости минералов возрастают. Таблицы ПР неорганических веществ в воде приводятся в очень многих справочниках и руководствах. При изучении зоны гипергенеза надо помнить порядок величин ПР наиболее часто встречающихся либо весьма характерных минералов — англезита (10^{-8}), кальцита (10^{-9}), барита (10^{-10}), кераргирита (10^{-10}), брусита (10^{-12}) и гидроокиси железа (10^{-38}). Что касается рудных минералов, то здесь достаточно привести порядок ПР сфалерита (10^{-7}), галенита (10^{-8}), халькозина (10^{-10}), киновари (10^{-18}) и троилита (10^{-19}). К сожалению, неизвестны значения ПР для солей сложного состава. Результаты расчетов даже для минералов относительно простого состава являются приближенными, так как растворимость минералов в неравновесных условиях, определяемых кинетикой взаимодействия минералов с растворителем, в значительной степени зависит от многих факторов, не учитываемых расчетом: размер включений, взаимное прорастание минералов и др. (Филиппова, 1975). Таким образом, при расчетах для реальных минералов не приходится надеяться на получение более точ-

ных характеристик, чем оценка порядка определяемой величины. Для расчетов считают, что минерал является ионным соединением. Такое предположение вполне приемлемо для минералов зоны окисления, представленных главным образом солями кислородных либо галоидных кислот. В меньшей степени в качестве соединений с ионной кристаллической решеткой можно рассматривать гипергенные окислы, а также первичные рудные минералы.

Растворение в системе минерал — насыщенный раствор для простейшего случая (минерал состава КтА, где Кт — катион, а А — анион) может быть представлено схемой

$$КтА \rightleftarrows Кт^{+x} + А^{-x}, \qquad (1)$$

$$ПР_{мин} = [Кт^{+x}][А^{-x}]. \qquad (2)$$

Для растворения минерала равновесие (1) должно быть смещено вправо. Такое смещение может произойти в результате образования нового растворимого или нерастворимого соединения, продуктов диссоциации минерала растворителем — природным раствором зоны окисления. При этом смещение равновесия будет определяться отношением значений ПР минерала и вновь образуемой труднорастворимой соли МА

$$[Кт^{+x}] = [М^{+x}] \cdot \frac{ПР_{мин}}{ПР_{МА}}. \qquad (3)$$

Таким образом, в этом случае катион минерала будет переходить в растворитель тем полнее, чем больше отношение ПР минерала к ПР образующейся соли и чем больше концентрация второго катиона, входящего в состав менее растворимого осадка и отсутствующего в решетке разрушающегося минерала. Формула (3) позволяет вычислить минимально необходимую концентрацию соответствующего иона в растворе, определяющую перевод в раствор или выпадение из раствора исследуемого минерала, на основании конкретных гидрохимических данных.

Хорошо известный способ извлечения сульфат-иона из материала, содержащего англезит, обработкой раствором соды, является примером перевода в раствор аниона исходного минерала с образованием нерастворимой соли — церуссита $PbCO_3$. В этом случае отношение ПР англезита[1] и ПР церуссита очень велико, и реакция идет с большой скоростью

$$[SO_4^{-2}] = [CO_3^{-2}] \frac{ПР_{PbSO_4}}{ПР_{PbCO_3}} = [CO_3^{-2}] \frac{1{,}6 \cdot 10^{-8}}{7{,}5 \cdot 10^{-14}} \approx [CO_3^{-2}]\, 2 \cdot 10^5.$$

Для иллюстрации влияния посторонних солей в гипергенной воде на растворение минералов можно вычислить растворимость брусита $Mg(OH)_2$ в насыщенном (0,015 М) растворе сульфата

[1] Рекомендуется использовать значения констант, приведенные в кн.: Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1971.

кальция, так называемой «гипсовой воде». Ионная сила μ этого раствора определяется лишь присутствием последней соли и равна $^1/_2(0{,}015\cdot 2^2+0{,}015\cdot 2^2)=0{,}06$. Указанной ионной силе соответствуют коэффициенты активности $f_{Mg^{+2}}=0{,}54$ и $f_{OH^-}=0{,}84$. Отсюда получается $(0{,}54\cdot x)\cdot(0{,}84\cdot 2x)^2=5\cdot 10^{-12}$ и $x=0{,}000148$ М. Следовательно, присутствие 0,015 М гипса, не имеющего с бруситом общего иона, повышает растворимость его с $1{,}1\cdot 10^{-4}$ до $1{,}485\cdot 10^{-4}$, т. е. приблизительно на одну треть (солевой эффект).

Сдвиг равновесия (1) вправо может также осуществиться, если анион или катион минерала связывается в растворимый комплекс. Очевидно, этот комплекс должен быть настолько прочным, чтобы в результате его диссоциации концентрация иона рассматриваемого гипергенного минерала в растворе была меньше, чем концентрация этого иона, обусловленная растворимостью данного минерала в воде:

$$Кт^{+x} + Ал^{-y} = КтАл,$$

$$K_{обр} = \frac{[КтАл]}{[Кт^{+x}]\,[Ал^{-y}]}, \qquad (4)$$

где $[Ал^{-y}]$ — концентрация аниона лиганда; [КтАл] — концентрация самого комплекса.

Рассматривая равновесия двух реакций (диссоциации минерала в насыщенном растворе и образования комплекса, связывающего катион минерала), можно получить (Филиппова, 1975):

$$КтА = Кт^{+x} + A^{-x}.$$

$$\frac{Кт^{+x} + Ал^{-y} = КтАл}{КтА + Кт^{+x} + Ал^{-y} = Кт^{+x} + A^{-x} + КтАл}.$$

Константа равновесия К здесь равна

$$K = \frac{[Кт^{+x}]\,[A^{-x}]\,[КтАл]}{[КтА]\,[Кт^{+x}]\,[Ал^{-y}]}.$$

Исключив [КтА], представляющую собой концентрацию твердой фазы, т. е. величину постоянную, и сделав очевидные замены при помощи уравнения (4), можно получить

$$K = ПР_{мин}\cdot K_{обр} \qquad (5)$$

или

$$K = \frac{ПР_{мин}}{K_{неуст}}, \qquad (6)$$

где $K_{неуст}$ — константа неустойчивости или константа распада комплекса.

Следовательно, скорость и полнота растворения минерала будет тем больше, чем прочнее образующийся комплекс. Так, если для перехода в раствор англезита может быть эффективной реакция образования малостойкого хлоридного комплекса свинца, то для растворения церуссита эта реакция непригодна. Это видно из сопоставления констант равновесия, вычисленных на основе ПР каждого минерала и $K_{неуст}$ хлоридного комплекса свинца $(1{,}4\cdot 10^{-2})$.

Для перевода в раствор более труднорастворимых минералов могут оказаться эффективными более прочные комплексы свинца с $K_{неуст}$ порядка $1\cdot 10^{-10}$—$1\cdot 10^{-20}$. Возможность и реальность существования такого рода комплексов в гипергенных водах пока еще не изучены. Однако даже и такие прочные комплексы не переводили бы в раствор свинец галенита, что видно из приведенных ниже данных (Филиппова, 1975) для хлориднонатриевых вод.

	Англезит $PbSO_4$	Церуссит $PbCO_3$	Вульфенит $PbMoO_4$	Галенит PbS
ПР	$1{,}6\cdot 10^{-8}$	$7{,}5\cdot 10^{-14}$	$4\cdot 10^{-6}$	$2{,}5\cdot 10^{-27}$
$K_{равн}$	$1\cdot 10^{-6}$	$5\cdot 10^{-12}$	$3\cdot 10^{-4}$	$2\cdot 10^{-25}$

Масштаб и характер комплексообразования в зоне окисления пока практически не оценены, хотя весьма вероятна существенная роль этих явлений в формировании минералов и в геохимии целого ряда элементов.

Следующим случаем растворения минералов в зоне окисления является растворение в кислоте (чаще всего присутствует серная кислота, но в ощутимых количествах могут присутствовать также анионы угольной, гуминовой, мышьяковой и мышьяковистой кислот). По формуле (6) можно рассчитать константу равновесия такого процесса. Тогда в знаменатель должна быть подставлена константа диссоциации $K_{кисл}$ образующейся кислоты

$$K_{кисл} = \frac{[H^+]^x\cdot[A^{-x}]}{[H_xA]}.$$

Аналогично предыдущему, при рассмотрении двух реакций — диссоциации минерала и диссоциации кислоты, в состав которой входит анион минерала, можно получить

$$КтА = Кт^{+x} + A^{-x}$$

$$\frac{xH^+ + A^{-x} = H_xA}{КтА + xH^+ + A^{-x} = Кт^{+x} + A^{-x} + H_xA}.$$

Константа равновесия

$$K = \frac{[Кт^{+x}]\,[A^{-x}]\,[H_xA]}{[КтА]\,[H^+]^x\,[A^{-x}]}. \qquad (7)$$

После упрощения

$$K = \frac{ПР_{мин}}{K_{кисл}}. \qquad (8)$$

Следовательно, полнота и скорость растворения минерала в кислоте будут больше в том случае, когда минерал является солью слабой кислоты. Например, константа равновесия растворения церуссита $PbCO_3$ во много раз больше константы равновесия[1] крокоита $PbCrO_4$:

$$K_{PbCO_3} = \frac{ПР_{PbCO_3}}{K_1 \cdot K_2} = \frac{7{,}5 \cdot 10^{-14}}{4{,}5 \cdot 10^{-7} \cdot 4{,}8 \cdot 10^{-11}} \approx 3{,}5 \cdot 10^{3},$$

$$K_{PbCrO_4} = \frac{ПР_{PbCrO_4}}{K_1 \cdot K_2} = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-14}}{1{,}1 \cdot 10^{-1} \cdot 3{,}2 \cdot 10^{-7}} \approx 5{,}1 \cdot 10^{-7}.$$

Соотношение вычисленных констант реакций показывает, что церуссит должен переходить в раствор при значительно меньшей концентрации ионов водорода, чем крокоит. Действительно, при химическом фазовом анализе окисленных руд свинца церуссит переходит полностью в уксуснокислый раствор ацетата аммония с pH 6,2, а крокоит только в солянокислый раствор хлорида натрия при pH 1,2.

Еще одним способом сдвига равновесия (1) вправо является изменение валентности катиона или аниона. Этот путь реализуется лишь в том случае, когда элементы катиона или аниона могут изменять валентность, причем только при условии, что в результате изменения валентности образуются соединения, не насыщающие гипергенный раствор в данных условиях, либо новые малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Так, если восстанавливается анион минерала КтА, то следует рассмотреть два уравнения:

$$КтА = Кт^{+x} + A^{-x},$$

$$A^{-x} + \bar{e} = A^{-(x+1)}.$$

Сложив эти два уравнения, получается

$$КтА + \bar{e} = Кт^{+x} + A^{-(x+1)}.$$

Окислительный потенциал этой системы равен

$$Eh_{A^{-x}/A^{-(x+1)}} = E_0 + 0{,}059 \lg \frac{[КтА]}{[Кт^{+x}][A^{-(x+1)}]}.$$

Так как концентрация аниона (или катиона) определяется значением ПР данного минерала, потенциал восстановления аниона (или катиона) минерала можно вычислить по формуле

$$Eh_{A^{-x}/A^{-(x+1)}} = E_0 + 0{,}059 \lg ПР$$

(минерала в окисленной форме), а потенциал окисления аниона (или катиона) минерала по формуле

[1] В знаменателях приведены значения констант I и II ступеней диссоциации соответственно угольной и хромовой кислот.

$$Eh_{A^{-(x+1)}/A^{-x}} = E_0 + 0{,}059 \lg \frac{1}{ПР\ (\text{минерала в восстановленной форме})}.$$

В общем виде при изменении заряда катиона (или аниона) минерала с участием n электронов потенциал системы при восстановлении вычисляют по следующей формуле:

$$Eh = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \lg ПР_0, \qquad (9)$$

а при окислении — по формуле

$$Eh = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{1}{ПР_в}. \qquad (10)$$

Следовательно, при переходе компонентов минерала в гипергенный раствор эффективность восстановителя или окислителя зависит не только от значения окислительного (восстановительного) потенциала системы, в которую входит анион или катион минерала, но и от растворимости этого минерала. Например, при переходе в раствор сульфидов свинца (галенит), меди (ковеллин) или цинка (сфалерит) по одной и той же реакции окисления серы до элементарной потенциалы будут различны и, следовательно, один и тот же окислитель может оказаться резко разноэффективным:

$$E_{ZnS/S} = -0{,}48 + 0{,}03 \lg \frac{1}{1.6 \cdot 10^{-24}} = +0{,}23В,$$

$$E_{PbS/S} = -0{,}48 + 0{,}03 \lg \frac{1}{2{,}5 \cdot 10^{-27}} = +0{,}32В,$$

$$E_{CuS/S} = -0{,}48 + 0{,}03 \lg \frac{1}{6{,}3 \cdot 10^{-36}} = +0{,}28В.$$

Выше приведены основные положения и главные расчетные формулы, руководствуясь которыми можно заранее представить себе вероятность растворения того или иного минерала зоны окисления в конкретном гипергенном растворе. Главным моментом получения корректных выводов на основе изложенной методики является умение подходить всесторонне к анализу взаимодействий в гетерогенной системе гипергенный минерал — раствор зоны окисления на основе тщательного учета в каждом случае наиболее существенных минералогических и гидрохимических факторов.

Н. А. Филиппова (1975) справедливо указывает, что описанные расчеты позволяют значительно сократить экспериментальную работу, но не позволяют оценить скорость процесса растворения, которая, как известно, не зависит от константы равновесия. Этот вопрос можно осветить, специально изучая кинетику реакций и найдя константы скорости или, по терминологии В. В. Доливо-Добровольского (1964), «удельную» или «приведенную» скорость растворения. Экспериментальное исследование кинетики гипергенн-

ных процессов дает результаты, далеко выходящие за рамки вопроса о скорости протекания той или иной реакции. При таком исследовании появляется возможность устанавливать наиболее вероятные формы нахождения соответствующих элементов в растворе, что уже имеет непосредственную ценность для построения общей схемы минералообразования в зоне гипергенеза рудных месторождений.

Для установления факта воздействия определенных гипергенных растворов на конкретные минералы зоны окисления можно применять разработанные в последние годы методы измерения потенциалов порошковых веществ (Филиппова, 1975). Снимая кривую потенциал — время для порошкового электрода, приготовленного из изучаемого минерала, в данном растворе можно определить происходит или не происходит взаимодействие минерала с раствором.

МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Электродные процессы. Подавляющая часть рудных минералов обладает полупроводниковыми свойствами, которые хорошо изучены в физике и технике для весьма широкого набора неорганических соединений. Полупроводниковые свойства проявляются целым рядом физических эффектов, первостепенное значение среди которых имеет электропроводность.

Прохождение электрического тока через минерал обеспечивает при его погружении в природный раствор-электролит возникновение так называемого двойного электрического слоя. Этот слой, как и прилегающий к нему участок минерала и соответствующая часть объема раствора, являются областью, в которой протекают реакции и другие преобразования (адсорбция — десорбция, ассоциация — диссоциация, диффузия и др.), определяющие течение гипергенных процессов.

Благодаря исследованиям электрохимиков в настоящее время создана достаточно строгая количественная теория двойного электрического слоя. Физическая картина, лежащая в основе этой теории, описана Б. Б. Дамаскиным и О. А. Петрием (1965). По их мнению, если поверхность окисляющегося рудного минерала несет некоторый заряд, то со стороны раствора вблизи ее создается избыток ионов противоположного знака. Помимо электростатических сил притяжения на эти ионы оказывает влияние и общее тепловое движение молекул и ионов растворителя и растворенного вещества — продуктов окисления рудных минералов. В связи с этим распределение ионов (в условиях гипергенеза — чаще всего анионов, поскольку минеральные электроды имеют, как правило, положительный заряд) в двойном электрическом слое можно сравнить с распределением молекул газов в земной атмосфере: чем

ближе они к поверхности электрода, тем больше силы электростатического притяжения и тем выше плотность анионов и наоборот, чем дальше от поверхности минерала находятся ионы, тем их плотность меньше. Однако анионы имеют определенный радиус и, следовательно, их электрические центры не могут подойти к поверхности минерала вплотную. Поэтому непосредственно у поверхности минерала образуется слой, толщина которого определяется радиусом анионов. Потенциал внутри слоя изменяется линейно, так как в нем можно полагать отсутствие электрических зарядов. Эта часть двойного электрического слоя получила название плотного или внутреннего слоя. Другая часть двойного электрического слоя, где распределены находящиеся в тепловом движении анионы, называется диффузным слоем. Плоскость, разделяющая эти два слоя, носит название плоскости Гельмгольца. Потенциал в диффузном слое постепенно изменяется от значения в плоскости Гельмгольца ξ-потенциала до значения в середине раствора. Последнее обычно приравнивают к нулю, так как при отсутствии химических сил взаимодействия анионов с минералом оно соответствует потенциалу нулевого заряда.

На рис. 4, *а* схематически показано строение двойного электрического слоя, когда на анионы, находящиеся в нем, действуют только электростатические силы и тепловое движение. Кривые изменения потенциала в таком слое изображены на рис. 4, *б*. Как следует из теории двойного электрического слоя, чем сильнее разбавлен гипергенный раствор, тем выше абсолютное значение ξ-потенциала при одинаковом значении ЭП минерала, который определяется наложенной на электрод-минерал разностью потенциала.

Указанная сравнительно простая картина распределения потенциала в двойном электрическом слое значительно усложняется, если на адсорбированные анионы помимо электростатических сил и теплового движения действуют силы химического взаимодействия с поверхностью минерала. В этом случае суммарный заряд так называемых специфически адсорбированных анионов может превысить заряд минерала (рис. 4, *в*), и знак ξ-потенциала станет противоположен знаку ЭП минерала. Тогда распределение потенциала в двойном электрическом слое выразится кривой *2* (рис. 4, *г*).

На основе современной теории двойного электрического слоя электрохимики могут не только количественно объяснить различные свойства двойного слоя, но и рассчитывать с помощью экспериментальных данных емкость электрода, значения ξ-потенциалов, необходимые для истолкования кинетики электродных процессов. Это и есть главное научное применение теории двойного электрического слоя.

Необходимо отметить, что результаты исследовательских работ в области обогащения и переработки минерального сырья привели к накоплению измерений ξ-потенциала для некоторых распространенных рудных и нерудных минералов, в том числе и для

ряда минералов гипергенной зоны. Однако до настоящего времени эти данные не получили минералогической интерпретации в аспекте механизма гипергенных процессов.

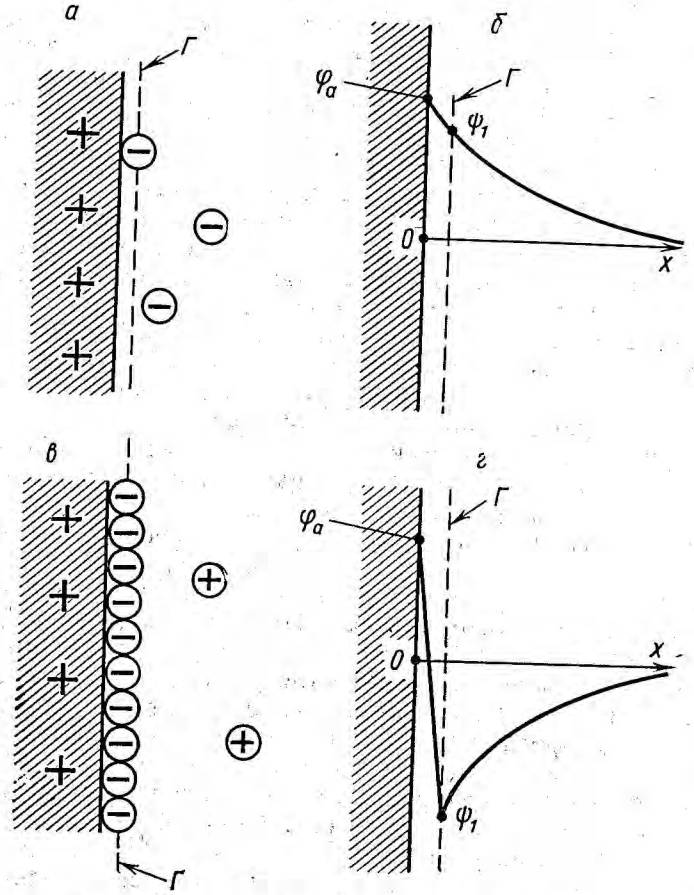


Рис. 4. Распределение зарядов и изменение потенциала в двойном слое (по Б. Б. Дамаскину и О. А. Петрию, 1965): *а* и *б* — при отсутствии специфической адсорбции ионов; *в* и *г* — при наличии адсорбции ионов. Г — плоскость Гельмгольца; x — расстояние от электрода

К числу главных факторов, определяющих интенсивность и направленность гипергенных процессов, относятся ЭП рудного минерала и окислительно-восстановительный потенциал (ОП) электролита (раствора). Естественно, что характер протекающих процессов будет во многом определяться соотношением величин двух указанных потенциалов. Имеет смысл отдельно рассмотреть возможные случаи.

1) ЭП<ОП. В данном случае раствор может играть роль окислителя, отбирая электроны у сульфида, за счет чего происходит восстановление соответствующих компонентов раствора, чаще всего — растворенного в воде кислорода. Сказанное относится к случаю, когда индивиды окисляющегося сульфида разобщены с другими сульфидными минералами, что препятствует протеканию их гальванических взаимодействий.

2) ЭП≈ОП. Такое состояние может наблюдаться, а также воспроизводиться в экспериментальных условиях (Яхонтова, Грудев, 1974), когда процесс окисления продолжался сравнительно долгое время с постепенным снижением ОП раствора и, казалось бы, без существенных отличий от случая 1. Тем не менее для реальных условий весьма существенно, что здесь продукты окисления сульфида, не подвергаясь окислительному преобразованию за счет повышенного ОП раствора, участвуют в дальнейших процессах в состоянии, определяемом полем диаграммы Eh—pH, в котором находится ЭП окисляющегося сульфида.

3) ЭП>ОП. В данном случае раствор не может играть роль окислителя, и окислительно-восстановительные процессы не происходят. Гипергенные преобразования минералов ограничиваются реакциями чисто химического замещения.

Необходимо подчеркнуть, что ЭП рудного минерала не является константой, характеризующей минерал. Он сохраняет стабильное значение в качестве константы лишь при неизменных характеристиках среды, окружающей минерал. По своему существу ЭП минерала является характеристикой системы минерал+ +среда. Отсюда следует, что для сопоставления ЭП отдельных минеральных электродов необходимо соблюдать тождество температуры и концентрации одноименных ионов в растворе (Изгарышев, Горбачев, 1951). При этом в электрохимии предпочитают пользоваться «нормальными» потенциалами, т. е. потенциалами в растворах с активностью одноименных ионов $[a]=1$. В этом случае нормальный потенциал E_0 равен определяемому на опыте потенциалу электрода E, так как по уравнению Нернста

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \lg[a]; \quad \text{при} \quad [a]=1, \quad E=E_0.$$

Следует отметить, что уравнение Нернста позволяет вычислить ЭП в том случае, когда в растворе содержатся ионы того же вещества, из которого состоит электрод. Величины нормальных потенциалов были найдены непосредственными опытами для большинства металлов.

Особые свойства рудных минералов как объекта электрохимических исследований (непостоянство состава, зависимость характера электропроводности от генезиса, полупроводниковые эффекты, варьирующие показатели гипергенной среды и др.) делают нецелесообразным, а в большом количестве и невозможным расчеты или экспериментальные измерения нормальных ЭП. На

данном этапе развития теории гипергенных процессов в рудных месторождениях более плодотворны исследования, направленные на сравнительное рассмотрение ЭП рудных минералов в определенных, фиксированных условиях водной среды (pH, ОП, солевой состав и динамика гипергенных растворов). При этом крайне важное значение приобретает не только чисто электрохимическая сторона измерений (правильная подготовка электродов, соблюдение однородности раствора, аккуратное выполнение отсчетов показаний потенциометра), но и квалифицированный геологический подход к подбору высокотипичных объектов измерений, что касается как собственно минерального электрода, так и характера среды, в которую он погружается в ходе эксперимента. Отсюда следует, что грамотная постановка измерений ЭП окисляющихся минералов возможна лишь на основе обобщения сведений по минеральному составу и гидрохимии зоны окисления изучаемого месторождения.

Классическим примером ряда ЭП рудных минералов являются данные для сульфидов в дистиллированной воде, полученные при сравнении с потенциалом медной проволоки (Смирнов, 1951):

Ряд напряжения сульфидов

Марказит	+0,37	Ковеллин	+0,20	Никелин	+0,02
Аргентит	+0,23	Пирит	+0,18	Домейкит	+0,01
Халькопирит	+0,18—0,30	Борнит	+0,17	Медь	0,0
Энаргит	+0,18—0,23	Галенит	+0,15	Антимонит	—0,17
Молибденит	+0,20	Халькозин	+0,14	Сфалерит	—0,20

К сожалению, в некоторых руководствах (Сауков, 1975) при обсуждении факторов, определяющих характер и кинетику гипергенных процессов, изложение данных по ЭП окисляющихся минералов ограничивается приведением ряда Готтшалка и Бючлера, причем может создаться впечатление о стабильности этого ряда, его независимости от внешних условий. Между тем нельзя забывать, что указанный ряд справедлив лишь для условий, в которых был получен, и при переходе от дистиллированной воды к подкисленной или подщелоченной претерпевает существенные изменения. При исследовании ЭП минералов необходимо также иметь в виду, что равновесие поверхности минерала с плотной (внутренней) частью двойного электрического слоя раствора устанавливается не мгновенно, а на протяжении некоторого отрезка времени, который даже в условиях лабораторного эксперимента с принудительным восстановлением однородности раствора может длиться многие часы, а в природе может быть несравненно более длительным. Поэтому различные исследователи (Свешников, 1967 и др.) уже давно оперируют понятием стационарного ЭП, т. е. такой величины последнего, которая устанавливается в стабильных условиях взаимодействия на протяжении достаточного промежутка времени и в дальнейшем колеблется только в пределах

погрешности измерений. Особо надо отметить, что стационарный ЭП минерала может иметь различные значения в зависимости от среды в начальный период взаимодействия поверхности минерала с раствором, даже если основные характеристики среды после установления стационарного ЭП совпадают. Так, для кобальтина в дистиллированной воде имеет место обратная зависимость (Яхонтова, Грудев, 1972).

Начальное значение pH воды	5,6	6,2	6,5	6,6
Установившийся ЭП кобальтина	+0,45	+0,43	+0,38	+0,38

Следовательно, можно надеяться, что после проведения достаточного количества соответствующих измерений появится возможность определять обстановку начала процесса окисления минерала путем замера его ЭП при проведении полевых работ. Иными словами, открывается возможность использования своеобразного геологического палеопотенциометра.

Переходя к собственно электродным процессам, происходящим на границе природного проводника с водным раствором, необходимо отметить, что они разнообразны и сложны. Наиболее важными из них являются: 1) переход вещества минерала в виде ионов в раствор и обратно и 2) избирательная адсорбция ионов раствора на поверхности минерала. Поскольку ионы представляют собой электрически заряженные частицы, то их передвижение создает электрический ток. Плотность тока, обусловленного постоянно протекающим обменом ионов между электронным проводником и раствором, называется током обмена. В определенных условиях устанавливается динамическое равновесие между ионами, поступающими в раствор и осаждающимися на минерале, и ток обмена становится устойчивым. Если ток обмена осуществляется только с одним типом ионов, например катионами контактирующего с раствором минерала, то минерал приобретает равновесный (обратимый) ЭП. Этот ЭП может быть рассчитан в соответствии с законами термодинамики, исходя из соответствующих констант. Если же ток обмена осуществляется разными ионами, т. е. на минерале осаждается один, а в раствор переходит другой тип ионов, то ЭП минерала будет неравновесным (необратимым). Учитывая сложный состав большинства рудных минералов, нетрудно представить, что в условиях гипергенного раствора, омывающего окисляющийся минерал, вероятность возникновения равновесного потенциала чаще невелика. Тем не менее в некоторых случаях, при рассмотрении относительно простых по составу минералов в несложных растворах, можно пользоваться понятием равновесного ЭП в качестве модели первого приближения.

Среди равновесных ЭП различают: обратимые (равновесные) ЭП металла первого и второго рода; окислительно-восстановительные потенциалы (ОП) и потенциалы равновесия газовых электродов. Обратимый ЭП первого рода определяется равновесным процессом перехода ионов в раствор соли и осаждения их на металле

по схеме $Me = Me^+ + \bar{e}$. Зависимость равновесного ЭП от активности (концентрации) собственных ионов в растворе определяется уравнением Нернста (Томашев, 1960).

Равновесный ЭП второго рода является обратимым по отношению к аниону раствора соли данного металла. На этом принципе основана работа каломельного электрода, являющегося одним из электродов сравнения ($Hg + Cl^- = HgCl + \bar{e}$). В этих условиях направление указанной реакции, а следовательно, и ЭП электрода будут определяться активностью хлора.

Окислительно-восстановительные равновесные потенциалы реализуются на металлических электродах, где обмен ионами между металлом и раствором отсутствует, а скачок потенциала обусловлен другими причинами. Он характеризует установление в растворе равновесия какого-либо окислителя (ox) с его восстановленной формой (red): $ox + \bar{e} = red$. В этом случае

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[a_{ox}]}{[a_{red}]},$$

где E_0 — ОП при активности окислителя и восстановителя, равной 1. Если ОП на инертном минерале обусловлен системой, в которой окислителем или восстановителем является газообразный продукт, он будет соответствовать потенциалу газовых электродов. Последний может быть связан с реакциями типа

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-; \quad 2H^+ + 2\bar{e} = H_2; \quad Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-,$$

где O_2, H^+ и Cl_2 — окислители, а OH^-, H_2 и Cl^- — восстановители. В случае водородного и кислородного газовых электродов ЭП определяется формулами

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[a_{H^+}]}{P_{H_2}} \quad \text{и} \quad E = E_0 \frac{RT}{nF} \lg \frac{P_{O_2}}{[a_{OH^-}]},$$

где E_0 — потенциал газового электрода при парциальном давлении газа и активности окислителя и восстановителя, равных единице.

Неравновесный стационарный ЭП минерального электрода обусловливается разными реакциями, одна из которых обычно является преобладающей и характеризуется большим по сравнению с другими током обмена. Поэтому в зависимости от характера ведущей реакции стационарный ЭП минерала может быть приведен к равновесным обратимым потенциалам первого или второго рода, окислительному потенциалу или потенциалу газовых электродов. До сих пор нет единой точки зрения относительно природы ЭП сульфидного электрода и роли различных факторов в формировании естественного потенциала сульфидных месторождений (Свешников, 1962). Очевидно, что в зоне гипергенеза стабильные и изменяющиеся сульфиды должны характеризоваться различной

ролью отдельных процессов формирования электродного потенциала. Так, потенциал сравнительно устойчивых сульфидов должен определяться в основном окислительно-восстановительным потецциалом раствора, а при наличии растворенных газов — иметь характер газового электрода. Можно предполагать также, что ЭП сульфидов должен представлять собой преимущественно обратимый потенциал первого и второго рода. До недавних пор было принято считать, что главным должен быть ЭП второго рода, в связи с тем что в сульфиде объектом окисления является сера в виде сульфидного аниона. Исследования характера связи в сульфидах, основанные на теории электроотрицательности, привели к выводу, что сульфиды нельзя относить к чисто ионным соединениям, что только и могло оправдывать отмеченный выше подход к рассмотрению ЭП. Металлы сульфидов не просто переходят в виде катионов в раствор, но и испытывают преобразования электронной оболочки типа окислительно-восстановительных процессов. В связи с этим обратимые ЭП первого рода при окислении сульфидов должны играть существенную роль в формировании неравновесного потенциала. Таким образом, возможная природа ЭП каждого сульфида должна рассматриваться отдельно с учетом его электронной конституции и характера омывающего его раствора.

Исследованиями (Яхонтова и др., 1966; 1970; 1974) показано, что арсенидные и сульфоарсенидные минералы в условиях, близких к природным, могут быть охарактеризованы стационарными ЭП. Так, для арсенидов в дистиллированной воде при повышении pH от 5,6 до 5,8 они устанавливаются на уровне: саффлорит +0,28 В, лёллингит +0,19 В, шмальтин +0,18 В, никелин +0,07 В (неполностью стационарен). Удалось получить вполне определенные зависимости, связывающие ЭП арсенидов и сульфоарсенидов с pH среды и составом гипергенных растворов. Совокупность этих данных с соответствующими результатами минералогических наблюдений не оставляет сомнений в том, что ЭП арсенидов и сульфоарсенидов относится к категории неравновесных, поскольку в его формировании принимают участие обратимые ЭП всех четырех указанных типов с неясной относительной ролью каждого.

Природные гальванические пары. Естественные полупроводники электричества — рудные минералы — взаимодействуют в зоне окисления не только с гипергенными растворами, но и друг с другом. При соприкосновении двух проводящих минералов между ними возникает электродвижущая сила, если оба минерала находятся в контакте с электропроводной средой. Роль различных минералов могут играть неодинаково ориентированные индивиды одного и того же минерала, если последний характеризуется электрической анизотропией. Контакт минералов с электропроводной жидкостью в большинстве случаев обеспечивается, поскольку в зоне окисления постоянно циркулируют гипергенные растворы,

в то время как для функционирования природных гальванических элементов достаточно даже тонкой пленки воды, поглощенной из влажного воздуха. На рис. 5 показано, что при соприкосновении арсенопирита с никелином образуется накоротко замкнутый гальванический элемент, отрицательным полюсом которого является никелин, а положительным — арсенопирит. Никелин растворяет-

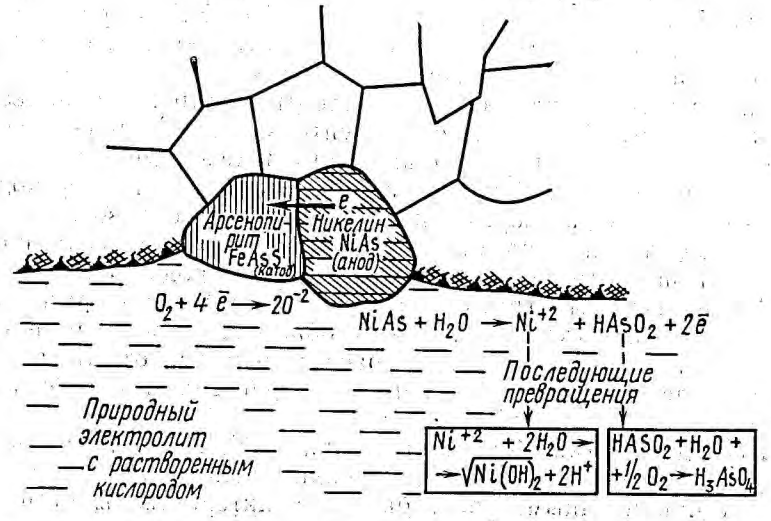


Рис. 5. Гальванические взаимодействия с участием гипергенного раствора и арсенопиритовой замкнутой пары

ся с образованием ионов Ni и As, а на арсенопирите происходит восстановление имеющихся около него ионов.

Нет сомнения в том, что токи, возникающие в результате функционирования природных гальванических пар, служат одной из активных сил развития зоны гипергенеза рудных месторождений. Однако экспериментально это начали изучать лишь в последние двадцать лет. Что же касается проблемы взаимодействия систем природных гальванических микроэлементов с естественным макроэлементом, которым является частично погруженное в подземную воду рудное тело, то здесь остается открытым целый ряд вопросов.

Авторами исследовано электрохимическое взаимодействие некоторых арсенидных минералов, контактирующих друг с другом, с предварительным электрохимическим изучением соответствующих минералов (лёллингита, никелина, саффлорита и шмальтина), с построением для них химически интерпретированной диаграммы ЭП — pH и с экспериментальным определением характера (кинетики и продуктов) электрохимического взаимодействия арсенидов друг с другом и с прочими минералами полупроводникового типа.

Возникающие в ходе опытов твердые продукты окисления были микроскопически исследованы, а результаты экспериментов всесторонне сопоставлены с природными гипергенными образованиями. Дополнительно также учитывались данные анализа растворов, формирующихся при искусственном окислении пар минералов, что позволило количественно охарактеризовать скорость и характер изменения рудных минералов в смесях по сравнению с мономинеральными фракциями.

Переходя к рассмотрению полученных результатов, следует отметить, что когда арсенидные электроды не замкнуты в гальванические пары, область изменения pH раствора при стабилизации ЭП оказалась очень узкой (5,6—5,8). Как видно из табл. 41, не-

Таблица 41

Стационарные потенциалы арсенидов и кислотность (pH) электролита в условиях разобщенных и контактирующих минералов (Яхонтова, Грудев, 1966)

Присоединяемый арсенид	Рассматриваемый арсенид				
		саффлорит 0,28 5,6—5,8	лёллингит 0,19 5,6—5,8	шмальтин 0,10 5,6—5,8	никелин 0,07 5,6—5,8
Саффлорит			0,17 5,4—6,3	0,09 4,5—5,9	0,08 5,3—6,2
Лёллингит		0,22 5,4—6,3		0,09 4,6—6,0	0,08 5,4—6,2
Шмальтин		0,27 4,5—5,9	0,18 4,6—6,0		0,07 5,6—6,5
Никелин		0,22 5,3—6,2	0,17 5,4—6,2	0,09 5,6—6,2	

контактирующие друг с другом минералы в этих условиях имели следующие установившиеся потенциалы: саффлорит +0,28, лёллингит +0,19, шмальтин +0,10 и никелин +0,07 В. В опытах с арсенидами, замкнутыми в гальванические пары, величина pH среды в начале опытов оказалась заметно меньше (иногда 4,5), а конечная (когда потенциалы минералов стабилизировались), наоборот, повысилась до 6,5. Особенно характерно это для никелевых пар — шмальтиновых и никелиновых. Более глубокое изменение состояния раствора, в который были погружены замкнутые в гальваническую пару арсениды, можно объяснить более высокой электрохимической активностью контактирующих друг с другом минералов и образованием продуктов их взаимодействия. Никельсодержащие арсениды, характеризующиеся относительно легкой выщелачиваемостью металлов, способствуют изменению состава и pH раствора в большей степени.

Одним из главных показателей химической активности контактирующих минералов является величина их ЭП. Известно, что при pH среды около 6 ЭП арсенида определяется главным образом активностями образующихся катионов раствора (Co^{+2}, Ni^{+2} и Fe^{+3}), а также кислотностью электролита. Чем выше активность катионов и ниже pH среды, т. е. чем интенсивнее процесс окисления минерала, тем выше потенциал анодного арсенида. Арсенид-катод должен быть более устойчивым, а его ЭП более стабильным (Яхонтова, Грудев, 1966).

Результаты экспериментов неизменно показывают, что при омывании окисляющихся минералов природным гипергенным раствором функционирование естественных гальванических микроэлементов слабопроточной среды постепенно затухает вследствие уменьшения различия ЭП партнеров, что служит ярким проявлением принципа Ле-Шателье.

В природных водах содержатся катионы H^+, Ca^{+2}, Na^+, Mg^{+2} и рудных элементов, а также растворенный кислород. Из них на минеральном катоде могут быть разряжены лишь водород и Cu^+ с образованием самородной меди, а также восстановлен кислород до ионов OH^-. При соприкосновении саффлорита с более электроотрицательным никелином растворяться будет никелин, а саффлорит будет нерастворимым положительным электродом. Точно так же во всех случаях контакта минералов более электроотрицательные будут растворяться, а на более электроположительных будет выделяться водород или некоторые специфические гипергенные продукты. Это явление в современной технике именуется контактной коррозией.

Полученные для арсенидов результаты измерений, сведенные в табл. 41, показывают: 1) потенциал саффлорита, который во всех случаях был катодным электродом, значительно уменьшался; 2) потенциал никелина — неизменно анодного арсенида — изменился очень мало, причем только положительно; 3) потенциал прочих арсенидов, являвшихся в половине экспериментов катодом, а в другой — анодом, проявил вполне определенную отрицательную тенденцию, хотя порядок величины ее и сопоставим с погрешностью измерений ЭП.

Для интерпретации результатов опытов на арсенидах необходимо тщательно исследовать и всесторонне учитывать состав минералов и особенности внутреннего строения их индивидов. Для рассматриваемых минералов очень важным фактором является их железистость (саффлорит, шмальтин), общее содержание в арсениде никеля (шмальтин), соотношение между изоморфными компонентами (кобальтовая и никелевая составляющие в шмальтине). Экспериментально установлено, что начальный этап окисления железо-кобальт-никелевых арсенидов характеризуется несколько разновременным выносом этих минералов в раствор, что свидетельствует о весьма существенной роли инициируемых гальваническими взаимодействиями процессов неорганической экстракции. Так как ЭП минерала определяется активностями (концентрациями) катионов, образовавшихся в ходе их окисления, то в условиях отвода этих катионов из сферы реакций он будет более низким. Удаляемым компонентом в проведенных опытах можно считать ион Fe^{+3}, который при pH раствора 5—6 образует гидроокись и может частично высадиться на поверхность электрода, существенно преобразовав со временем функционировавшую электрохимическую цепь. В противоположность этому безжелезистый никелин несколько увеличивает потенциал, что можно объяснить только возросшей электрохимической окисляемостью его в замкнутой паре и интенсивным накоплением никеля в гальванической ячейке. Тем не менее нет оснований полагать, что понижение потенциала арсенида связано некоторой обратной зависимостью исключительно с содержанием в нем железа. Здесь имеет значение не столько количество железа, сколько прочность его связывания в кристаллической решетке минерала, а также конституционная и агрегатная однородность последнего. Примером может служить сравнительно маложелезистый шмальтин, который в ходе окисления на первом этапе быстрее и в большем количестве теряет железо, чем высокожелезистый лёллингит (Яхонтова, Раудонис, 1956). Процесс окисления шмальтина с электрохимических позиций представляется особенно сложным, так как из-за неоднородности строения индивидов, а также резко выраженного зонального и неравномерного распределения Co, Ni и Fe в объеме индивидов он напоминает многоэлектродную гальваническую батарею, которой, по всей вероятности, и является в условиях зоны гипергенеза. Эта возможность должна учитываться при рассмотрении других естественных гальванических пар, составленных минералами зональной структуры.

Имея в виду сложность химического состава электродов природных гальванических пар, следует считаться с параллельным протеканием на границе фаз и в растворе одновременно нескольких процессов как сопряженных, так и обособленных. В связи с этим не удивительно, что некоторые экспериментальные факты (уменьшение величины ЭП минерала-катода в ходе развития процесса и др.) говорят о возможности параллельного окисления обоих контактирующих минералов, что исключается в классических коррозионных системах с участием металлов (Изгарышев, Горбачев, 1951). Поэтому в ряде случаев при замыкании окисляющихся минералов в пары консервация электроположительного и усиленная деструкция электроотрицательного могут проявляться не в абсолютном виде, а в форме тенденции, маскируемой параллельно протекающими процессами.

Интенсивность контактной коррозии сильно зависит от разности потенциалов, электропроводности жидкой среды, а также от присутствия кислорода воздуха. Возможно возникновение разностей потенциалов при контакте минералов, подвергавшихся терми-

ческим и механическим воздействиям, и при наличии возникших химическим путем гидроокислов железа. Последние могут обладать электропроводностью и характеризоваться собственным потенциалом, давая начало функционированию новых своеобразных гальванических пар. Однако сплошные пленки продуктов окисления могут оказывать и консервирующее влияние, что зависит от того, насколько способны они по своим механическим свойствам противодействовать проникновению воды и воздуха к рудному минералу и насколько совершенно их прилипание на минерале. Кроме того, нельзя не считаться с тем, что во многих случаях гальванические процессы отдельных участков естественных гальванических систем противодействуют друг другу: только при благоприятном стечении обстоятельств некоторые токи остаются некомпенсированными, и тогда работа микропар будет сопровождаться более или менее равномерной контактной коррозией (Изгарышев, Горбачев, 1951).

Полученные для арсенидов, а также и для других рудных минералов результаты показывают, что потенциалы контактирующих минералов имеют различный знак и величину изменения в ходе развития процесса, и уже на начальном этапе окисления порядок минералов в любом так называемом «ряду напряжения» может претерпеть существенные изменения. Это подчеркивает необходимость крайней осторожности в использовании рядов такого рода для различных прогнозов развития процессов окисления рудных ассоциаций. Необходимо учитывать также, что уже на раннем этапе окисления контакты между зернами минералов изменяются. В связи с этим электрохимическое взаимодействие между ними может приобрести иной характер или совершенно прекратиться, и тогда «ряды напряжения» полностью утрачивают свое значение. Так, исследование характера окисления никелин-раммельсбергитовых ассоциаций, почти всегда содержащих некоторое количество шмальтина, показало, что на начальном этапе этого процесса происходит образование так называемых сажистых продуктов окисления (Яхонтова, Раудонис, 1957). Состав этих веществ представлен тонкодиспергированными реликтовыми арсенидами в виде сажистой массы, пропитанной аннабергитом и в меньшей степени — арсенолитом. Возможности образования сажистых руд способствует тонкозернистое сложение раммельсбергита, насыщенного зернами, эмульсионными вкрапленниками и отдельными узкими зонами никелина и шмальтина. Величина удельной поверхности взаимных контактов арсенидов в связи с этим резко увеличена, что обеспечивает экстенсивное электрохимическое взаимодействие минералов. Поэтому, когда в процессе окисления по контактам зерен арсенидов никеля интенсивно развивается аннабергит, иногда сопровождаемый арсенолитом, мельчайшие фрагменты арсенидов разобщаются, оказываясь в арсенолит-аннабергитовом чехле. Из-за непроводимости чехла дальнейший процесс разложения арсенидных частиц практически прекращается.

Интересные результаты были получены авторами (1973) для арсенопирита, замыкаемого в гальванические пары с арсенидами, сульфоарсенидами и сульфидами:

	ЭП арсенопирита, В	Время установления ЭП, ч
Пирит	0,37	1
Аллоклазит	0,34	2
Кобальтин	0,33	2
Герсдорфит	0,29	4
Саффлорит	0,32	4
Шмальтин	0,33	4—5
Лёллингит	0,23	2
Никелин	0,20	более 6

Из этих данных видно, что контактное соседство кобальтина, аллоклазита и саффлорита удерживает ЭП арсенопирита на уровне, близком к стационарному в дистиллированной воде — 0,32. Работа гальванической пары пирит — арсенопирит повышает его, в то время как никелевые минералы (герсдорфит и особенно никелин), а также лёллингит заметно снижают. Более того, стабилизация потенциала арсенопирита, находящегося в контакте с герсдорфитом и никелином, протекает медленно и неровно. Чем больше различие в составе минералов, образующих гальваническую пару, тем длительнее процесс установления потенциала. Пара арсенопирит — никелин не подходит к стабилизации даже через 6 ч после начала эксперимента, в то время как пирит повышает ЭП арсенопирита со стабилизацией в очень короткий срок (не более 1 ч).

Особое положение среди арсенидов по воздействию на величину ЭП арсенопирита занимает лёллингит, значительно снижающий этот потенциал, стабилизация которого протекает в значительно более короткие сроки. Вероятно, важную роль играют особенности распределения плотности электронного облака в структуре лёллингита. Этот минерал имеет повышенную структурную устойчивость, поскольку в нем атом железа имеет только 4 несвязанных электрона, в то время как в структуре типа арсенопирита (арсенопирит, саффлорит) — марказита (марказит, раммельсбергит) таких электронов 5—6 и, наконец, в структуре типа пирита (пирит, каттиерит, ваэсит, кобальтин, герсдорфит) — 6 электронов и более.

Следует также отметить, что ЭП арсенопирита ниже, чем пирита. Таким образом, при их гальваническом взаимодействии арсенопирит играет роль анода, что и приводит к его быстрому окислению. Чем больше удельная поверхность контакта арсенопирита и пирита, тем шире развивается процесс окисления. Последнее характерно для руд, в которых оба минерала образуют мелкую взаимную вкрапленность, что создает сравнительно боль-

шую площадь контактной поверхности (Южно-Покровское месторождение в Забайкалье). В зоне окисления таких месторождений развит скородит, замещающий арсенопирит.

Выше показано, что гальваническое взаимодействие арсенопирита с сульфоарсенидами (кобальтином, аллоклазитом) и некоторыми арсенидами (шмальтином, саффлоритом) удерживает ЭП минерала на свойственном ему уровне, в то время как лёллингит, никелин и герсдорфит заметно снижают его. Это приводит к тому, что при прочих равных условиях вероятность окисления арсенопирита в составе лёллингит-герсдорфит- и никелинсодержащих руд выше, чем в составе минеральных ассоциаций, содержащих кобальтин, аллоклазит, шмальтин и саффлорит. Тем не менее в обоих случаях арсенопирит, находясь в контакте с этими минералами, играет роль катода, что приводит к его относительно большей устойчивости.

Материалы по минералогии арсенопиритсодержащих месторождений и рудопроявлений кобальта и никеля свидетельствуют о незначительном гипергенном изменении арсенопирита при глубоком окислении сопутствующих арсенидов. Примерами могут служить Северное Дашкесанское месторождение, где арсенопирит находится в ассоциации с кобальтином и глаукодотом; Абаканское — арсенопирит в ассоциации со шмальтином и саффлоритом в карбонатных рудах, секущих магнетитовую залежь; рудный район Добшина (ЧССР) — арсенопирит в карбонатных жилах ассоциируется с никелином, герсдорфитом и лёллингитом.

При оценке гальванических взаимодействий для развития зоны гипергенеза в соответствии с современной теорией коррозии необходимо рассматривать электрохимические явления как одну из ступеней в сложном процессе окисления минералов. Первостепенное значение следует придавать изучению раннего этапа окисления, поскольку начало процесса во многом определяет его дальнейшее развитие и результаты. В качестве примера можно привести окисление шмальтина в смеси с пиритом, когда электрохимическое начало приводит к полному затуханию окисления арсенида, несмотря на его анодную функцию в гальванической паре (Яхонтова и др., 1965). Практический интерес представляет использование гальванических моделей для интерпретации процессов окисления техногенной природы, проявляющихся в условиях добычи, хранения и перевозки руд. На рис. 6 данные электрохимического изучения норильских сульфидов представлены в виде графиков ЭП — pH, наложенных на диаграмму состояния Fe, Cu, Ni и S, а на рис. 7 показано поведение ЭП главных рудных минералов, когда они контактируют друг с другом. Эти материалы свидетельствуют о том, что в случае обособления сульфидов (вкрапленные руды) наиболее устойчив пирротин, у которого при различных значениях pH среды сохраняется относительно высокий ЭП. При контактировании минералов (массивные руды) в устойчивую катодную позицию переходят кубанит и халькопирит.

Пирротин в этих условиях подвергается интенсивному анодному растворению. В кислых средах при pH менее 2—3 — норильские руды при окислении засоряют сернистым газом атмосферу рудников, складов и судовых трюмов, в которых транспортируется руда. При этом диапазон pH для образования сернистого газа из вкрап-

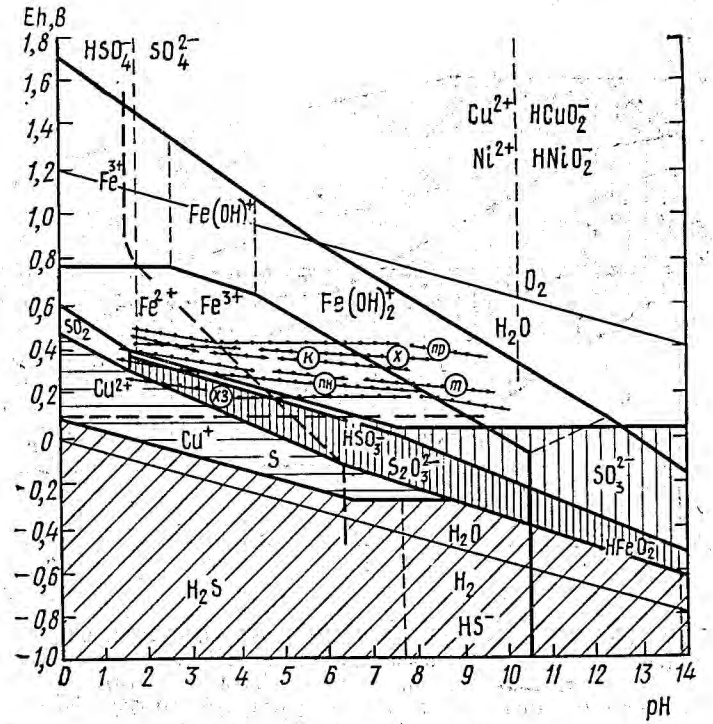


Рис. 6. Диаграмма состояния S, Fe, Cu и Ni в H_2O при +25° с результатами измерения электродных потенциалов сульфидов (пр — пирротин; х — халькопирит; к — кубанит; т — талнахит; пн — пентландит; хз — халькозин). Различной штриховкой выделены области существования некоторых форм S. Жирными линиями обозначено изменение валентности иона в жидкой (сплошными) и твердой (штриховыми) фазах. Вертикальные пуктирные линии соответствуют равенству активностей различных форм элемента в одной и той же валентности (по Л. К. Яхонтовой, А. П. Грудеву, 1974)

ленных руд расширяется в полном соответствии с рядом уменьшения ЭП сульфидов в кислой среде: халькопирит→талнахит→пентландит→халькозин. В массивных рудах источником сернистого газа может быть и пирротин.

Экстрагирование в системе минерал — раствор. Экстрагированием называется извлечение одного или нескольких компонентов

из сложного твердого вещества путем избирательного растворения. В качестве растворителя рассматривается жидкость (экстрагент), в которой хорошо растворяется извлекаемый компонент и плохо — другие составные части твердого тела. Под выщелачиванием в минералогии и химической технологии понимают экстрагирование в системе твердое тело — жидкость с использованием экстрагента — воды (Касаткин, 1971).

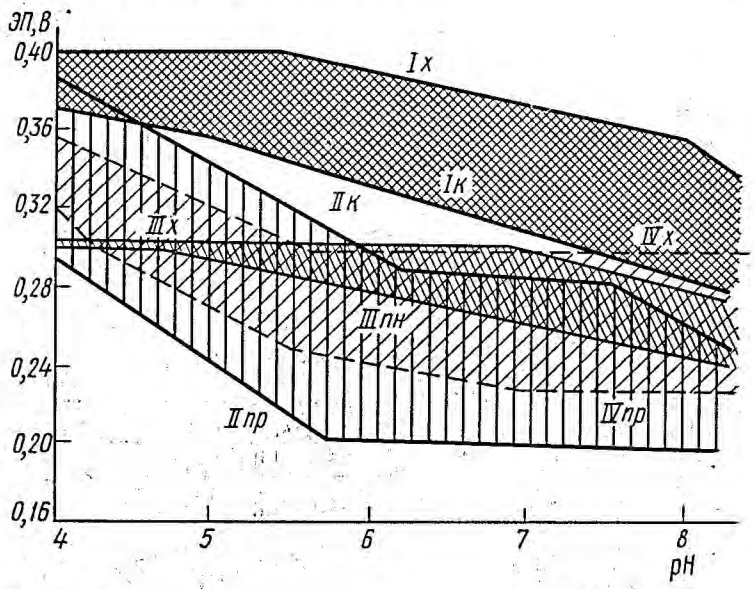


Рис. 7. Зависимость электродного потенциала кубанита, пирротина, халькопирита и пентландита в парах от pH натрий-сульфатного электролита (по Л. К. Яхонтовой и др., 1975):
I — кубанит-халькопиритовая, II — пирротин-кубанитовая; III — пентландит-халькопиритовая; IV — пирротин-халькопиритовая пары сульфидов

Экстрагирование в системе твердое тело — жидкость существенным образом отличается от жидкостной экстракции, которая протекает в гетерогенной системе жидкость — жидкость, состоящей из двух легко деформируемых фаз. В гипергенной зоне несмешивающиеся жидкости пока не зафиксированы, поэтому рассмотрение процессов жидкостной экстракции не представляет интереса.

Извлекаемое из твердых частиц вещество может находиться в порах либо в виде раствора, заполняющего поры частиц, либо в виде твердого растворимого вещества. В первом случае экстрагирование связано с диффузией растворенного вещества из порового объема частицы в окружающую жидкую среду. Во втором — диффузии предшествует растворение извлекаемого вещества. Таким образом, процесс экстрагирования может включать в себя

стадию растворения. Исследование механизма гипергенных процессов указывает на особую важность второго случая. Он имеет место тогда, когда перед собственно экстрагированием происходит окисление рудного минерала, в результате чего поры реликтового скелета заполняются растворимыми продуктами окисления. Последние в дальнейшем становятся объектами естественного экстрагирования.

Однако необходимо иметь в виду, что при всех обстоятельствах экстрагирование и растворение — разные процессы. В условиях растворения движущаяся жидкость контактирует с поверхностью растворения на протяжении всего процесса. При переходе в основную массу жидкости вещество диффундирует сквозь пограничный диффузионный слой, сопротивление которого невелико (Аксельруд, Лысянский, 1974). При экстрагировании твердого вещества из пористых частиц это вещество растворяется и диффундирует в основную массу жидкости, в то время как инертный пористый скелет остается в неизменном виде. Такого рода процесс сначала протекает у поверхности пористой частицы, благодаря чему здесь возникает периферийный слой, который содержит заключенную в порах неподвижную жидкость и не содержит извлекаемого вещества в твердом виде. Этот увеличивающийся по толщине слой отделяет движущуюся жидкость от извлекаемого твердого вещества. Диффузионное сопротивление такого слоя значительно превышает диффузионное сопротивление пограничного слоя при растворении. Поэтому скорость растворения вещества значительно выше скорости его извлечения из пористых тел.

На первых стадиях экстракционных процессов масса пористого реликтового скелета изменяется медленно, поэтому к ней целесообразно относить массу содержащегося в окисленных частицах извлекаемого вещества M. Величина $X = \frac{M}{M_н}$, где $M_н$ — масса неизвлекаемого вещества (масса скелета), в химии — массосодержание пористого тела (Аксельруд, Лысянский, 1974). Мерой содержания извлекаемого вещества может служить также его массовая доля в окисленных частицах $X_д = \frac{M}{M + M_н} = \frac{X}{1 + X}$ или объемное содержание вещества $X_у = \frac{M}{V}$, где V — объем пористого тела, в котором содержится масса M. Любая из трех указанных величин может использоваться для оценки локальных содержаний вещества в пространстве, ограниченном объемом окисленной пористой частицы $V_ч$, или средних содержаний по этому объему.

В условиях экстракционного процесса массосодержание окисленных пористых частиц уменьшается во времени и вдоль направлений, отвечающих наибольшему градиенту проникновения экстрагента. Задача теории формирования зоны окисления — предсказать темп этого снижения, установить зависимость массосодержания от времени и положения гипергенного экстрагирования в раз-

резе зоны окисления. При экспериментально воспроизводимом процессе массосодержание частиц может быть определено путем отбора проб твердой фазы или жидкости и последующего химического анализа.

Механизм естественного экстрагирования рассматривается на основе соотношений, связывающих массосодержание с концентрацией в порах и другими характеристиками окисленного пористого

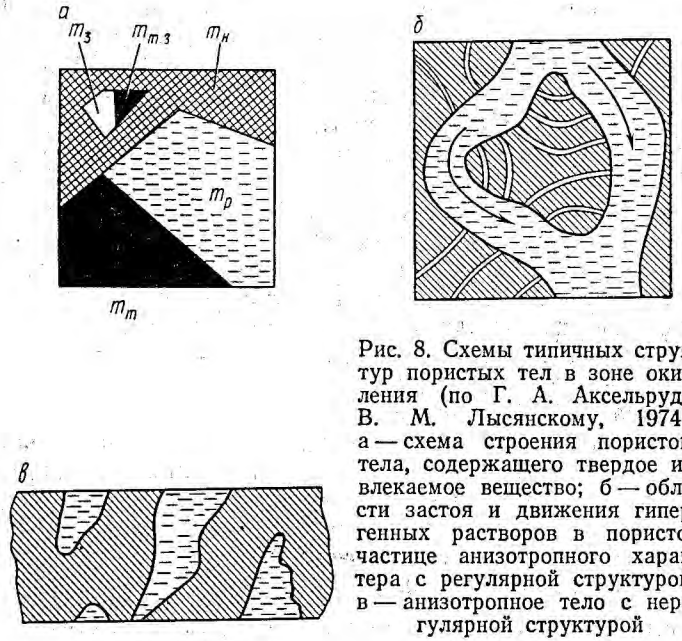


Рис. 8. Схемы типичных структур пористых тел в зоне окисления (по Г. А. Аксельруду, В. М. Лысянскому, 1974): а — схема строения пористого тела, содержащего твердое извлекаемое вещество; б — области застоя и движения гипергенных растворов в пористой частице анизотропного характера с регулярной структурой; в — анизотропное тело с нерегулярной структурой

тела (рис. 8). Для этого используется следующая система уравнений для параметров, определяющих структуру пористых тел, содержащих извлекаемое окисленное вещество в твердом виде:

$$m_р = \frac{U_р}{P_р}; \quad m_н = \frac{U_н}{P_н}; \quad m_т = \frac{U_т}{P_т}; \quad m_{тз} = \frac{u_{тз}}{P_{тз}};$$

$$m_р + m_н + m_т + m_{тз} = 1,$$

где $m_р$ — объемная доля пор, заполненных жидкостью; $m_з$ — то же, закрытых в инертном реликтовом носителе пор; $m_н$ — то же, занимаемая инертным реликтовым носителем; $m_т$ — доля объема, занятая извлекаемым окисленным твердым веществом; $m_{тз}$ — объемная доля твердого окисленного вещества, закрытого в инертном реликтовом носителе; U — масса отдельных фаз; $U_р$ — масса раствора в единице объема пористого окисленного тела; $P_р$, $P_н$, $P_т$ — плотности соответственно: раствора, реликтового носителя и твердого окисленного извлекаемого вещества; c — концентрация раствора в порах (Аксельруд, Лысянский, 1974).

Некоторые количественные закономерности гипергенного экстрагирования продуктов окисления шмальтина, раммельсбергита, никелина и саффлорита медленно просачивающимися углекислыми и кислородсодержащими растворами, т. е. экстрагирования

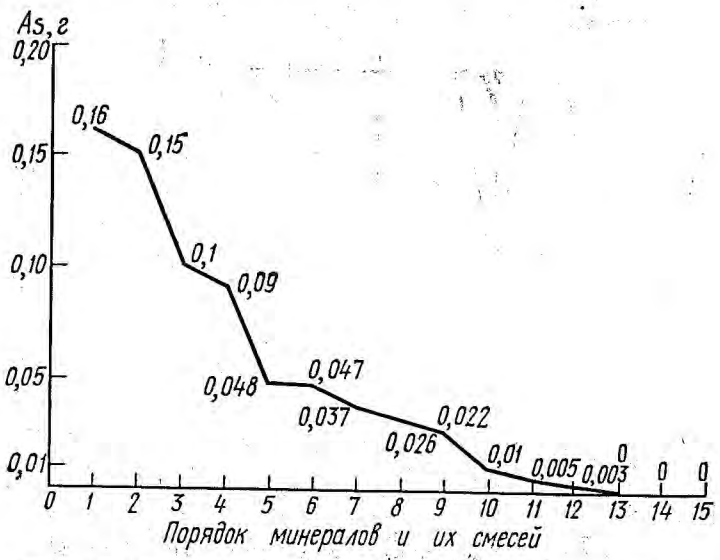


Рис. 9. График выделения мышьяка в виде арсенолита из арсенидов и их смесей за 25 сут окисления (по Л. К. Яхонтовой, П. А. Раудонису, 1956):
1 — шмальтин + раммельсбергит; 2 — шмальтин + никелин; 3 — раммельсбергит; 4 — шмальтин; 5 — раммельсбергит + никелин; 6 — шмальтин + саффлорит; 7 — раммельсбергит + лёллингит; 8 — раммельсбергит + саффлорит; 9 — шмальтин + лёллингит; 10 — саффлорит + никелин; 11 — саффлорит + лёллингит; 12 — никелин + лёллингит; 13 — саффлорит; 14 — никелин; 15 — лёллингит

в динамических условиях, были изучены во время специального эксперимента, описанного в гл. 4 (Яхонтова, Раудонис, 1956). Здесь они рассмотрены с точки зрения процесса экстрагирования.

В течение 120 сут происходил вынос отдельных элементов из минералов и накопление их в фильтратах, а также возникновение вторичных соединений на поверхности зерен окисляющихся арсенидов. Раммельсбергит интенсивно покрывался яблочно-зеленой корочкой аннабергитового состава. Шмальтин «зацветал» пучками бледно-розового эритрина в ассоциации с арсенолитом и желтовато-бурым арсенитом железистого состава. Никелин около 50 сут оставался без изменения в обоих случаях. Саффлорит, подобно никелину, в течение 60 сут окислялся незначительно, приобретая

лишь фиолетовую побежалость. Мышьяк относится к числу элементов, наиболее легко и в большом количестве выносимых из изученных арсенидов, которые по возрастанию потери его образуют ряд: саффлорит — никелин — раммельсбергит — шмальтин (рис. 9).

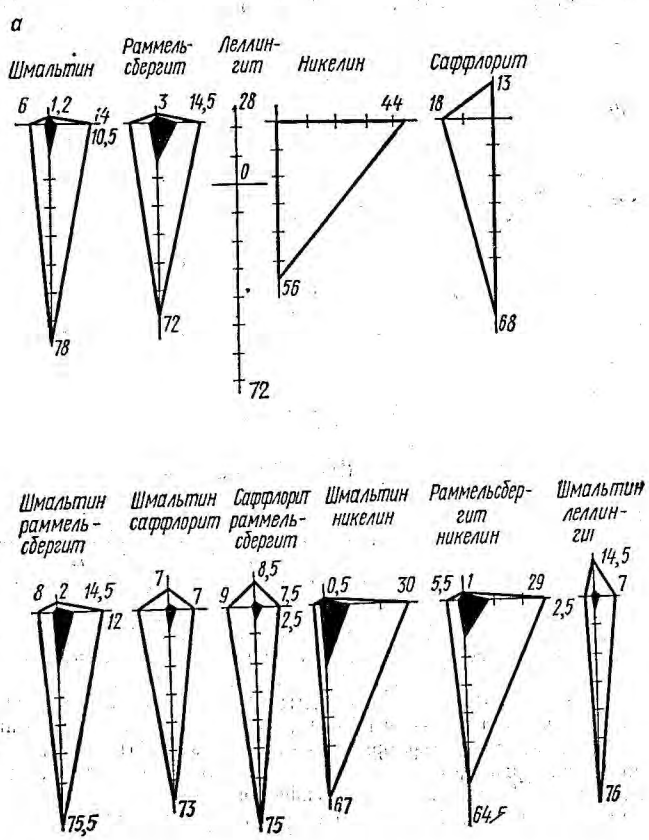
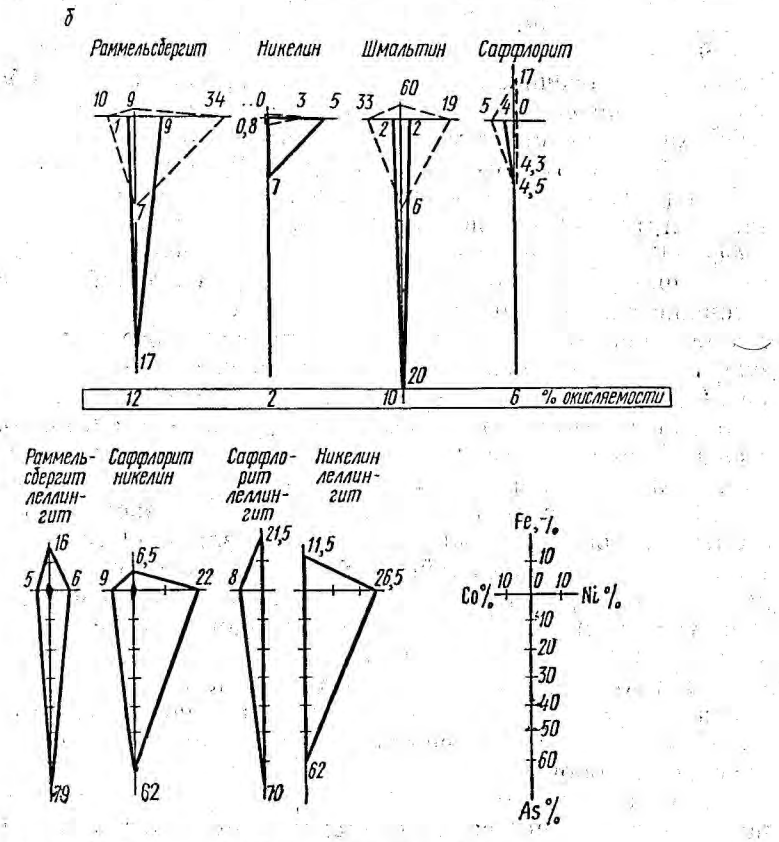


Рис. 10. Результаты опытов по выщелачиванию арсенидов
а — диаграммы состава арсенидов, показывающие экстра-
б — графики количественных соотношений между элемен-
крепленными на месте (пунктирный контур); в — диаграм-
ние элементов (черные поля)

Железо, кобальт и никель обладают высокой инертностью по сравнению с мышьяком и попадают в экстрагент в ничтожно малом количестве. Следовательно, их можно рассматривать входящими в состав реликтового носителя. Никель выносится из окисляющихся арсенидов интенсивнее, а в случае с никелином — в количествах, очень близких к мышьяку. В природных условиях указанная инертность катионов при окислении арсенидов выра-

жается в том, что состав арсенатов, образовавшихся в удалении от рудной массы, в катионной части определяется составом не только арсенидов, но в большей мере других минералов, встречающихся на пути миграции мышьяка (арсенаты Ca, Mg, Cu и Zn). Исключением является никелин, у которого в числе удаленных



(по Л. К. Яхонтовой, П. А. Раудонису, 1956):
гирование элементов (черные поля)
тами, перешедшими в раствор (сплошной контур) и за-
мы состава смесей арсенидов, показывающие экстрагирова-

гипергенных продуктов может фиксироваться аннабергит. Эта особенность никелина отражает одинаковый порядок скорости экстрагирования мышьяка и никеля.

В эксперименте с раммельсбергитом количество арсенидного вещества, вынесенное из порошка исходного минерала, близко к количеству, обнаруженному во вторичных продуктах, образовавшихся на поверхности раммельсбергита. В опытах со шмальтином

и никелином значительно больше вещества экстрагировалось, чем переотлагалось на поверхности минералов (рис. 10). Поэтому исходная рудная масса никелин-шмальтинового состава при окислении значительно уменьшается за счет выноса материала во вмещающие породы. В связи с этим в ней увеличивается $m_р$, $m_т$ и $m_{тз}$, что, в свою очередь, увеличивает массосодержание реликтовых арсенидных частиц.

Эксперименты по изучению экстрагирования в динамических условиях (просачивание экстрагента) приобретают особое значение, если они сочетаются с одновременным проведением в статистических условиях (смачивание окисляемых минералов экстрагентом без перемещения последнего). Влияние статических условий на характер экстрагирования отдельных компонентов арсенидных минералов было изучено также для шмальтина, саффлорита, раммельсбергита, никелина и лёллингита. В условиях опыта при pH 4,5 минералы образуют следующий ряд снижения устойчивости: лёллингит — никелин — саффлорит — шмальтин — раммельсбергит, отличающийся от приведенного ряда, характеризующего экстрагирование в динамических условиях. Интересно заметить, что полевые наблюдения иногда показывают большую устойчиность шмальтина, чем саффлорита, что, очевидно, связано с содержанием в рудах сульфидов, контактирующих с саффлоритом, благодаря чему усиливается гальванический фактор.

Из многочисленных моделей процессов экстрагирования системы твердое тело — жидкость представляет интерес рассмотреть только две, учитывая крайне небольшой объем фактического материала (Аксельруд, Лысянский, 1974). Простейшей моделью, иллюстрирующей процесс извлечения твердого вещества, является капиллярная модель. Содержащееся в капилляре окисляющегося минерала окисленное вещество растворяется и диффундирует в окружающий капилляр гипергенный раствор (экстрагент). Граница раздела фаз непрерывно продвигается внутрь капилляра, увлекая за собой жидкость.

В условиях зоны гипергенеза растворенное в экстрагенте вещество окисляющегося минерала мигрирует до тех пор, пока соответствующее изменение параметров раствора не приведет к формированию осадка — гипергенного минерала. К таким осадкам относятся так называемые контактные продукты окисления типа контактного ховахсита. Отличительной чертой этих веществ, в частности ховахсита, служит образование их на контакте саффлорита и вмещающих карбонатов. Обращает на себя внимание гелевидный характер большинства контактных веществ. Можно предполагать, что в момент их образования большое значение имели коллоидные растворы, формирующиеся в результате резкого скачка pH на контакте с карбонатным материалом.

Вторая представляющая интерес модель экстрагирования характеризуется диффузией реагента внутрь капиллярного тела, последующей быстрой реакцией на поверхности твердого материала, заполняющего капилляр, и завершающей экстрагирование диффузией продуктов реакции в жидкую среду вне капилляра. Схема распределения концентраций представлена на рис. 11.

В условиях зоны окисления вторая модель реализуется в процессе формирования широко известных псевдоморфных продуктов окисления. Так, последние в виде псевдоморфного ховахсита образуются при изменении саффлорита, когда процесс окисления начинается внутри зонального арсенидного агрегата и при очень медленном взаимодействии окисляющих растворов с вмещающими карбонатами постепенно распространяется на его периферию, образуя гипергенные вещества в виде псевдоморфоз. Удалось выделить ряд разностей ховахсита, связанных между собой постепенными переходами от более ранних по времени образования к конечным продуктам псевдоморфного типа. Более поздний продукт отличается от предыдущих: в нем оказалось меньше As, Co и Ca и значительно больше Fe_2O_3 и воды (Яхонтова, 1958).

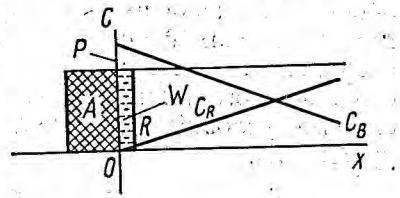


Рис. 11. Схема изменения концентраций гипергенного раствора C_R и растворимого продукта реакции окисления C_B при быстром воздействии раствора R на минерал A в природном капилляре, заполненном водой W; P — поверхность реакции (по Г. А. Аксельруду и В. М. Лысянскому, 1974)

Процессы гипергенного экстрагирования имеют также большое значение в разделении металлов при окислении. До сих пор это разделение объяснялось главным образом различной растворимостью сульфатов — продуктов окисления, а также различной их устойчивостью. В качестве существенного фактора разделения указывался также характер сопровождающих минералов руды и боковых пород.

Из изложенного видно, что одним из регуляторов разделения металлов могут служить процессы экстрагирования. Экстрагент может извлекать лишь один металл из присутствующих в рудном минерале, в то время как остальные длительное время остаются связанными в инертном реликтовом носителе. Но даже тогда, когда в гипергенный раствор одновременно экстрагируется группа металлов, ионы последних могут значительно различаться коэффициентами диффузии, что должно приводить к разделению металлов в пространстве.

Интуитивно угадывая фактор экстрагирования, С. С. Смирнов (1936) указывал, что «пересыщение может быть чрезвычайно различным в различных пунктах зоны окисления в зависимости от скорости циркуляции вод, от характера влияния встречных растворов, характера омываемой поверхности. Совершенно очевидно, что в капиллярнотонких полостях и в полостях достаточно мощных при прочих равных условиях мы можем встретиться с резко

различными концентрациями одних и тех же солей». Фактически здесь идет речь об извлечении растворенного или растворимого вещества путем фильтрования гипергенной жидкости сквозь некоторый объем пористых частиц. Этому процессу аналогичны процессы химической технологии, для которых задача о массообмене при движении жидкости сквозь слой рассматривалась многими исследователями. Г. А. Аксельрудом (1970) установлена обобщенная зависимость, справедливая для частиц простейших геометрических форм — неограниченной пластины (случай плоскопараллельной зоны в окисляющемся рудном минерале), неограниченного цилиндра, шара. Исходной является определенная система условий, отвечающих следующему дифференциальному уравнению:

$$\frac{\partial c}{\partial T'} = Д\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\Gamma}{x}\cdot\frac{\partial c}{\partial x}\right).$$

Это дифференциальное уравнение диффузии определяет распределение концентрации c для пористых тел трех простейших форм. Здесь T' — время, отсчитываемое от момента прихода жидкости в данную точку слоя. $Д$ — коэффициент диффузии (масса вещества, диффундирующего в единицу времени через единицу поверхности); x — координата; $\Gamma = 0$, 1 или 2 — соответственно для пластины, цилиндра, шара. Точное решение этого уравнения здесь не приводится, так как оно не представляет в настоящее время непосредственного минералогического интереса, поскольку значения коэффициентов и параметров, входящих в это решение, для гипергенных процессов пока не оценены.

Большое внимание процессам гипергенного экстрагирования должно быть уделено при исследовании текстурно-структурных особенностей окисленных руд, поскольку эти особенности могут явиться ценным средством при реконструкции гипогенных руд по материалу выходов. Являясь пассивным результатом окисления руды, текстурно-структурное строение рудного агрегата с первого же момента своего оформления в процессе гипергенеза становится одним из важнейших факторов, регулирующих экстрагирование и связанные с ним процессы диффузии различных ионов в водах зоны окисления. Действительно, строение пор во многом определяет механизм извлечения окисленных продуктов и скорость его протекания. При сквозных порах жидкость может перемещаться под влиянием разности давлений, которое возникает, например, при обтекании рудной частицы нисходящим потоком гипергенной жидкости. При этом некоторый исходный раствор рудного агрегата может быть просто вытеснен из порового пространства. Возможность движения жидкости в порах окисляющегося участка руды связана с размерами пор. В порах большого размера движение гипергенной жидкости достаточно интенсивно, а перенос растворяемого окисленного вещества соответствует механизму конвективной диффузии. В порах малого диаметра движением раствора

можно пренебречь — в этом случае вещество переносится с помощью молекулярной диффузии. Таким образом, в пределах окисляющейся рудной частицы могут существовать области застоя, обтекаемые фильтрующейся жидкостью.

С точки зрения гипергенного экстрагирования пористые структуры зоны окисления могут быть отнесены к одному из трех известных в теории классов (Аксельруд, Лысянский, 1974). 1. Изотропные пористые тела, у которых структура достаточно однообразна, а диффузионная проводимость во всех направлениях одинакова. К этому классу относятся многие рыхлые, землистые и порошковатые гипергенные текстуры, возникающие при обезвоживании гелей, экстрагировании определенных минералов из полиминеральных агрегатов, осаждении из растворов на стенках пустот и др. 2. Анизотропные пористые тела с регулярной структурой, диффузионная проводимость которых постоянна лишь в данном направлении. Каждый компонент вектора плотности диффузионного потока зависит от всех трех компонентов градиента концентрации. Примером регулярной структуры может служить лимонит, возникающий по сидериту, когда общий рисунок пористости отображает ромбоэдрическую спайность сидерита. 3. Анизотропные пористые тела с нерегулярной структурой. Они характеризуются весьма сложной зависимостью диффузионной проводимости от координат, которая нередко претерпевает разрыв непрерывности на непроницаемых перегородках внутри тел. Такие структуры наиболее характерны для окисленных руд. Они характеризуются пестротой структурного рисунка.

Гидролиз — это взаимодействие ионов растворенной соли с ионами H^+ и OH^- воды. Различают несколько случаев гидролиза. Во-первых, это гидролиз солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами (угольная, фосфорная, сероводородная и др.), степень диссоциации α которых незначительна (в 1 н растворах $\alpha < 0{,}5\%$, в 0,1 н $\alpha < 1\%$ и в 0,01 н $\alpha < 5\%$). С точки зрения рассматриваемых гипергенных процессов комбинация сильного основания со слабой кислотой не является характерной. Здесь более типичны случаи гидролиза солей, скомбинированных из слабых оснований и слабых (или сильных) кислот (фосфаты, сульфаты и др.).

При растворении в воде минерала, являющегося солью MeA слабой кислоты HA, гидролиз аниона A^- может существенно влиять на растворимость минерала. В этом случае необходимо учитывать следующие равновесия: $MeA_{тв} \rightleftarrows Me^+ + A^-$, $ПР = [Me^+][A^-]$.

Гидролиз аниона протекает по реакции $A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$, для которой

$$K = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{KA},$$

где K_w — ионное произведение воды, $K_w = 10^{-14}$, а K — константа диссоциации кислоты HA. Общая концентрация A в растворе описывается уравнениями

$$c_A = [A^-] + [HA] \quad (1)$$

и

$$[A^-] = \alpha c_{A^-}. \quad (2)$$

Определить α (долю свободных ионов A^-) можно по формулам

$$\alpha_1 = \frac{K[HA]}{[H^+]\left(\frac{K[HA]}{[H^+]} + [HA]\right)} = \frac{K}{K + [H^+]} \quad (3)$$

и

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_1[H^+] + [H^+]^2}, \quad (4)$$

поскольку неизвестна концентрация ионов H^+, обусловленная гидролизом аниона. Для решения задачи привлекают в дополнение к приведенным трем уравнениям четвертое — условие электронейтральности:

$$[H^+] + [Me^+] = [OH^-] + [A^-].$$

Из этих уравнений можно определить концентрацию $c_{A^-} = [Me^+]$.

При гидролизе многозарядного иона, когда возможен многоступенчатый гидролиз, задача усложняется. Однако во многих случаях она решается с упрощающими допущениями. Так, при очень малой величине произведения растворимости количество ионов OH^-, образующихся по реакции $A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$, мало по сравнению с концентрацией их в воде (примерно 10^{-7} моль/л). Учитывая это, можно рассчитать α по уравнениям (3) и (4) в зависимости от основности кислоты (Зеликман и др., 1975).

В качестве примера можно рассмотреть ковеллин CuS. Растворимость в воде ковеллина целесообразно рассчитывать с учетом гидролиза аниона S^{-2}. $ПР_{CuS} = 8{,}9 \cdot 10^{-36}$; для H_2S $K_1 = 10^{-7}$ и $K_2 = 10^{-13}$. Учитывая малую величину произведения растворимости ПР, можно принять концентрацию ионов $OH^- = 10^{-7}$. Подставив K_1 и K_2 в уравнение (4) для α_2, можно получить

$$\alpha_2 = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 \cdot K_2 + K_1[H^+] + [H^+]^2} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-13}}{10^{-7} \cdot 10^{-13} + 10^{-7} \cdot 10^{-7} + 10^{-14}} \approx$$

$$\approx 0{,}5 \cdot 10^{-6};$$

$$ПР = [Cu^{+2}] \cdot c_{A^{-2}} \cdot \alpha_2 = c^2_{A^{-2}} \cdot \alpha_2;$$

$$c_{A^{-2}} = \sqrt{\frac{ПР}{\alpha_2}} = \sqrt{\frac{8{,}9 \cdot 10^{-36}}{0{,}5 \cdot 10^{-6}}} = 4{,}22 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}.$$

Катионы металлов в заметной степени (особенно в нейтральных или щелочных гипергенных растворах) гидролизуются, что также влияет на растворимость сформировавшихся гипергенных минералов. В простейшем случае гидролиз катионов протекает по схеме:

$$Me^{+n} + H_2O \rightleftarrows MeOH^{+(n-1)} + H^+, \quad K_1 = \frac{[MeOH^{+(n-1)}][H^+]}{[Me^{+n}]};$$

$$MeOH^{+(n-1)} + H_2O \rightleftarrows Me(OH)_2^{+(n-2)} + H^+, \quad K_2 = \frac{[Me(OH)_2^{+(n-2)}][H^+]}{[MeOH^{+(n-1)}]}$$

и т. д. Общая концентрация элемента Me:

$$c_{Me} = [Me^{+n}] + [MeOH^{+(n-1)}] + [Me(OH)_2^{+(n-2)}] + \ldots.$$

Произведение растворимости для минерала типа MeA_n определяется:

$$ПР_{MeAn} = [A^-]^n c_{Me} \alpha,$$

где α (доля Me, находящегося в виде ионов Me^{+n}) определяется уравнением

$$\alpha = \frac{[Me^{+n}]}{[Me^{+n}] + [MeOH^{+(n-1)}] + [Me(OH)_2^{+(n-2)}] + \ldots}.$$

Выражая концентрации через $[H^+]$ и соответствующие константы диссоциации, можно получить

$$\alpha = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \ldots + K_1K_2 \ldots K_n},$$

где K_1, K_2, ..., K_n — константы ступенчатой диссоциации гидратированных катионов. Для данного минерала

$$MeA_n[A^-] = nc_{Me}.$$

Отсюда

$$ПР = (n \cdot c_{Me})^n c_{Me} \alpha \quad \text{и} \quad c_{Me} = \sqrt[n+1]{\frac{ПР}{n^n \cdot \alpha}}.$$

Расчет сложного случая зависимости растворимости гидроокиси от pH раствора с учетом гидролиза катиона показан на примере $Zn(OH)_2$. Цинк является одним из наиболее подвижных элементов в условиях зоны окисления, резко отличающийся в этом отношении от своего обычного гипогенного спутника — свинца. Насколько для последнего ярко выражена тенденция к почти полному задерживанию в пределах гипергенной зоны, настолько для цинка выражена тенденция к рассеянию, проявленная более резко, чем даже у меди. Действительно, растворимость цинкового сульфата (около $3 \cdot 10^2$ г/л при $+18°$) значительно превосходит

растворимость медного сульфата ($2 \cdot 10^2$ г/л). В то же время цинковый сульфат столь же устойчив: не гидролизуется, не окисляется и не восстанавливается.

Возникает вопрос, почему гидроокись цинка не реализуется в зоне гипергенеза соответствующим минералом. Сложные расчеты гидролизных равновесий с участием иона цинка позволяют получить выражение для общей концентрации цинка c_{Zn} в растворе (Зеликман и др., 1975):

$$c_{Zn} = 10^{11}[H^+]^2 + 10^{-5,3}[H^+] + 10^{-5,4} + \frac{10^{-17,2}}{[H^+]} + \frac{10^{-30}}{[H^+]^2}.$$

Это уравнение может быть использовано для построения зависимости c_{Zn} от pH, приведенной на рис. 12.

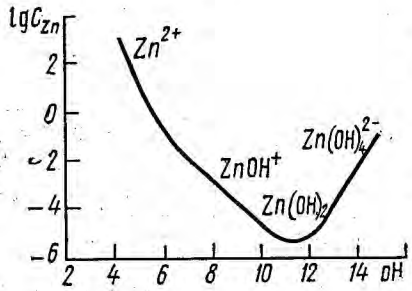


Рис. 12. Зависимость растворимости гидроокиси цинка от pH раствора (по А. Н. Зеликману и др., 1975)

Изучая полученную зависимость, легко понять, что сколь-нибудь заметное связывание Zn^{+2} в виде гидроокиси возможно только при pH 10—12. Указанная сильнощелочная среда в реальной обстановке зоны окисления может создаваться только из-за присутствия карбонатных пород либо кальцитовой жильной массы, содержащей, например, окисляющийся сфалерит. При этом большой избыток ионов CO_3^{-2} приводит в соответствии с произведением растворимости $ПР_{ZnCO_3} = [Zn^{+2}]\,[CO_3^{-2}]$ к выпадению в осадок смитсонита $ZnCO_3$, а не гидроокиси цинка. Для последней, как ни мало значение ПР (10^{-17}), количественный уход Zn^{+2} в осадок смитсонита исключает возможность формирования гидроокиси.

В соответствии с уравнениями для гидролиза катионов, приведенными выше, общая концентрация металла c_{Me} в гипергенном растворе определяется выражением

$$c_{Me} = [Me^{+2}] + \frac{K_1[Me^{+2}]}{[H^+]} + \frac{K_1[Me^{+2}]K_2}{[H^+]^2} =$$

$$= [Me^{+2}]\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}\right),$$

где K_1 и K_2 — соответственно первая и вторая константы гидролиза катиона. При $pH<5$ второй и третий члены суммы в скобках значительно меньше единицы, так как значения первых констант гидролиза ионов тяжелых металлов имеют порядок от 10^{-7} для Fe^{+2} до 10^{-10} для Zn^{+2} и Cd^{+2}. Значения вторых констант еще ни-

же. Следовательно, гидролизом катиона в случае кислых сред можно пренебречь и принять $c_{Me} = [Me^{+2}]$.

Сорбционные процессы. Чтобы закончить рассмотрение процессов осаждения в зоне окисления, необходимо остановиться на образовании коллоидных растворов и их последующей эволюции.

В случае, когда частицы дисперсной фазы крупнее 100 мкм, соответствующая дисперсная система называется суспензией (взвесью), если частицы твердые, и эмульсией — когда они жидкие. Примером суспензии может служить вода зоны окисления, содержащая частицы глинистых минералов; примеры гипергенных эмульсий пока не известны и вряд ли можно ожидать встретить их в дальнейшем, так как трудно представить себе возможность формирования в зоне окисления жидкости, не смешивающейся с водой.

Дисперсные системы с размером частиц 1—100 мкм называются коллоидными растворами, или золями. Коллоидные частицы формируются в зоне гипергенеза чаще всего в результате сцепления между собой отдельных молекул или ионов того или иного вещества. Подобный процесс может происходить при химических реакциях, образующих какие-либо труднорастворимые гипергенные новообразования. Если условия таковы, что укрупнение частиц прекращается по достижении диапазона дисперсности 1—100 мкм, вместо осадка формируется коллоидный раствор. Одним из указанных условий является достаточно низкая концентрация реагирующих веществ исходного раствора. Вполне очевидно, что такая ситуация является одной из типичных для зоны окисления. Другим благоприятным условием является невысокая температура реакции, снижающая растворимость продукта и тем самым препятствующая вызреванию достаточно крупных индивидов. Несомненно, что незначительная температура процесса является одной из особенностей гипергенеза. Даже если не рассматривать прочие факторы, благоприятствующие образованию коллоидных растворов, сказанного достаточно, чтобы объяснить высокую роль колломорфных образований (аллофаноиды, хризоколла и др.) в зоне гипергенеза рудных месторождений.

Коллоидный раствор устойчив лишь в том случае, если дисперсные частицы не соединяются друг с другом, образуя более крупные агрегаты, быстро оседающие под влиянием силы тяжести. Между тем в коллоидных растворах действуют силы, стремящиеся осуществить подобное укрупнение частиц. Таковы силы молекулярного сцепления, действие которых особенно проявляется в моменты столкновения частиц друг с другом. Некоторые коллоидные растворы могут не выделять осадка в течение продолжительного времени в связи с наличием у коллоидных частиц одноименных электрических зарядов. Под действием последних коллоидные частицы отталкиваются друг от друга, что противодействует соединению их в более крупные агрегаты. Заряды коллоидных частиц возникают в большинстве случаев при адсорбции ими

из раствора каких-либо ионов — чаще всего ионов, содержащих один из элементов, входящих в состав дисперсной фазы. Так, в случае формирования золя аурипигмента As_2S_3 действием H_2S на раствор какого-либо арсенита получаются частицы, состоящие из большого количества m моноклинного вещества As_8S_{12}, которое сорбирует из раствора некоторое количество n анионов HS^- и потому заряжается отрицательно (Алексеев, 1954). Эти отрицательно заряженные частицы притягивают из раствора соответствующее количество противоположно заряженных ионов («противоионов») H^+, причем часть их x остается в дисперсной фазе, вблизи от частицы, образуя так называемый диффузный слой, а другая часть $n—x$ адсорбируется поверхностью частицы и при ее движении перемещается вместе с последней. Строение мицелл аурипигмента показано на рис. 13.

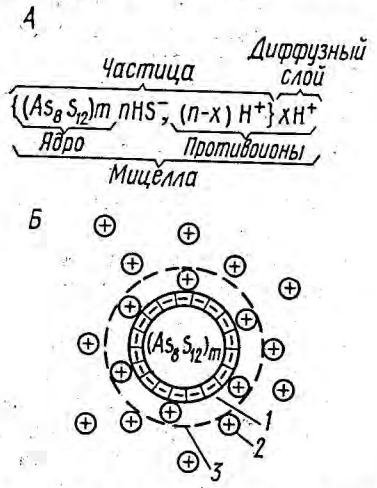


Рис. 13. А. Формула строения мицелл аургипигмента. Б. Мицелла аурипигмента
1 — ион HS^-; 2 — ион H^+; 3 — граница между частицей и диффузным слоем противоионов по В. Н. Алексееву (1954)

Реальность указанного механизма для зоны гипергенеза обосновывается результатами специальных исследований, которые свидетельствуют о том, что, например, аурипигмент (и реальгар) образуется при гипергенном изменении арсенопирита в результате воздействия сероводорода на те или иные растворимые мышьяковые соединения, возникающие, в частности, когда арсенопирит переходит в скородит (Смирнов, 1951). Общеизвестно также, что реальгар в условиях гипергенной зоны сравнительно неустойчив и быстро переходит в аурипигмент и арсенолит.

Подобным же образом мицеллы майерсита AgI, образовавшиеся в растворе, содержащем небольшой избыток KI, имеют следующее строение:

$$\{(Ag_4J_4)_m \cdot nJ^-, \quad (n-x)K^+\}\, xK^+.$$

Если тот же золь образовался при избытке $AgNO_3$, мицеллы его имеют вид

$$\{(Ag_4J_4)_m\, n\,Ag^+, \quad (n-x)\,NO_3^-\}\, xNO_3^-.$$

В обоих случаях ядро мицеллы $(Ag_4I_4)_m$ одинаково по химическому составу и кристаллическому строению, но заряд частиц различен, так как в первом случае он обусловлен адсорбцией присутствующих в избытке ионов J^-, а во втором — ионов Ag^+. Вещества, адсорбция ионов которых придает заряд коллоидным частицам и тем самым сообщает соответствующему коллоидному раствору устойчивость, называются стабилизаторами (Алексеев, 1954). В рассмотренных выше примерах стабилизаторами являлись H_2S, KJ и $AgNO_3$. Приведенный случай формирования мицелл майерсита представляет интерес для гипергенной минералогии, поскольку йодид серебра зафиксирован в зоне гипергенеза нескольких месторождений.

Устойчивость коллоидных растворов обусловливается также сольватацией (гидратацией) коллоидных частиц, т. е. процессами адсорбции молекул растворителя. В результате этого коллоидные частицы окружаются сольватными оболочками, которые не позволяют частицам достаточно близко подойти друг к другу и потому препятствуют соединению их в более крупные агрегаты. В то время как лиофильные коллоиды имеют большое сродство к растворителю и весьма сильно сольватируются, лиофобные коллоиды сами по себе не обнаруживают сколько-нибудь значительного сродства к растворителю. В этом случае образование сольватных оболочек является следствием сольватации не самих частиц, а тех веществ (ионов), которые адсорбированы частицами лиофобного коллоида.

Весьма характерной особенностью коллоидно-дисперсных систем является чрезвычайно большая поверхность дисперсной фазы, которая обусловливает и чрезвычайно большую поверхностную энергию, которая, как и все виды энергии, представляет произведение двух факторов: 1) фактора интенсивности (в данном случае — поверхностного натяжения) и 2) фактора экстенсивности, или емкости (в данном случае — величины поверхности).

С величиной поверхностного натяжения связана способность поверхности твердых тел адсорбировать как растворенные вещества, так и газы. Зависимость между этими величинами выражается уравнением Гиббса:

$$\Delta c = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\partial \tau}{\partial c},$$

где Δc — избыток вещества, поглощенного на единицу поверхности адсорбента; c — концентрация адсорбируемого вещества в растворе; R — газовая постоянная и T — абсолютная температура; τ — поверхностное натяжение.

Из уравнения следует, что вещество концентрируется на поверхности гипергенного адсорбента, если оно понижает поверхностное натяжение на границе обеих фаз, поскольку производная τ отрицательна.

Величина адсорбции Г — количество вещества, адсорбированного из жидкости на поверхности гипергенной фазы — выражается уравнениями

$$\Gamma = Kc^{1/n} \quad \text{и} \quad \Gamma = \frac{K_0 c}{1 + K_1 c},$$

где n, К, K_0 и K_1 — константы; c — концентрация адсорбируемого вещества в растворе зоны окисления.

Как видно из схем построения мицелл, на границе их с раствором существует двойной электрический слой, между положительной и отрицательной частью которого возникает некоторая разность потенциалов, известная под названием дзета-потенциала (Изгарышев, Горбачев, 1951).

В тесной связи с электрохимическими процессами находятся так называемые электрокапиллярные явления. К ним часто относят все электрические явления и эффекты, обусловленные адсорбцией. Чаще всего электрокапиллярные явления определяются как электрические эффекты, вызываемые изменением поверхностного натяжения или же как изменения поверхностного натяжения в зависимости от электрического потенциала и заряда.

Для определения сорбции экспериментальным путем используется радиометрический метод — непосредственное измерение активности излучения образцов. В ходе опытов фиксируется соотношение дисперсной фазы и дисперсионной среды (Т : Ж), навеска минерала и время взаимодействия (Богданов и др., 1974). Для удаления основного количества окисленных соединений первичные минералы-адсорбенты предварительно обрабатываются. Например, халькопирит и пирит подвергаются последовательному воздействию: 1) 0,5 н серной кислоты с добавкой сульфита натрия; 2) водой, подкисленной серной кислотой; 3) дистиллированной водой до получения pH 7.

Наиболее часто крупность минерального адсорбента устанавливается в диапазоне —200+40 мкм, что обеспечивает величину удельной поверхности 0,1 м²/г, измеряемую методом низкотемпературной адсорбции криптона.

Для изучения строения соединений адсорбируемых веществ с катионами поверхности минералов используется инфракрасная спектроскопия. Минерал измельчают в механической агатовой ступке до зерна крупностью 10 мкм, удельная поверхность которых около 1 м²/г. Навеску минерала обрабатывают раствором, фиксируя концентрацию адсорбируемого вещества, pH и длительность процесса. Затем навеску промывают дистиллированной водой и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. В определенных случаях для удаления окисленных соединений минерал-адсорбент предварительно обрабатывают раствором сернистого натрия или серной кислотой с сульфитом натрия.

Адсорбция веществ, растворенных в водах гипергенной зоны, определяется способом их закрепления на поверхности минерала, т. е. расположением на границе раздела твердой и жидкой фаз.

ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ

Микроорганизмы (бактерии) широко распространены в приповерхностных участках различных типов рудных месторождений — в почвенном покрове, в поровом пространстве руд и вмещающих пород, в водах зоны окисления. Концентрация бактерий может быть чрезвычайно высокой. Так, содержание наиболее распространенной в месторождениях тионовой бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* в 1 мл природных вод или в 1 г руды достигает 10^5—10^8 клеток. Микроорганизмы, взаимодействуя с рудным веществом, разрушают его, окисляя или восстанавливая отдельные компоненты. При этом они извлекают необходимое для своей жизни количество энергии. Из-за относительно небольшой энергии бактериального преобразования микрочастиц минерала микроорганизм для своего существования должен «перерабатывать» рудные минералы в большом количестве. В связи с этим скорость чисто химических процессов разрушения минералов в природе резко уступает скорости бактериального воздействия на минералы в том же направлении. В качестве примера можно привести следующее: в ходе химического окисления 1 г пирита за две недели в контейнере накопилось около 0,3 г/л Fe^{+2} при полном отсутствии окисного железа, в то время как при бактериальном окислении в тех же условиях в контейнере было около 4 г/л Fe^{+3}.

Для жизнедеятельности микроорганизмов необходим целый ряд условий, и прежде всего определенный температурный режим среды (от —7,5 до +100°). Микроорганизмы достаточно хорошо приспосабливаются к увеличению гидростатического давления, т. е. могут развиваться на сравнительно больших глубинах, достигающих 4000 м, где давление возрастает до 10—12 кбар.

Очень важным является также солевой состав природных вод, содержание в них определенных анионов, катионов и органического вещества. По современным представлениям, бактерии жизнеспособны в водах с общей концентрацией солей не превышающей 300 г/л. Во многих случаях естественное содержание органики в рудах и породах, а также зараженность вод нефтью способствует активной жизнедеятельности микроорганизмов. Однако присутствие различных катионов в водах воспринимается бактериями по-разному. Установлен ряд катионов по усилению их задерживающего воздействия на развитие микроорганизмов Na, K, NH_4, Mg, Ca, Mn, Fe^{+2}, Zn, Fe^{+3}, Al, Pb, Cu, Hg, Ag, в котором чем правее катион, тем менее благоприятен (Кузнецов и др., 1962).

Для геологов весьма важен вопрос, как давно «работают» в земной коре микроорганизмы. Бактерии известны в виде фоссилизированных форм с докембрия. Они обнаружены в шлифах разных по возрасту бокситов, метаморфогенных железных руд Кривого Рога, пермских железистых песчаников, в фосфоритах, в каменной соли, во вмещающих породах некоторых месторождений (например, Блявинское). Следовательно, вполне реально участие микроорганизмов в формировании древних зон окисления рудных месторождений. Здесь шире распространены тионовые бактерии, способные к автотрофному образу жизни, т. е. существующие на

Таблица 42

Характеристика важнейших бактерий рудных минералов[1]

Бактерии	Форма и размер, мкм	Интервал pH существования	Источник энергии	Типы месторождений
Thiobacillus ferrooxidans	палочка с одним жгутиком 0,4×(1—1,5)	1,5—4,8	сульфиды, RSO_4, S^0, S^{-2}, SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$, $S_2O_4^{-2}$	месторождения серных и сульфидных руд
Leptospirillium ferrooxidans	спиралевидная палочка длиной до 3,5	1,5—4,0	Fe^{+2}	преимущественно медноколчеданные месторождения
Thiobacillus thiooxidans	палочка со спиралевидным жгутиком (0,5—0,8)×1	0,5—5,0	S^0, $S_2O_3^{-2}$, SO_3^{-2}, $S_2O_4^{-2}$, $S_2O_3^{-2}$	сульфидные и серные месторождения
Thiobacillus thioparus	палочка с закругленными концами длиной до 1,5 с полярным жгутиком	8,5—9,5	H_2S, S^0	месторождения серы и сульфидов
Thiobacillus neapolitanus	палочка с одним жгутиком 0,5×1	3—7,2	H_2S, S^0, $S_2O_3^{-2}$	более характерен для сульфидов в угольных месторождениях
Thiobacillus «y»	палочка с одним жгутиком 0,5×1 мк. Перед делением — до 2	4,5—8,5	Sb_2S_3, Bi_2S_3, PbS (за счет окисления серы)	месторождения галенит-антимонитовых и висмутиновых руд
Stibiobacter senarmontii	палочка со жгутиком, расположенным субтерминально 0,5×× (0,5—1,8)	5—7,5	Sb_2O_3	месторождения сурьмяных руд

[1] Показанные в таблице бактерии являются строгими аэробами, не нуждающимися в органическом веществе.

минеральной среде благодаря энергии, выделяющейся при окислении восстановленных форм серы и элементов с переменной валентностью. В табл. 42 приведена краткая характеристика главнейших видов бактерий рудных месторождений.

Как отмечалось выше, наиболее универсальной культурой, распространенной в месторождениях полезных ископаемых, служит *Thiobacillus ferrooxidans*, показанная на рис. 14. В кислой

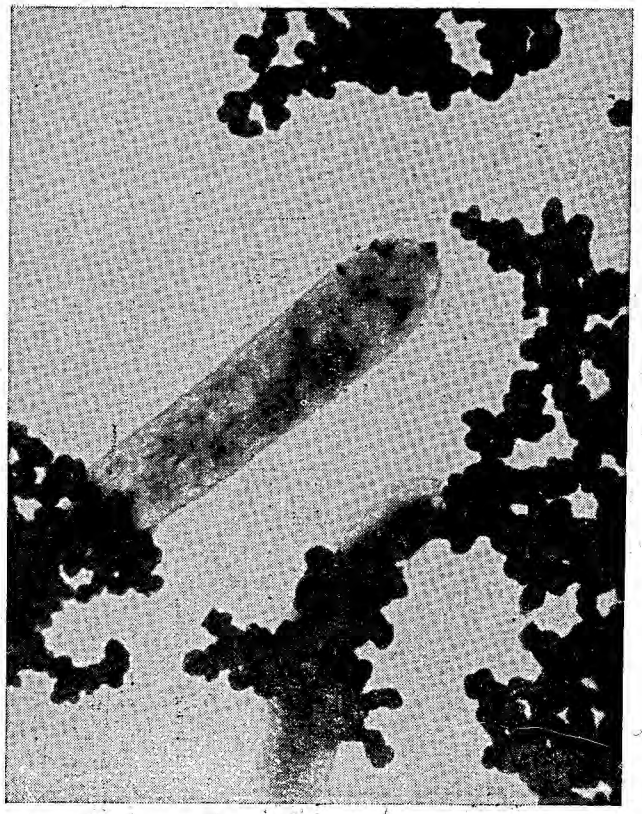


Рис. 14. *Thiobacillus ferrooxidans* на суспензии арсенопирита

среде с pH 2,5, за исключением киновари, висмутина, антимонита, молибденита, она окисляет практически все сульфидные минералы.

Thiobacillus ferrooxidans зафиксирована в зоне окисления всех обследованных в настоящее время рудных месторождений. В табл. 43 показана распространенность этой бактерии в медноколчеданных и медно-никелевых месторождениях. Средняя концентрация ее здесь составляет 10^7 клеток в 1 г руды. При этом окислительная способность среды, содержавшей бактерии, оказалась очень высокой (окислительный потенциал 600—800 мВ). Окисление сульфидов *Thiobacillus ferrooxidans*, как уже отмечалось, происходит очень быстро. При этом катионы окисляются до высшей валентности, а сера до сульфата, т. е. процесс разложе-

Таблица 43

Концентрация Thiobacillus ferrooxidans в рудах некоторых месторождений и физико-химическая характеристика среды (Яхонтова, Каравайко, 1977)

Месторождения	Температура, °С	pH	Eh, мВ	Максимальное число клеток в 1 г
Медноколчеданные месторождения				
Дегтярское (Средний Урал)				
рудничные воды	10—21	2,2—2,5	580—780	10^5
мелкодробленая руда	15—17	2,5—3,0	500—750	10^8
Блявинское (Южный Урал)	10—12	0,7—1,7	536—775	10^6
Кафанское (Армянская ССР)	15—17	2,0—2,5	750—770	10^5
Кальмакырское (Узбекская ССР)				
мелкодробленая руда	17—30	6,7—8,0 2,0—2,5*	—	10^9
Медно-никелевые месторождения				
Ниттис-Кумужье (Монче-Тундра)	2—3	2,8—3,9	600—750	10^6
Каула (Печенга) мелкодробленая руда	7—11	3,2—4,0 1,5—2,0*	500—780	10^8

* pH в микрозонах.

ния минерала происходит до конца. Аналогично деструктируются сульфоарсениды в арсениды.

Далеко не во всех случаях бактерия «работает» описанным образом. Иногда на различных ступенях окисления данного типа руды действуют различные виды микроорганизмов. Так, в случае сурьмяных (антимонитовых) руд действующая вначале *Thiobacillus* «у» окисляет серу сульфида до сульфатной. Сурьма, оставаясь трехвалентной, образует окись Sb_2O_3 (минерал сенармонтит). В дальнейшем при воздействии микроорганизма *Stibiobacter senarmontii* окисная сурьма Sb^{+3} переходит в антимонатную Sb^{+5}. При этом благоприятна нейтральная среда (Ляликова, 1972).

Для колчеданных месторождений, руды которых богаты пиритом и пирротином, характерна *Leptospirillium ferrooxidans*. Используя в качестве источника энергии только Fe^{+2}, она образует сильный природный окислитель ион Fe^{+3}, который в дальнейшем чисто химически окисляет многие сульфидные минералы.

Таким образом, микроорганизмы в месторождениях полезных ископаемых прежде всего выступают в роли интенсивных окислителей — разрушителей рудных минералов. Механизм их взаимодействия с минералами во многом остается неясным. Несомненно одно — он осуществляется на электронном уровне строения минерала, который в этом процессе должен отдать электроны,

а микроорганизм — взять их и включить с помощью своей ферментативно-каталитической системы в цепь восстановительных реакций, образующих продукты, участвующие в работе живых клеток. Биохимические реакции происходят в водно-кислородной среде, в которой из-за перехода электронов, возбуждается гальванический ток. В связи с этим реакции можно характеризовать напряженностью тока или электрохимическим (для минерала электродным) потенциалом. Чем выше различие между возможностью бактериальной среды «взять» электроны с поверхности минеральной частицы (окислительный потенциал среды ОП) и возможностью минерала «отдать» электроны в среду (электродный потенциал минерала ЭП), тем интенсивнее должен протекать процесс бактериального окисления минерала.

В одних и тех же условиях водной среды сульфиды, арсениды и сульфоарсениды обладают различными ЭП, обычно не превышающими 0,6 В. При контактировании друг с другом электродные потенциалы минералов, как известно, существенно изменяются. Особенно низкие значения ЭП у арсенидов. При развитии *Thiobacillus ferrooxidans* ОП среды составляет 0,7—0,8 В, что оказывается значительно выше ЭП многих рудных минералов и их агрегатов. Это облегчает протекание окислительных реакций на минералах.

В последнее время удалось показать, что для процесса бактериального окисления минерала существенное значение имеет его реальная конституция, в частности степень дефектности его структуры, анионный или катионный тип вакансий, т. е. электронный (—) или дырочный (+) тип проводимости. Эксперименты по окислению электронного и дырочного пирита засвидетельствовали более интенсивную окисляемость сульфидов с дырочной проводимостью (см. гл. 4). При участии бактериальной культуры процесс окисления минерала постоянно во много раз превосходит обычный химический процесс.

Микроорганизмы активно участвуют и в протекании природных восстановительных реакций, когда могут образовываться сероводород и сульфидные минералы. Восстановительные реакции обычно совершаются за счет сульфатов, а сами бактерии принято называть сульфатредуцирующими. Среди них (всего около 7 видов) наиболее распространены спорообразующая *Desulfotomaculum nigrificans* (в форме палочки) и неспорообразующая *Desulfovibrio desulfuricans* (искривленная палочка).

Главными условиями жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий являются: 1) низкий окислительный потенциал среды, т. е. отсутствие кислорода; 2) наличие сульфатов (гипс, ангидрит и др.); 3) наличие органического вещества в водах (могут быть нефтяные воды, иногда достаточна естественная концентрация органики в руде или породе).

Биохимический процесс восстановления сульфатов совершается в клетке бактерии с захватом сульфата и органики, которая за

счет кислорода сульфата окисляется до CO_2 (по реакции $2C+H_2SO_4 \rightarrow H_2S+2CO_2$). Сероводород выбрасывается из клетки, и далее уже через химическую реакцию с катионом может образоваться сульфид. Есть данные, свидетельствующие также о возможностях восстановления сульфата микроорганизмами за счет окисления атмосферного водорода в H_2O.

В связи со сказанным выше нетрудно представить насколько разнообразны и результативны процессы преобразования рудного вещества с участием микроорганизмов, протекающие в зонах окисления месторождений полезных ископаемых. Это не только интенсивное разрушение первичных минералов в широком интервале pH, но также и образование минералов — простых веществ (серы), сульфатов, гидроокисножелезистых соединений, сульфидов. В ходе биогенной деструкции минералов совершается формирование вод зоны гипергенеза, а с ними ореолов рассеяния элементов.

Глава 3
Гипергенные процессы

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССОВ

Тот факт, что гипергенные ассоциации закономерно превращаются одна в другую, показывает, что свободная энергия более поздних ассоциаций ниже энергии ранее существовавших. Уменьшение энергии происходит в результате действия некоторой физико-химической силы в процессе окисления, потенциал которой соответствует разности между свободной энергией исходной и вновь возникшей минеральной совокупности.

Энергетические соотношения, управляющие процессом гипергенеза, имеют далеко не только теоретический интерес. Они являются базой при построении схем гипергенного минералообразования на конкретных объектах, что, в свою очередь, служит исходным моментом для прогноза глубины развития окисленных руд на месторождениях.

В последние годы выполнено значительное количество работ по термодинамике окисления сульфидных минералов в водной среде. Отмечается, что наименее изучена первая ступень окисления, сопровождающаяся разрывом связей в кристаллической решетке сульфида. При этом мнения отдельных авторов о механизме взаимодействия окислителя с сульфидами не совпадают. К настоящему времени по механизму взаимодействия окислителя и минерала сформировались четыре основных взгляда: 1) окисление в водной фазе ионов серы, которые переходят в раствор согласно произведению растворимости (гипотеза Г. Н. Доброхотова, А. Л. Цефта и др.); 2) адсорбция окислителя на сульфиде, химическое взаимодействие сульфида с окислителем, дальнейшее окисление с участием молекул воды и переход растворимых продуктов

в раствор (гипотеза И. Н. Плаксина); 3) взаимодействие сульфида и кислоты с образованием сероводорода, который окисляется окислителем до элементарной серы (гипотеза В. Д. Пономарева и Е. И. Пономаревой); 4) электрохимический механизм окисления сульфидов (гипотеза А. В. Баева, Н. Я. Бунэ, Я. М. Колотыркина и др.).

Основная трудность термодинамических расчетов для оценки возможности и приоритета функционирования того или иного механизма заключается в недостаточности данных о свойствах минералов зоны гипергенеза. Список работ, посвященных определению стандартных энтальпий в приложении к коррозии в растворах и термохимическим характеристикам минералов, сводится в основном к шести источникам[1]. Перечисленных данных не всегда достаточно для проведения термодинамического анализа, вследствие чего привлекаются сравнительные методы расчета, на основании которых устанавливается взаимосвязь между стандартными теплотами образования минералов различных классов. Термохимические величины могут рассчитываться на основе устанавливаемых зависимостей приведенных термодинамических характеристик в рядах минералов (Шарова и др., 1974).

Функциональные зависимости теплоемкости от температуры могут быть получены по методу, предложенному Н. А. Ландия (1951). Если рассматривать гипергенные процессы с точки зрения изменения их энергии, то может быть дано термодинамическое определение равновесия. Последнее наступает тогда, когда выделившаяся или поглощенная при реакции свободная энергия F равна нулю. Для расчетов вводится понятие стандартной свободной энергии образования ΔF, т. е. энергии реакции образования из простых веществ в стандартных условиях 1 моля вещества в его стандартном состоянии. Так как часто изменение функции F мало отличается от изменения функции z (свободной энергии), особенно для процессов с участием твердых и жидких тел, то ΔF можно заменить без большой погрешности на Δz. Стандартная свободная энергия реакции рассчитывается по формуле

$$\Delta F^0_{\text{реак}} = \Sigma\Delta F^0_{\text{конеч}} - \Sigma\Delta F^0_{\text{нач}}.$$

Стандартная свободная энергия связана с константой равновесия $\Delta F^0_{\text{реак}} = -RT\ln K$ (Годлевский, 1965). Для большинства реакций $\Delta F^0_{\text{реак}} = -1{,}364\lg K$ при $T=298°$ и $P=1$ атм, где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; K — константа равновесия.

Между стандартной свободной энергией реакции $\Delta F°$ и стандартным потенциалом E^0 существует соотношение $\Delta F^0_{\text{реак}} = E^0_{\text{реак}}\, nF$, где n — количество электронов. Комбинируя уравнения для $\Delta F^0_{\text{реак}}$, можно получить $-1{,}364\lg K = E^0_{\text{реак}}\, nF$, т. е.

[1] Справочник химика, 1954; Rossini, Wagman, 1952; Кэй и Лэби, 1962; Гарелс, 1962; Латимер, 1954; Pourbaix, 1949.

$$E^0_{\text{реак}} = -\frac{1{,}364}{nF}\lg K.$$

Простейшим примером термодинамического расчета может служить исследование реакции окисления магнетита в гематит

$$2Fe_3O_{4\ \text{крист}} + \frac{1}{2}O_{2\ \text{газ}} = 3Fe_2O_{3\ \text{крист}};$$

$$K = \frac{a^3_{Fe_2O_3}}{a^2_{Fe_3O_4} P^{1/2}_{O_2}} = \frac{1}{P^{1/2}_{O_2}}$$

(активность кристаллических фаз равна единице).

Стандартная свободная энергия этой реакции

$$\Delta F^0_{\text{реак}} = 3\Delta F^0_{Fe_2O_3} - 2\Delta F^0_{Fe_3O_4} - \frac{1}{2}\Delta F^0_{O_2}.$$

Подставляя в уравнение численные значения из табл. 44 $\Delta F^0_{\text{реак}} = -46{,}5$ ккал, а $p_{O_2} = 10^{-68{,}2}$ атм.

Таблица 44

Термодинамические величины для некоторых кристаллических веществ, участвующих в гипергенных реакциях при T=298°, P=1 атм (по М. Н. Годлевскому, 1965; Д. Кэю, Т. Лэби, 1962)

Вещество	Свободная энергия образования в стандартных условиях $\Delta F°$, ккал/моль	Энтальпия образования в стандартных условиях $\Delta H°$, ккал/моль
Сера самородная S	0	0
$Al_2(SO_4)_3$	—739	—821
Аммониевые квасцы $NH_4Al(SO_4)_2\,12H_2O$	—1179	—1419
$Ba(OH)_2$	нет данных	800
Барит $BaSO_4$	—323	—350
Висмут Bi	0	0
Бисмит Bi_2O_3	—119	—138
Магнетит Fe_3O_4	—242	—267
Гематит Fe_2O_3	—177	—196
Мелантерит $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	нет данных	—719
Моноклинный пирротин FeS	—23	—23
Гексагональный пирротин FeS	нет данных	—21
Пирит FeS_2	—40	—43
Марказит FeS_2	нет данных	—37
Окись кадмия CdO	—54	—61
Гринокит CdS	—34	—34
Сфалерит ZnS	—47	—46

Примечание. $\Delta F^0_{H^+}=0$; $\Delta H^0_{H^+}=0$; $\Delta F^0_{H_2O}=-57$; $\Delta H^0_{H_2O}=-68$; $\Delta F^0_{Zn^{+2}}=-35$; $\Delta H^0_{Zn^{+2}}=-36$; $\Delta F^0_{O_2}=0$; $\Delta H^0_{O_2}=0$.

Для вывода уравнения Eh—pH требуется привлечение реакции разложения воды

$$2Fe_3O_{4\,крист} + \frac{1}{2}O_{2\,газ} = 3Fe_2O_{3\,крист}$$

$$H_2O_{жидк} = 2H^+_{в\ воде} + \frac{1}{2}O_{2газ} + 2\bar{e}$$

$$2Fe_3O_{4\,крист} + H_2O_{жидк} = 3Fe_2O_{3\,крист} + 2H^+ + 2\bar{e}$$

$$\Delta F^0_{реак} = 3\Delta F^0_{Fe_2O_3} + 2\Delta F^0_{H^+} - 2\Delta F^0_{Fe_3O_4} - \Delta F^0_{H_2O} = +10{,}2 \text{ ккал};$$

$$E_0 = 0{,}221\text{В}; \quad Eh = E_0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{a^3_{Fe_2O_3}a^2_{H^+}}{a^2_{Fe_3O_4}a_{H_2O}};$$

$$Eh = 0{,}221 - 0{,}059\,pH.$$

На диаграмму Eh—pH (рис. 15) наносится линия Мт—Гем. На той же диаграмме показывается пунктиром граница устойчивости воды. Рассматривая соотношения между окислами железа в порядке их восстановления, можно отметить, что магнетит устойчив вплоть до нижнего предела устойчивости воды, т. е. до того момента, когда вода начнет разлагаться, чтобы прийти в равновесие с водородом, парциальное давление которого равно 1 атм.

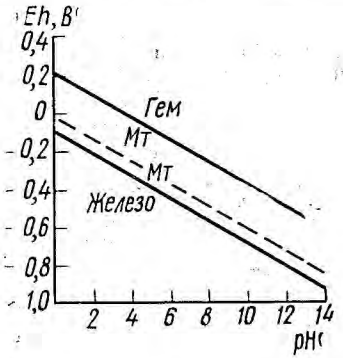


Рис. 15. Поля устойчивост. минералов железа в системе Fe—O (по М. Н. Годлевскому, 1965):
Пунктирная линия — нижний предел устойчивости магнетита в присутствии метастабильной воды; показано отношение отрезков по координатным осям (при $t = +25°$ и $P = 1$ атм)

Разобранный выше случай окисления магнетита до гематита представляет собой частный случай реакции окисления — восстановления в водной среде (Латимер, 1954; Pourbaix, 1949). Реакцию окисления магнетита до гематита $2Fe_3O_4 - 3Fe_2O_3 + H_2O - 2H^+ - 2\bar{e} = 0$ можно представить как $aA + bB + cH_2O + mH^+ + n\bar{e} = 0$, где a, b, c, m и n — коэффициенты при членах уравнения, а знак плюс может быть изменен на минус в зависимости от типа реакции. Тогда стандартный потенциал будет задан уравнением

$$E^0 = \frac{\Delta F^0_{реак}}{nF} = \frac{a\Delta F^0_A + b\Delta F^0_B + c\Delta F^0_{H_2O} + m\Delta F^0_{H^+}}{n \cdot 23{,}06}.$$

Окислительно-восстановительный потенциал для этой реакции

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF}\lg a^a_A a^b_B a^c_{H_2O} a^m_{H^+} \text{ моль/л}.$$

Принимая активность чистой воды за единицу и заменяя соответствующие константы их числовыми значениями при $T = 298°$, можно получить

$$Eh = E^0 + \frac{0{,}0591}{n}(a\lg a_A + b\lg a_B + m\lg a_{H^+}),$$

$$Eh = E^0 + \frac{0{,}0591}{n}(a\lg a_A + b\lg a_B) - \frac{0{,}0591\,m}{n}pH.$$

Подставив в эту формулу соответствующие данные для реакции окисления Мт→Гем, получаем Eh = 0,221—0,0591 pH.

Из обобщенного уравнения следует, что на диаграмме Eh—pH линии окислительно-восстановительных реакций практически почти всегда имеют отрицательный наклон $-\frac{0{,}0591}{n}$, где n — число электронов, участвующих в реакции.

СОВРЕМЕННЫЕ ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Процессы, которые развиваются в формирующейся зоне гипергенеза, сложны и разнообразны, хотя в каждом конкретном случае речь может идти о явлениях, относящихся к разрушению первичных руд или к образованию гипергенных минералов. Есть случаи (например, образование псевдоморфоз замещения), когда оба типа процессов теснейшим образом переплетаются друг с другом, но значительно чаще они разделены во времени и в пространстве. Разрушение первичного рудного или жильного минерала обычно сопровождается формированием водного раствора, из которого через высаждение (кристаллизацию) и ряд химических превращений (гидролиз, окисление, обмен и др.) происходит гипергенное минералообразование. Разрушение первичных минералов является началом формирования зоны гипергенеза. В зависимости от этого определяется развитие, направленность и результативность последующих процессов.

В настоящее время можно говорить по крайней мере о четырех теоретических направлениях, рассматривающих механизм развития зоны гипергенеза: 1) представления, исходящие из химической или гидрогеохимической модели развития зоны окисления; 2) идеи о первостепенном значении протекающих токов (электрохимические модели с протекающими токами); 3) представления о ведущей роли коррозионных явлений (электрохимическая модель без протекающего тока); 4) теория определяющей роли микробиологического фактора, т. е. биохимическая модель. Последний вопрос рассмотрен специально в гл. 2.

Гидрохимическая модель. Идеи о ведущей роли химического взаимодействия вод зоны окисления с рудными минералами при

их выветривании принадлежат к наиболее ранним и наиболее распространенным. На основании обследования разнообразных сульфидных месторождений они были сформулированы еще И. Финчем (1904), А. Н. Винчеллом (1907), С. С. Смирновым (1936) и др. Согласно этим представлениям, начало развития зоны окисления определяется процессами окисления и растворения (выщелачивания) первичных минералов кислородсодержащими водами. Большое внимание уделяется не только химизму вод, но и их режиму в вертикальном разрезе зоны гипергенеза. Согласно схеме И. Финча характер циркуляции вод зоны гипергенеза определяет три главных горизонта (просачивания, истечения и застойных вод), в пределах которых прежде всего меняется степень насыщенности вод кислородом. С глубиной окислительные реакции постепенно сменяются обменными и восстановительными. Выявлена теснейшая связь химизма гипергенных вод и схемы их циркуляции с климатическими, рудноформационными, в зависимости от типа месторождения, литологическими и морфолого-тектоническими факторами окислительных процессов. Большого внимания также заслуживают исследования С. И. Смирнова (1960), в результате которых удалось не только обстоятельно рассмотреть геохимию подземных вод, но и выявить гидрогеохимические условия гипергенных процессов. В частности, для ряда полиметаллических месторождений Приморья получены данные относительно концентрации катионов и анионов в подземных водах, а также их кислотности — щелочности в разрезе зоны гипергенеза (рис. 16). Из приведенных графиков видно, что в собственно окислительном горизонте господствуют процессы окисления и выщелачивания руд. Здесь преобладают кислые сульфатные воды с повышенной концентрацией кислорода и рудных металлов (Cu, Pb, Zn, Fe). С глубиной окисляющая способность вод падает, уменьшается их

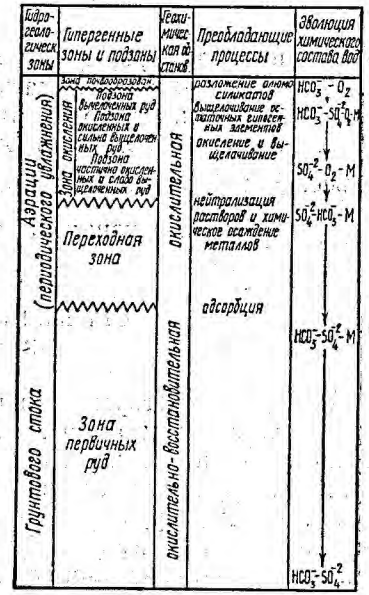
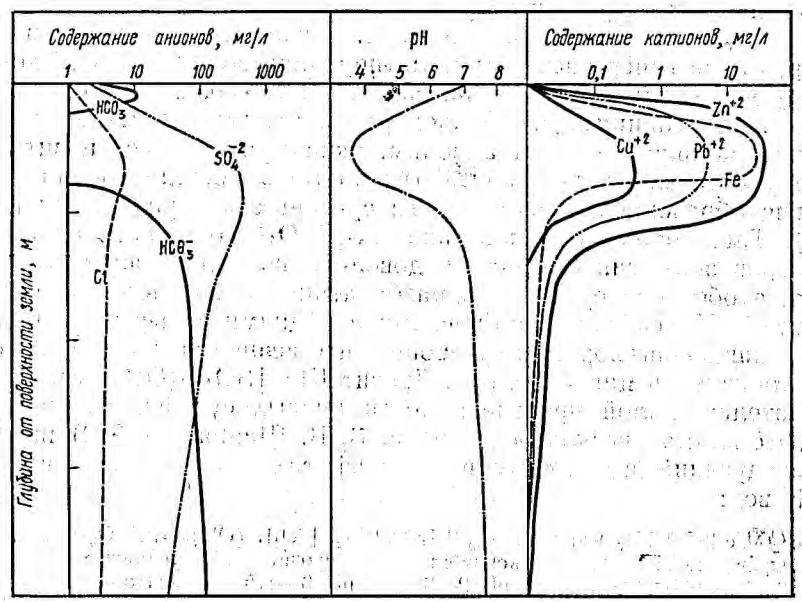


Рис. 16. Принципиальная схема формирования химического состава подземных вод в зоне гипергенеза сульфидных месторождений, залегающих в алюмосиликатных породах (по С. И. Смирнову, 1960)
В графе «Эволюция химического состава» не указываются присутствующие на всех горизонтах щелочные и щелочноземельные катионы; М — тяжелые металлы (Zn, Pb, Cu)



кислотность, содержание кислорода и тяжелых металлов; возрастает роль аниона HCO_3^-. Окислительные реакции постепенно сменяются процессами нейтрализации растворов, осаждения гипергенных минералов и сорбции. Главная химическая реакция преобразования рудного минерала в рассматриваемой модели развития зоны гипергенеза отражает образование за счет наиболее обычных рудных сульфидов сульфатов и иногда H_2SO_4 согласно общей схеме: $MeS+2O_2 \rightarrow MeSO_4$ или $MeS_2+3{,}5O_2+H_2O \rightarrow MeSO_4+H_2SO_4$.

При рассмотрении поведения растворимых продуктов окисления рудных минералов обычно учитывается роль так называемых геохимических барьеров, задерживающих передвижение элементов и играющих определенную роль в гипергенном минералообразовании. Из сформулированных А. И. Перельманом (1968) различных видов этих барьеров для зоны гипергенеза рудных месторождений наиболее характерны следующие: 1) кислородный, задерживающий миграцию Co, Fe, Mn; 2) восстановительный (сероводородный), характерный для контроля поведения Fe, Co, Ni, Cu,

Zn, Pb, Cd, Hg; 3) щелочной (контакты с карбонатами) — для Co, Fe, Ni, Zn, Cd, As и 4) адсорбционный (контакт с глинистым веществом) — для Ni, Zn, As, Mo, Hg, Pb.

Размещение геохимических барьеров в профиле зоны гипергенеза во многом зависит от конкретных геологических и геоморфологических условий его формирования — от характера вмещающих пород, от типа трещиноватости руд и пород, зараженности подземных вод битумами и др.

Согласно рассматриваемой модели процесс минералообразования в зоне гипергенеза и результирующая зональность ее контролируются химизмом вод, растворимостью солей (минералов), обменными реакциями, величиной pH вод, химическим сродством катионов к определенным анионам, окислительно-восстановительными условиями среды. В качестве примеров можно рассмотреть условия образования некоторых гипергенных минералов (Чухров, 1950). Так, образование адамина $Zn_2[AsO_4]\cdot OH$ происходит из растворов зоны гипергенеза на довольно поздних этапах ее развития, в обстановке высокого разбавления вод. Отложение смитсонита $ZnCO_3$ связано с обменными реакциями сульфатных цинксодержащих растворов и карбонатного вещества на начальном этапе окисления цинковых руд. Ярозит $KFe_3[SO_4]_2(OH)_6$ является показателем малой просачиваемости кислых сульфатных вод и аридной климатической обстановки. В. В. Щербина (1972) приводит следующий ряд замещений в сульфатах железа в зависимости от pH вод:

$$\underset{\text{пирит}}{FeS_2}\rightarrow\underset{\substack{\text{мелантерит}\\ \text{pH}<2}}{Fe\,[SO_4]\cdot 7H_2O}\rightarrow\underset{\substack{\text{кокимбит}\\ \text{pH 2—3}}}{Fe_2\,[SO_4]_3\cdot 9H_2O}\rightarrow\underset{\substack{\text{ярозит}\\ \text{pH 3—4,5}}}{KFe_3\,[SO_4]_2\,(OH)_6}\rightarrow\underset{\substack{\text{лимонит}\\ \text{pH 5—6}}}{nFe_2O_3\cdot mH_2O}.$$

Как видно, в результате окисления пирита FeS_2 образуется сульфатный раствор, выпадение из которого тех или иных минералов зависит в первую очередь от pH раствора. Второй ряд касается соотношения между различными минералами свинца, которые образуются при окислении галенита:

$$\underset{\text{галенит}}{PbS}\longrightarrow\underset{\text{англезит}}{Pb\,[SO_4]}\longrightarrow\underset{\text{церуссит}}{Pb[CO_3]}\longrightarrow\underset{\text{пироморфит}}{Pb_5\,[PO_4]_3\,Cl}.$$

Церуссит замещает англезит при увеличении щелочности воды, а образование пироморфита связано с высоким химическим сродством Pb к PO_4^{-3}. Отмечается (Щербина, 1972) возможность «отнимания» свинцом аниона PO_4^{-3} у других катионов, например у меди (образование пироморфита по медным гипергенным минералам).

Анализируя химизм сосуществующих гипергенных минералов, можно оценить не только обстановку их образования, но и определить возможные и «запрещенные» для данных условий минеральные виды.

Модели зоны гипергенеза с протекающим током. В настоящее время достаточно интенсивно развиваются генетические представления о ведущей роли электрохимических процессов с протекающими токами. В частности, сложились два направления, развивающие это представление.

Первое направление получило теоретическое отражение в ряде известных работ ленинградских исследователей (Свешников, 1963; Рысс, Воронин, 1971; 1972). Отправным моментом в данном случае является признание протекания естественных токов в рудном теле месторождения, которые возникают как результат работы природных микрогальванических элементов, в которых одни рудные минералы играют роль анода, а другие — катода. На высокопотенциальных (катодных) скоплениях сульфидов осуществляются реакции образования восстановленных форм элементов (вторичных сульфидов и самородных элементов), на низкопотенциальных (анодных) — реакции окисления. Считается, что гипергенные минералы имеют определенные электрохимические характеристики в виде потенциалов и плотности формирующего их тока и что степень окисления руды отражается законом Фарадея, связывающим массу минеральных новообразований с временем протекания реакции (тока), поверхностью изменяющегося минерала-электрода и плотностью тока на нем. Продукты окисления и восстановления (минералы) накапливаются в зоне гипергенеза на разобщенных участках в соответствии с пространственным распределением полюсных областей. Катодная область обеспечивает образование минералов через восстановительные реакции, а анодная — через окислительные.

Экспериментальной моделью процессов, протекающих в зоне гипергенеза, в этом представлении служит электролитическая ячейка, в которой через минеральный электрод с определенной поверхностью контакта пропускается ток известной силы. Ступени полученных поляризационных кривых, построенных в координатах ЭП — плотность тока, оцениваются с позиции минералообразования при определенной плотности тока через диагностирование тех веществ, которые высадились на минеральном электроде. Установленные зависимости используются в полевой работе.

Второе направление в разработке представления об определяющей роли протекающего тока развивается главным образом австралийскими минералогами, изучающими зону гипергенеза района Камбалда в Западной Австралии, где размещены пирротин-пентландитовые рудные тела (Nickel, Ross, Thornber, 1974; 1975). По их мнению, начальный этап изменения руды заключается в трансформации пирротина в пирит, пентландита в виоларит, а миллерита — в полидимит, описываемой совокупностью уравнений реакций. Например, для пирротина $Fe_7S_8\rightarrow 4FeS_2+3Fe^{+2}+6\bar{e}$. Горизонт, в котором осуществляются подобные реакции, располагается ниже уровня грунтовых вод. Он назван переходной (Transition) зоной. Заметим, что причины, вызывающие отмеченные пере-

ходы, идущие с выделением электронов (т. е. окислительные реакции), не названы. Возникающий в результате этих реакций поток электронов (ток) устремляется к поверхности рудного тела, где осуществляется главная катодная реакция образования ОН-групп: $O_2+2H_2O+4\bar{e}\rightarrow 4(OH)^-$. Гидроксильные группы в верхней части рудного тела (выше уровня грунтовых вод) участвуют в образовании целого ряда гипергенных минералов (сидерита, малахита, хантита и др.) по типичной схеме: $R^{+2}+OH^-+HCO_3^-\rightarrow RCO_3+H_2O$. Здесь же совершаются главные окислительные реакции на сульфидах: $FeS_2+8H_2O\rightarrow Fe^{+2}+2SO_4^{-2}+16H^++14\bar{e}$ или $Ni_3S_4+8H_2O\rightarrow$ $\rightarrow 2NiS+Ni^{+2}+2SO_4^{-2}+16H^++14\bar{e}$.

По мере их развития переходная зона перемещается вниз, а верхняя, окислительная увеличивает свою мощность. Первостепенную роль играет степень насыщенности руд и вод зоны окисления кислородом, который, как показано выше, участвует не в окислении сульфидов, а в главной катодной реакции, связанной с потоком электронов, устремляющихся вверх, в горизонт максимальной аэрации рудного тела. Режим кислорода в зоне гипергенеза становится особо важным фактором, косвенно развивающим окислительный процесс.

Австралийские ученые пытаются несколько глубже разобраться с механизмом развития зоны окисления в условиях руды «под током». В данном случае ток служит результатом разложения сульфидов в Transition зоне, а его движение связано с дифференциальной аэрацией руд, лежащих выше уровня грунтовых вод. В связи со сказанным понятно, почему в этом случае большое внимание уделяется исследованию режима кислорода в разрезе зоны гипергенеза.

Несмотря на целый ряд дискуссионных моментов, свойственных работам указанного направления (определенная доля произвола при составлении уравнений реакций, отсутствие всестороннего рассмотрения естественных электрических полей и др.), нельзя не отметить удачного построения рассматриваемой модели, где основная окисляющая роль отводится определенному электрохимическому «реактору», постепенно опускающемуся вниз и последовательно перерабатывающему при этом первичные руды либо ранние продукты гипергенеза.

КОРРОЗИОННАЯ МОДЕЛЬ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА (МОДЕЛЬ БЕЗ ПРОТЕКАЮЩЕГО ТОКА)

Согласно представлениям, сложившимся в результате электрохимического изучения арсенидов и сульфоарсенидов Co, Ni и Fe, а также ряда сульфидных минералов (Яхонтова, Грудев, 1966; 1970; 1973; 1974; Яхонтова, Ильчук и др., 1975), начальный процесс окисления рудного минерала осуществляется как коррозионный, в котором минеральный электрод под воздействием окисляющей среды (электролита) подвергается анодному растворению. Электроны окислительной реакции захватываются компонентами среды (в первую очередь, кислородом) или более высокоположительным (катодным) минералом. В результате направленного характера перемещения электронов — в среду или на катодный минерал — окисление анодного минерала усиливается, а находящегося на катоде — предотвращается.

Окислительный процесс может начаться только в том случае, когда среда способна «взять» электроны с поверхности минерального зерна, что определяется активностью растворенного в ней кислорода, восстанавливающегося по реакции $O_2+2H_2O+4\bar{e}\rightarrow$ $\rightarrow 4(OH)^-$. Окисляющая способность среды (вод зоны гипергенеза) может быть охарактеризована ее ОП, который в случае протекания окислительной реакции должен быть не ниже ЭП минерала.

Когда минералы контактируют друг с другом, первоочередному окислению подвергается минерал, наиболее неустойчивый в данной среде, т. е. обладающий меньшим ЭП. Если второй минерал характеризуется ЭП, превосходящим по своей величине ОП среды, электроны окислительной реакции, как уже отмечалось, захватываются его поверхностью, что дополнительно стимулирует процесс окисления. В связи с этим отпадает необходимость потока электронов (тока) через рудное тело — в область катода или к поверхности рудного тела, насыщенной кислородом.

В соответствии с выявленными особенностями на начальном этапе окисления рудных минералов намечаются три главные стадии: 1) начальная непродолжительная по времени, когда формируются поверхности минеральных электродов и состав первичного электролита, обогащенного окислителем; 2) основная стадия, характеризующаяся развитием анодных реакций и накоплением продуктов окисления низкопотенциальных (для вкрапленных руд) и анодных (для массивных руд) минералов; 3) конечная стадия — затухание электрохимических явлений в связи со снижением ОП среды (израсходованием кислорода) и образованием непроводящих гипергенных минералов. Относительная роль химических реакций замещения возрастает.

Изложенное выше представление о роли электрохимического фактора в зоне гипергенеза рудных месторождений относится не ко всей зоне окисления в полном ее объеме и не ко всем протекающим в ней процессам в полном их развитии, а лишь к процессам деструкции (окисления) рудных (проводящих) минералов. Здесь рассматривается лишь часть системы, во многом определяющая и развитие окисления и результирующий разрез зоны гипергенеза.

В методическом отношении рассматриваемое направление характеризуется следующими особенностями. Изменение ЭП мине-

рального электрода изучается в широком диапазоне при pH 2—12. После соответствующей математической обработки полученных данных строится график ЭП—pH, который химически интерпретируется. Химическое осмысливание графика — наиболее ответственная задача. Оно завершается составлением реакций окисления; методика подбора и обоснования таких уравнений рассмотрена специально в гл. 4. В результате складывается представление о возможных химических изменениях минерала в ходе его анодного растворения и о составе среды, в которой может совершаться дальнейшее минералообразование. Следовательно, выясняются реальные предпосылки для образования гипергенных минералов, особенно если учесть высокую эффективность проведения аналогичных опытов для контактирующих минеральных электродов.

С коррозионными явлениями в зоне гипергенеза можно связывать образование сажистых руд, характерных для начальной стадии окисления арсенидов Ni и Co (раммельсбергита и никелина) и для некоторых сульфидов (пирротина). Явления образования сажистых руд напоминают процессы, известные в технике и технологии под названием межкристаллитной коррозии. Ее возникновению способствует зональность зерен, а следовательно, вариации состава их, особенно на границах зерен, что приводит к склонности границ и пассивации или избирательному растворению. Зональные или различно ориентированные зерна в руде могут испытывать подобные изменения. Дальнейшее развитие электродных процессов способствует образованию в граничных участках зерен тонких непроводящих минеральных чехлов, запечатывающих зерна.

В работу коррозионной модели вписывается и биогенный фактор зоны гипергенеза, так как процесс бактериального окисления минерала, согласно новейшим представлениям, характеризуется анодным разложением последнего в условиях катодной роли микроорганизмов, принимающих электроны окислительных реакций на себя.

Наконец, следует оценить роль электрохимического фактора в подзоне цементации, которая по своему положению отвечает горизонту застойных вод, обедненных кислородом, химически мало активных, содержащих высокие концентрации растворенных солей. Здесь весьма показательны результаты эксперимента с пиритом, который в виде электрода был погружен в раствор медного купороса (5 г/л) с pH около 1 (Яхонтова, Грудев, 1974). Через гальваническую ячейку пропускался гелий, вытеснивший из нее воздух. Измерение ЭП пирита и ОП среды показало, что по мере вытеснения воздуха из электролита ОП его, уменьшаясь, вскоре сравнялся с величиной ЭП минерала, что свидетельствовало о наступлении определенного равновесия в рассматриваемой системе, когда электрохимическое взаимодействие между минералом и средой полностью обратимо. По-видимому, и в природных условиях образование вторичных рудных минералов в подзонах цементации

не имеет прямого отношения к электрохимическим явлениям в зоне гипергенеза.

ПРОЦЕССЫ РАЗРУШЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ

Процессы разрушения первичных минералов представляют во многом определяющую стадию формирования зоны гипергенеза. От того, каким образом они реализуются, зависит общая картина ее развития.

Среди механизмов разрушения минералов наиболее обычными являются: 1) механическое разрушение; 2) окислительно-восстановительные реакции; 3) реакции растворения.

Механическое разрушение минералов совершается при воздействии на них силы воды, льда, снега и ветра. Иногда имеет значение сила технических воздействий на руды и вмещающие породы (особенно взрывные работы). Существенную роль в механическом разрушении минералов играет морозное выветривание, связанное с расширением замерзающей воды в порах и трещинах минералов, руд и пород. Эффективность морозного выветривания усиливается, когда оно связано с сезонными и особенно суточными колебаниями температуры. Механическое разрушение (дробление, истирание, образование микро- и макротрещин) первичных минералов значительно облегчает доступ к ним агентов выветривания и ускоряет дальнейшее течение химических и биохимических реакций их преобразования. Кроме того, механическое воздействие на минералы служит одним из способов перевода их в коллоидное состояние, чему благоприятствует обычно низкая растворимость рудных минералов. Минерал в коллоидной форме легче транспортируется и быстрее разрушается химическим путем.

Окислительно-восстановительные реакции составляют главнейший химический механизм разрушения минералов в зоне гипергенеза. Окисление (восстановление) хотя бы одного из компонентов первичного минерала приводит к выводу этого компонента из структуры, т. е. к разрушению последней. Окислительные реакции на рудных минералах осуществляются не только чисто химическим, но и биогенным путем. Химическое окисление в первую очередь протекает с участием такого универсального окислителя зоны гипергенеза, как кислород, который вовлекается в окислительные реакции, будучи растворенным в водах или находящимся в составе атмосферы.

Благодаря высокой проникающей способности вод и атмосферных газов, приповерхностные части рудных тел месторождений легко попадают в зону окисляющего воздействия кислорода.

Растворимость и химическая активность кислорода, как известно, зависит от теплового режима среды — с ростом температуры растворимость кислорода несколько снижается (при $t=0°-50$, а при $t=20°$ около 30 см^3/л воды), но активность заметно возрас-

тает. В связи с этим в условиях жаркого климата окисление рудных минералов протекает значительно энергичнее. В холодном климате (тундра, северная тайга и районы вечной мерзлоты) растворимость кислорода в водах хотя и увеличивается, но и химическая инертность его резко возрастает, поэтому зоны гипергенеза в таких районах, как правило, развиты слабо.

Гипергенные системы со свободным кислородом чрезвычайно активны, богаты свободной энергией, способны к энергичному преобразованию минералов и руд. Однако механизм взаимодействия растворенного в воде кислорода с окисляющимися рудными минералами изучен чрезвычайно слабо. В некоторых из исследований, проводимых в последнее время, для ряда сульфидов установлена прямая зависимость скорости окисления от содержания в воде кислорода и концентрации ионов OH^-, т. е. от величины pH (Каковский, Косиков, 1974). Выяснено, что кислородсодержащие водные растворы с pH>6 энергичнее взаимодействуют с халькопиритом, сфалеритом и галенитом; слабее — с халькозином, пирротином и арсенопиритом (см. гл. 4). В данном примере, видимо, проявилось значение не только состояния окисляющей системы, но и конституции минерала, способности его терять электроны (окисляться) в конкретных условиях.

Процесс химического окисления минерала по своей сущности выражается в переходах электронов с минерала на окислитель (кислород). Например, в случае пирита одна из возможных схем окислительной реакции может быть представлена следующим образом: $FeS_2 \rightarrow Fe^{+3} + 2S^{+6} + 15\bar{e}$. Сопряженно с ней протекает реакция восстановления кислорода: $O_2 + 4\bar{e} \rightarrow 2O^{-2}$. В водной среде рассматриваемый окислительно-восстановительный механизм захватывает в свою сферу также и воду. В результате реакция окисления пирита имеет вид $FeS_2 + 3{,}5O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{+3} + 2SO_4^{-2} + 2H^+ + \bar{e}$.

Следует заметить, что окисление сульфидной серы, видимо, совершается не сразу до аниона SO_4^{-2}. В качестве промежуточных недоокисленных форм серы образуются малоустойчивые сульфитные и тиосульфатные комплексы. Подобные сведения имеются для сфалерита и халькопирита в вышеотмеченной работе.

Главные продукты окисления сульфидов — сульфаты, — обладая высокой растворимостью, способны к миграции. В результате этого во многих случаях рудогенные компоненты попадают во вторичный ореол рассеяния элементов. Исключение составляют те из них, которые при разбавлении вод и изменении их pH и Eh претерпевают какие-либо дополнительные превращения. Например, Fe^{+2} с ростом pH подвергается окислительно-гидролизным изменениям с образованием нерастворимого гидроокисножелезистого осадка.

Помимо растворенного в воде кислорода, окисляющее воздействие на руды в зоне гипергенеза может оказывать кислород непосредственно из атмосферы. Последний сорбируется поверхностью рудных минералов и достаточно активно участвует в процессе их окисления. Развивающиеся при этом явления так называемого самовозгорания руд имеют большое значение в практике добычи, хранения и перевозки руд. И хотя изучение сорбции атмосферного кислорода рудными минералами начато только в последние годы, удалось показать значение в этом процессе минерального состава руд, характера контактирования минералов друг с другом, влажности руды, ее теплового состояния и других факторов. Данный вопрос специально рассмотрен в гл. 4.

В качестве природных химических окислителей наряду с кислородом могут выступать озон, образующийся эпизодически в период грозовых дождей и обладающий высокой активностью (выше, чем O_2) и легкой растворимостью в H_2O (50 см³ в 100 см³ H_2O при $t=20°$), а также азотнокислый анион NO_3^-, хотя последний, обладающий значительной подвижностью, практически полностью уходит в биохимический цикл круговорота элементов.

Процесс химического окисления проводящих рудных минералов, омываемых природными водными растворами, трудно представить иначе, как самопроизвольный электрохимический процесс, т. е. как процесс электрохимической коррозии. Окисляющийся минерал-электрод испытывает анодную реакцию окисления, осуществляющуюся на всех своих поверхностях (в том числе и на микроучастках пор и микротрещин) с потерей электронов. Параллельные катодные реакции восстановления протекают на катодных минералах с восстановлением прежде всего водорода $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ или на растворенном в водах кислороде $O_2 + 4\bar{e} + 2O^{-2}$. В связи с этим большое значение для развития окислительных реакций типа электрохимической коррозии имеет химический состав и текстурно-структурная характеристика руд, степень проницаемости их для гипергенных растворов, возможность отвода продуктов окисления из сферы коррозионных процессов.

Для развития реакций химического окисления существенную роль играет режим щелочности-кислотности вод на участках, где эти реакции совершаются. Среда, характеризующаяся высокой концентрацией ионов водорода, обычной формой которых в воде является гидроксоний H_3O^+, обладает высокой способностью осаждать (выводить из путей миграции) анионогенные элементы Si, Mo, V, Se, P и др. Именно на кислом геохимическом барьере протекает в зонах гипергенеза такой распространенный процесс, как окремнение руд, почв и пород, выщелачивание металлов из породо- и почвообразующих силикатов с замещением их на гидроксониевый катион, происходит интенсивный вынос элементов и обеднение вторичного ореола рассеяния. Кислые воды обладают высокой способностью «брать» электроны на себя $2H_3O^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2H_2O + H_2$, т. е. характеризуются окисляющими возможностями в большей мере, чем щелочные воды — природный донор электронов

($4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4\bar{e}$), тормозящий течение окислительных реакций.

Однако если с ростом pH окислительный потенциал ОП вод падает, то потенциал окисляющихся минералов — электродный потенциал (ЭП) также изменяется, чаще в сторону понижения. Поэтому результирующее воздействие окисляющей среды на минерал зависит от различия ОП и ЭП при определенном pH. Имеющиеся данные для арсенидов Ni, Co и Fe (Яхонтова и др., 1966) показывают, что с увеличением щелочности ОП сернокислой среды при полном доступе кислорода медленно и довольно равномерно снижается, а ЭП арсенидов изменяется весьма неравномерно, иногда оставаясь на постоянном уровне (близнейтральная область), но с общей тенденцией к понижению. Отсюда в щелочной среде во многих случаях процесс окисления рудных минералов может ощутимо активизироваться. Это относится и к вышерассмотренному примеру более интенсивного окисления халькопирита, галенита и сфалерита в щелочных условиях эксперимента.

Наряду с химическим окислением в разрушении первичных минералов активное участие принимают микроорганизмы. Биохимическое окисление сульфидов и их аналогов совершается большой группой тионовых бактерий (см. табл. 42), ведущих этот процесс с огромной скоростью при различной щелочности — кислотности кислородсодержащей среды. Процесс биогенного окисления минералов совершается также по принципу электронного равновесия, по тем же законам электрохимической коррозии, в результате которых на минерале идут окислительные, а в клетке — восстановительные реакции.

В качестве примера можно рассмотреть механизм окисления халькозина с помощью *Thiobacillus ferrooxidans*. На минеральной частице с помощью ферментных систем бактерий протекает окислительная реакция $Cu_2S \rightarrow 2Cu^{+2} + SO^{4-}_2 + 2\bar{e}$, сопряженно с которой кислород в клетке восстанавливается в воду $O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O$. Обе реакции обеспечивают микроорганизм энергией, необходимой для фиксации CO_2, биосинтеза клеточных структур и для обеспечения других жизненных функций. Продукты биохимических реакций поступают в воды зоны гипергенеза и участвуют в формировании вторичного ореола рассеяния элементов. Следует подчеркнуть, что механизм биогенного окисления минералов требует специальных исследований со стороны минералогов (см. гл. 2 и 4). В его развитии помимо чисто бактериального характера среды существенную роль играют тонкие детали конституции минералов (точечные дефекты, дислокации, тип проводимости, анионные и катионные вакансии и др.), текстурно-структурные особенности руд, гидрохимический режим месторождения, климатическая обстановка территории.

Разрушение минералов также происходит через реакции их растворения в водных растворах, особенности которых, а следовательно, и растворяющее воздействие на минерал, как известно, меняются в ходе формирования зоны гипергенеза. Нередко механизм растворения минералов теснейшим образом переплетается с их окислением и с механическим разрушением. При этом в качестве механически разрушающей, окисляющей и растворяющей силы действуют те же водные растворы.

Согласно современным представлениям, при растворении минералов в водном растворе происходит разрушение их кристаллической решетки. При этом энергия, расходуемая на растворение, дополняется энергией на распределение образующихся ионов в массе растворителя, во многих случаях сопровождающейся их гидратацией (сольватацией). Для водных сред последняя особенно существенна, так как вода обладает высокой полярностью. В целом энергия (теплота) растворения может быть определена в виде алгебраической разности между энергией кристаллической решетки и энергией гидратации ионов. Ее положительный знак свидетельствует о растворении минерала с выделением тепла, а отрицательный — с поглощением.

Протекание гидратационных явлений, завися от pH раствора и от степени зарядности ионов (многоступенчатая гидратация, связанная с многоступенчатой диссоциацией), во многом определяет растворимость первичных минералов в водах зоны гипергенеза (см. гл. 2). Следует отметить, что теория растворения разработана главным образом для ионных (солевых) кристаллов. Соединения с ковалентными связями, к которым принадлежит большинство рудных минералов, как правило, обладают очень низкой растворимостью в водных системах. Произведения растворимости колеблются от 10^{-30} для PbS, CuS до 10^{-60} для Bi_2S_3, Sb_2S_3, Ag_2S, а растворимость в воде при 18°, обычно 10^{-4}—10^{-5} г/л (данные для PbS, As_2S_3, Sb_2S_3, MnS). Для кислых водных сред, в которых рудные минералы более растворимы, Ферхугеном и Смитом (1968) составлен ряд относительного уменьшения растворимости для сульфидных соединений Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Pb, Cu^{+1}, Ag, Cu^{+2}, Bi, Hg, который в щелочной обстановке несколько меняется, будучи вообще изученным слабо.

Трудности в отношении сульфидов и их аналогов возникают также в связи с не совсем ясным диссоциационным и гидролизным механизмом, сопровождающим их растворимость и требующим определенных энергетических затрат. Так, в зависимости от pH при растворении сульфидов в воде в числе ионов могут быть как простые, так и комплексные тио-ионы H_3CuS_2, H_4PbS_3, а также гидросульфидные комплексы типа $[HSZnS^-]$, $[Zn(SH)_2]$ и др. (Смит, 1968).

Учитывая сказанное, можно заключить, что хотя механизм растворения сульфидов и их аналогов изучен недостаточно, имеющиеся данные свидетельствуют о несомненно меньшей его роли при разрушении первичных руд по сравнению с механизмом окислительных, химических и биогенных реакций и электрохимических

явлений. Последние нередко представляют собой главную и весьма эффективную силу в разрушении рудных минералов в зоне гипергенеза.

Нерудные первичные минералы — кварц, карбонаты (кальцит, доломит и магнезит), сульфаты (барит) также обладают низкой растворимостью в водных растворах. Так, в воде кварц практически нерастворим, а растворимость кальцита и барита соответственно составляет $7 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ г/л. Но уже в щелочных водах кварц растворяется хорошо (рис. 17), а в кислых условиях и кальцит становится легко растворим. На растворимость кальцита существенное влияние оказывает содержание в водах углекислоты (образование бикарбоната Ca). Так, при парциальном давлении CO_2, равным в 1 атм, растворимость кальцита достигает 1,1 г/л. Понижение общего атмосферного давления приводит к улетучиванию CO_2 из вод и к выпадению кальцита из раствора. Установлено, что растворимость в воде понижается в ряду родохрозит — сидерит — магнезит — кальцит (Лукашов, 1963).

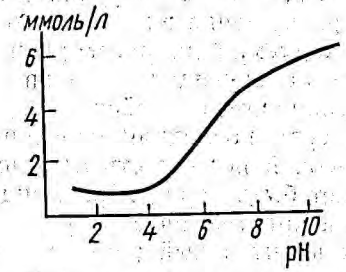


Рис. 17. Зависимость растворимости SiO_2 от pH раствора (по К. И. Лукашеву, 1963)

Растворимость жильных минералов в водах зоны гипергенеза приводит к ощутимому изменению химизма и физико-химического состояния последних, а в результате — к изменению их окисляющих и растворяющих возможностей в отношении рудных минералов, а также их участия в гипергенном минералообразовании.

ФОРМИРОВАНИЕ ГИПЕРГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ВОПРОСЫ ИХ ТИПОМОРФИЗМА. СТАДИЙНОСТЬ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Выше рассмотрены основные факторы, определяющие процессы минералообразования в зоне гипергенеза рудных месторождений. Среди них наиболее важна роль растворов зоны окисления, их химического состава, окислительно-восстановительных и ассоциативно-диссоциативных равновесий. Существенно влияние электрохимического, микробиологического и гидратационного факторов, контролирующих выпадение твердых фаз, так как формирование гипергенных минералов протекает преимущественно в виде кристаллизации из растворов.

Для обобщения имеющегося материала, касающегося роли отдельных факторов, необходимо подчеркнуть, что образование любого минерала путем кристаллизации из гипергенного раствора предполагает совпадение во времени и в пространстве ряда условий. Прежде всего в растворе должны присутствовать вещества, входящие в состав данного минерала, причем в количестве выше порога, определяемого произведением растворимости. Следует всесторонне рассматривать возможную роль последнего, поскольку даже при содержании компонентов минерала выше порогового, он может и не выпасть из раствора, так как из него высаждаются иные фазы из-за превышения соответствующих произведений растворимости. Так, в зоне окисления даже при высоких pH, создаваемых карбонатной средой и заведомо достаточных для выпадения гидроокиси цинка, такой минерал не формируется, поскольку неограниченный избыток карбонатных ионов обусловливает решающее превышение произведения растворимости смитсонита. Eh и pH раствора должны обеспечивать необходимое состояние компонентов, формирующих гипергенный минерал (Pourbaix, 1963). Состояние одного и того же элемента в жидкой фазе и в твердой фазе при фиксированных Eh и pH может различаться. Гидролиз новообразованного минерала должен протекать в определенных границах, сохраняющих возможность существования последнего. Можно указать целый ряд условий, каждое из которых само по себе еще не является достаточным для обеспечения формирования того или иного гипергенного минерала.

Совпадение этих условий во времени и в пространстве имеет различную вероятность осуществления, что и определяет узколокальное выделение гипергенных минералов в разрезе зоны окисления и во времени ее формирования. Именно поэтому характерна повторяемость одного и того же минерала, фиксируемого в ограниченном количестве, — обычно отлагается несколько генераций или по крайней мере имеют место несколько зарождений малахита, хризоколлы, кальцита и других минералов. Весьма показательны также генетические цепочки минералов очень близкого состава. Например, для окисления пирита известна такая последовательность кристаллизации малоустойчивых сульфатов железа из кислого гипергенного раствора $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ мелантерит$\rightarrow FeSO_4 \cdot 4H_2O$ роценит$\rightarrow FeSO_4 \cdot H_2O$ ссомольнокит$\rightarrow FeH[SO_4]_2 \cdot 4H_2O$ ромбоклаз$\rightarrow$ $\rightarrow Fe_2[SO_4]_3 \cdot 4H_2O$ кокимбит.

Хотя выпадение из растворов и является главным способом образования гипергенных минералов, любое конкретное исследование его механизма раскрывает специфические особенности, существенно затрудняющие составление единых методических рекомендаций по изучению гипергенных процессов. В подтверждение сказанному можно привести следующие примеры.

1. Образование широко распространенного в окисленных рудах колчеданных месторождений ярозита, по имеющимся данным (Чухров, 1950), происходит из кислых сульфатных вод, формирующихся при окислении пирита и пирротина при высоком окислительном потенциале и несущественном гидролитическом эффекте. Для ярозитизации неблагоприятны: наличие карбонатов в качестве вмещающего или жильного материала; высокая разбавленность гипергенных растворов; прохладный влажный климат района

месторождения. В менее кислой среде и при более высокой концентрации продуктов окисления в воде может идти образование таких сульфатов, как мелантерит, роценнит или ссомольнокит. Разбавление вод (влажный климат при высокой интенсивности просачивания гипергенных вод) способствует развитию гидролитических явлений и связанной с ними лимонитизации ярозита. Климат и разбавленность влияют и на количественную сторону процессов гидролиза. В. Н. Алексеевым (1954) составлено приближенное выражение для степени гидролиза

$$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{c \cdot K_{кисл}}}.$$

Из уравнения видно, что степень гидролиза h тем больше, чем больше ионное произведение воды $K_{H_2O} = (H^+) \cdot (OH^-)$, т. е. чем выше температура и чем меньше концентрация соли (c).

2. Примером роли гидролизных явлений в зоне гипергенеза может служить образование куприта за счет самородной меди, халькозина и борнита, при разрушении которых в кислых средах и при низком окислительном потенциале в соответствии с состоянием меди в координатах Eh—pH медь выпадает в виде иона Cu^+. Будучи слабым основанием, этот ион должен испытывать гидролизную реакцию $2Cu^+ + H_2O \rightleftarrows Cu_2O + 2H^+$, смещение которой вправо происходит в нейтрально-щелочных условиях среды. Понятно, почему известные находки куприта, как правило, приурочены к зоне гипергенеза медных месторождений в большей мере скарнового (с известняками) типа (Турьинское, Меднорудянское и Гумешевское месторождения на Урале, Шесси — во Франции).

3. Как показали экспериментальные исследования (Яхонтова, Грудев, 1967), состав кристаллизующихся из сульфатно-мышьяковых растворов арсенатов группы эритрина, которые характеризуются непрерывным изоморфизмом от чисто кобальтового до чисто никелевого членов (эритрин, никелистый эритрин и аннабергит) при pH 5,4—6,8 существенно отличается по соотношению Co и Ni, от состава материнского раствора. Во всех опытах с растворами, содержащими одновременно Co и Ni, осаждающиеся арсенаты существенно обогащались кобальтом по сравнению с исходным раствором (рис. 18). Таким образом, никель задерживался в растворе, проявляя более высокое сродство к сульфатному иону; соответственно можно говорить о более высоком сродстве кобальта к арсенатному аниону. С увеличением времени взаимодействия выпавших осадков с маточным раствором, т. е. при достижении более равновесного состояния гетерогенной системы арсенат-раствор, в осадке уменьшается относительная доля аннабергитовой составляющей.

Проведенные опыты позволяют сделать вывод о том, что Co по сравнению с Ni полнее закрепляется в арсенатной кристаллической решетке. Никель в тех же условиях более склонен к рассеянию в жидкой фазе. Маточный раствор и кристаллическая фаза, образующаяся из него, в соответствии с известными положениями учения о кристаллизации твердых растворов по составу не тождественны, а связаны вполне определенными нелинейными соотношениями (Урусов, 1975). Полевые наблюдения хорошо отвечают результатам эксперимента: наблюдаются нарастания пучков ярко-малинового эритрина на массе бледно-розового никелистого эритрина, т. е. явления, соответствующие на рис. 18 переходу от кривой 5-дневного к кривой 14-дневного эксперимента.

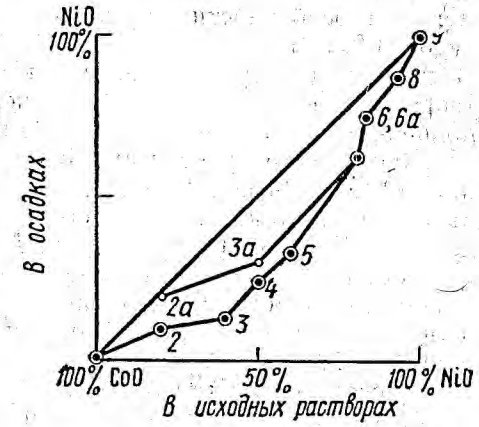


Рис. 18. График распределения никеля и кобальта в исходных растворах и в осадках арсенатов (по Л. К. Яхонтовой, А. П. Грудеву, 1957):
2а, 3а и 6а отвечают осадкам пятидневной кристаллизации; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 и 9 — осадкам двухнедельной кристаллизации

4. В природе нередко образование магнезиальных, кальциевых и кальций-магнезиальных арсенатов происходит при кристаллизации из арсенатных вод, воздействующих на карбонатные минералы (доломит). При этом наблюдается отчетливая закономерность в распределении Mg и Ca между арсенатами и карбонатами. Непосредственно в зоне взаимодействия арсенатных вод с доломитом происходит отложение чисто магнезиальных $Mg_3[AsO_4]_2 \cdot 7H_2O$ (гёрнезит), $Mg_5[AsO_4](OH)_7$ (хлорфёницит) или кальций-магнезиальных $Ca_2Mg[AsO_4]_2 \cdot 2H_2O$ (арсенат-беловит) арсенатов, ассоциирующихся с кальцитом или арагонитом. В удалении от участков развития этих реакций наблюдается образование (в виде прожилков) чисто кальциевых арсенатов (владимирита). Обнаружено также отложение владимирита на арсенат-беловите, заместившем доломит (Pierrot, 1964). Таким образом, для зоны гипергенеза арсенидных руд, развитых в карбонатной среде, характерна вполне определенная тенденция закрепления магния (иногда совместно с кальцием) в решетке арсената при воздействии кислых растворов на доломит (результирующее pH не выше 7) с частичным образованием кальцита (арагонита) и последующей сменой кальций-магнезиальных арсенатов на собственно кальциевые.

Описанные выше наблюдения интерпретируются на основе представления об изменении физико-химического состояния раствора с постепенным увеличением pH и, в частности, ассоциативно-диссоциативных равновесий угольной кислоты на относительно

поздних этапах. Известно, что в кислых водах роль анионов HCO_3^- и CO_3^{-2} значительно уменьшается в соответствии с уравнением для первой константы диссоциации $K_I = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$ и параллельно возрастает роль недиссоциированной углекислоты (увеличивается pCO_2). Именно в таких водах, возникающих в участках воздействия мышьяковых растворов (pH<7) на доломит, миграционная способность Mg и Ca существенно снижается. Оба элемента (в особенности Mg) закрепляются на месте в решетке арсенатов. Кальций частично выделяется при этом в форме карбоната. В дальнейшем, при постепенном возрастании pH гипергенных растворов, роль бикарбонатного аниона в них, а следовательно, и подвижность щелочноземельных элементов увеличивается. В связи с более высокой растворимостью бикарбоната магния Ca обладает большей вероятностью выделения из раствора в форме арсената (владимирита). Таким образом, смена арсенатов Mg (также двойных Ca и Mg) на собственно кальциевые соединения теснейшим образом связана с физико-химическим состоянием растворов, в первую очередь с содержанием в них мышьяковых анионов; далее — с величиной pH и наконец с изменениями в карбонатных равновесиях этих растворов.

В связи с тем что образование минералов в зоне гипергенеза протекает в строго определенной обстановке, каждый минеральный вид после детального исследования во многих случаях может своими морфологическими и физическими признаками, основными чертами и второстепенными особенностями химического состава расшифровать некоторые параметры гипергенного минералообразования. Следовательно, гипергенные минералы ничуть не в меньшей степени, чем гипогенные, обладают генетически информативными — типоморфными признаками.

Сведения по типоморфизму гипергенных минералов пока чрезвычайно ограниченны, причем сам процесс их установления затруднен известными особенностями гипергенных ассоциаций — тонкой дисперсностью, взаимными наложениями отдельных генераций и зарождений минералов, узколокальным характером их проявления. Тем не менее представляется возможным показать на некоторых примерах эффективность изучения типоморфизма гипергенных минералов и сам процесс этих исследований.

Изучение арсенатов группы эритрина Ховуаксинского кобальт-никелевого месторождения позволило установить их типоморфные признаки (Яхонтова, 1972). Тонкодисперсные (порошковатые) агрегаты типа «цветов» бледной зеленоватой или розоватой окраски, состав которых описывается отношением Co : Ni в диапазоне 20 : 80—10 : 90, как правило, свойственны начальному этапу окисления кобальт-никелевых арсенидов (шмальтина, хлоантита, саффлорита и др.). Для этих арсенатов характерны заниженные показатели преломления (до 1,650—1,640) и двупреломление (до

0,025—0,018); диффузные спектры отражения с повышенным поглощением в ближнем ультрафиолете; маловыразительные ИК-спектры с расщеплением полос в области мышьякового аниона, свидетельствующим о возможных искажениях координационного полиэдра катиона и арсенатного аниона, т. е. о заметной дефектности структуры.

Промежуточную стадию окисления руд (полуокисленные руды) определяют хорошо оформленные кристаллические агрегаты эритрина или аннабергита (в соответствии с составом первичной руды), характеризуемые классическими морфологическими и оптическими константами. Нередко пучки такого эритрина формируются на массах «цветов» либо ховахсита. В этом случае, очевидно, реализуется механизм «выталкивания» никеля из твердой фазы в гипергенный раствор в ходе приближения к состоянию гетерогенного равновесия.

Конечной стадии развития ховуаксинской зоны гипергенеза свойственны преимущественно никелистый бледно-розовый эритрин, у которого отношение Co : Ni чаще колеблется около 1, а также его магниевые, кальциевые и железистые разности, обладающие соответствующими составу оптическими константами. Не исключено, что равенство указанного отношения достигается именно на конечной стадии в результате того, что соответствующая область изоморфного ряда эритрин — аннабергит при достаточно длительном времени установления равновесия реализуется в минеральной форме вероятнее, чем примыкающие участки ряда.

Надежными генетическими реперами развивающейся зоны гипергенеза арсенидных месторождений являются также типоморфные ассоциации некоторых минералов, выступающие в роли минералогических потенциометров, рассмотренных подробно в гл. 2. Таковы ассоциации арсенолита со шмальтином, а также арсенолита с аннабергитом, обнаружение которых позволяет оценивать среду минералообразования в отношении ее pH и ОП.

В табл. 45 приведены генетические характеристики ряда минералов зоны окисления, определенные главным образом на основании результатов экспериментов по синтезу, изучения соответствующих неорганических систем и полевых исследований. Обнаружение приведенных минералов позволяет конструировать представления об условиях их формирования и, следовательно, восстанавливать некоторые параметры протекания гипергенных процессов. Как видно из табл. 45, получаемая генетическая информация касается величины pH, ОП и состава маточных растворов (соотношение между компонентами, примеси и др.).

Один из примеров изучения типоморфизма гипергенных минералов на основе эксперимента вытекает из работ по синтезу кобальт-карбонатов кальция (Яхонтова, Сидоренко, 1965). В соответствии с результатами синтеза Co-кальцита и Co-арагонита установлено, что довольно редкое обнаружение карбонатов с изоморфной примесью кобальта может свидетельствовать о необычно

Таблица 45

Генетические признаки некоторых минералов зоны гипергенеза

Минералы	Признаки минералов	Авторы
	Арсенаты	
Арсенаты Ca	стабильные фазы образуются только в условиях пересыщения системы кальцием	А. П. Белопольский С. М. Шогам, 1940 (изучение системы)
Арсенаты Ca и Mg	служат свидетельством нейтрально-щелочных условий минералообразования	С. С. Смирнов, 1951
Фармаколит	устойчив при pH 5—6. Замещение гренитом при pH∼8, вейлитом при pH<5	R. Pierrot, 1964 (синтез)
Пикрофармаколит	образуется при pH 6—6,5 и при отношении $(CaO+MgO):As_2O_5$ в водах около 1	H. Guérin, P. Mattrat и др, 1968 (синтез)
Арсенат-беловит	начинает кристаллизоваться из вод с отношением $(CaO+MgO):As_2O_5 \sim 1,5$ при pH 6,5—7	те же
Сенфельдит	образуется из вод при pH около 5 (мало устойчив)	R. Pierrot, 1964 (синтез)
Арсенаты Cu и Zn	ограниченное развитие этих минералов—показатель бикарбонатных вод в зоне окисления	C. Guillemin, 1956
Тиролит	устойчив в водах (pH 6—7). Замещение конихальцитом (pH∼8), замещение оливенитом (pH∼5)	тот же
Оливенит	образуется из вод (pH 4—5)	» »
Адамин	поле устойчивости в координатах Eh—pH очень большое: pH 4—12, Eh от—0,6 до +2В	S. A. Williams, 1963
Аустинит	pH 12—14, Eh ограничено восстановительной обстановкой	тот же
Трихальцит	условия кристаллизации: при t=19°C pH вод около 7	H.Guérin, R. Mas, 1948 (синтез)
	Карбонаты	
Малахит	ограниченное развитие—показатель бикарбонатных вод, в которых растворим	В. В. Щербина, А. И. Игнатова, 1955; С. С. Смирнов, 1951;
	замещение хризоколлой—повышение щелочности среды	Ф. В. Чухров, 1951;
Кальцит и арагонит	показатели поздних стадий развития зоны окисления и щелочных условий (pH∼8)	С. С. Смирнов, 1951;
	форма кристаллов кальцита ромбоэдрическая	Н. И. Икорникова, 1970
	Силикаты	
Хризоколла	один из самых поздних минералов зоны окисления, близкий по условиям образования к малахиту. Условия образования щелочные	Ф. В. Чухров, 1950; С. С. Смирнов, 1951; В. В. Щербина, 1955

высоком содержании Co в гипергенных растворах, достигающем в Co-кальците 15—40 мг/л, а в Co-арагоните даже 200 мг/л. При этом изоморфное вхождение Co в состав кальцита и арагонита, как правило, оказывается резко ограниченным (соответствующие максимумы составляют 1,7—2 и 0,2%). Природный кобальтсодержащий арагонит вообще неизвестен.

Очень яркая окраска кобальтсодержащих карбонатов розовая у кальцита и густая сиреневая у арагонита) облегчают использование их в качестве типоморфных.

Если процесс окисления руд не осложняется существенными изменениями общих климатических и геолого-геоморфологических условий в районе месторождения, то он развивается как однозначно направленный, ослабевающий с глубиной, подчиненный закономерностям, связанным с распределением в вертикальном разрезе месторождения окисляющих агентов, типов руд (по составу и структурно-текстурным особенностям), а также вмещающих пород. В результате нормально протекающего направленного процесса выветривания руд создается закономерная последовательность продуктов гипергенных процессов, получившая название вертикальной зональности окисления. Приповерхностные горизонты обычно представлены наиболее глубоко окисленными рудами, сменяющимися с глубиной полуокисленными, а глубже — слабо (начально) окисленными рудами. Начальная стадия формирования зоны гипергенеза локализуется в участках наиболее глубокого проникновения окисляющих агентов.

Характерным примером зоны окисления месторождений Майкаинского рудного поля является размещение продуктов гипергенеза в месторождении, представленном кварцево-барито-колчеданными рудами. Среднее содержание пирита в первичных рудах составляет 80%; второстепенными рудными минералами являются мельниковит, сфалерит, халькопирит, галенит, блеклая руда, энаргит (люцонит) и борнит. Вмещающие породы висячего бока — вторичные кварциты, лежачего — кварцево-серицитовые сланцы.

Зона окисления этого месторождения, вскрытая двумя карьерами и рядом подземных выработок, достигает глубины 70 м. В центральной части восточной и западной линз устанавливается вертикальная зональность в распределении продуктов окисления (рис. 19). Весьма существенно, что подзона вторичного сульфидного обогащения прослеживается до глубины 200 м от поверхности, где еще встречаются халькозин и ковеллин, замещающие первичные сульфиды, главным образом сфалерит и галенит.

Другой пример — описанное теми же авторами месторождение Джусалы, представляющее собой крутопадающую колчеданную залежь, на северном фланге которой большим развитием пользуются ковеллин-баритовые руды. В центральной части месторождения ведущее значение имеет пирит. Вмещающими породами здесь являются сильно окварцованные и окремнелые пиритизированные туфы. Характер зоны окисления различных частей место-

рождения неодинаков как по строению, так и по составу окисленных руд. Типичная схема показана на рис. 20.

Изучение вертикальной зональности окисленных руд имеет с любой точки зрения весьма большое значение. При поисках и раз-

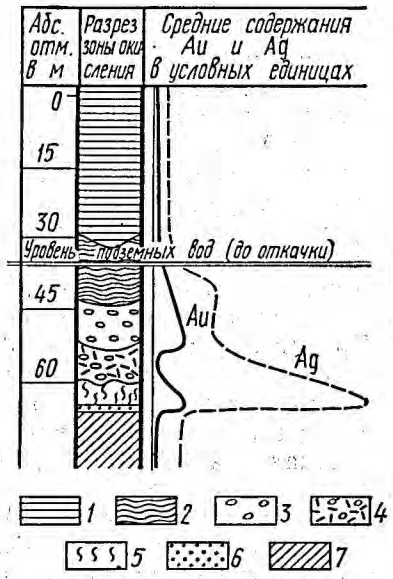


Рис. 19. Схема строения зоны окисления месторождения С Майкаинского рудного поля (по В. М. Крейтеру, В. В. Аристову и др., 1958):
1 — глина; 2 — бурый железняк; 3 — ярозит; 4 — кварцево-баритовая сыпучка с ярозитом; 5 — кварцево-баритовая сыпучка с серой; 6 — колчеданная сыпучка; 7 — колчеданная руда

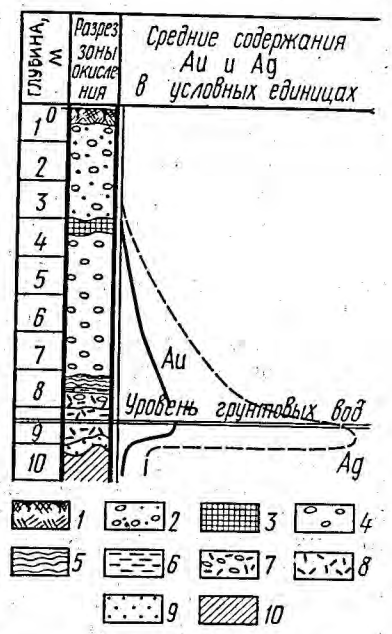


Рис. 20. Схема строения зоны окисления центральной части месторождения Джусалы (по В. М. Крейтеру, В. В. Аристову и др., 1968):
1 — почвенный слой; 2 — суглинок делювиальный; 3 — бурый железняк скорлуповато-натечный; 4 — ярозит; 5 — бурый железняк пористый; 6 — глинка с галогенидами серебра; 7 — сыпучка кремнистая ярозитизированная; 8 — сыпучка кремнистая; 9 — сыпучка колчеданная; 10 — колчеданная руда

ведке месторождений без глубокого исследования зональности невозможна ни продуманная система поисковых работ, ни обоснованная оценка найденных месторождений, ни полноценная детальная разведка, ни эффективное направление очистных работ. При тематических исследованиях отдельных вопросов теории формирования и последующего преобразования рудных месторождений

без учета вертикальной зональности невозможно построение картины миграции отдельных элементов.

Опыт исследований вертикальной зональности в настоящее время свидетельствует о чрезвычайной чувствительности к глубине исследования данной проблемы на каждом конкретном месторождении. Попытки упрощенного установления зональности только на основании химических анализов или на основании полевых минералогических данных, не сопровождаемых комплексным изучением вертикального изменения всей совокупности продуктов гипергенеза, первичных руд и окисляющих агентов могут использоваться весьма ограниченно.

При исследовании вертикальной зональности необходимо отчетливо представлять, что в конечном итоге она является результатом взаимодействия условий и факторов, относительная роль которых может существенно меняться в пространстве и во времени. Важнейшими из них являются: 1) вертикальная зональность первичных руд (состав, структура и текстура); 2) вертикальная зональность вмещающих пород (состав и фильтрационные характеристики); 3) вертикальная зональность окисляющих агентов (состав, pH, ОП воды, парциальное давление растворенных газов, в первую очередь O_2 и CO_2); 4) микробиологическая зональность (вертикальное распределение условий, комфортных для жизнедеятельности отдельных микроорганизмов); 5) электрическая зональность (распределение зарядов в пространстве, вызываемое протеканием гипергенных процессов и, возможно, играющее в них некоторую регулирующую роль); 6) гидродинамическая зональность, регулирующая интенсивность протекания гипергенных процессов, мощность отдельных зон в окисленной руде и распределение в пространстве зарядов, вызываемое электрокинетическими явлениями.

Наиболее рациональным является путь выяснения вертикальной зональности окисленных руд с предварительной систематизацией и, в случае необходимости, дополнительного получения информации относительно перечисленных факторов, их роли и взаимодействия. Сложный характер взаимовлияния отдельных факторов и условий формирования зоны окисления приводит к тому, что границы между отдельными ее горизонтами всегда условны — постепенны и подвижны.

Остается в силе известное положение С. С. Смирнова (1951) о том, что основной критерий степени окисленности руд состоит в содержании в них первичных минералов. Горизонт начального окисления в большинстве случаев представлен «цветущими» рудами, в различной степени пропитанными гипергенными образованиями или содержащими их корочки, пленки, выцветы, состоящие из сульфатов типа купоросов, арсенатов (эритрин, аннабергит, скородит, фармаколит), гидроокисных продуктов (ферригидрит, гидрогетит, арсенолит, вольфрам-молибденовые охры), иногда карбонатов (гидроцинкит, хантит и др.). «Цветущая» руда — наи-

более неустойчивая, быстро преобразующаяся зона гипергенного разреза.

Несмотря на относительно малую, в соответствии с критерием С. С. Смирнова, окисленность руд на рассматриваемой первой стадии, ее значение исключительно велико с точки зрения дальнейшего развития процессов окисления и становления результирующей картины вертикальной зональности.

Необходимо отметить, в качестве общей черты многих гипергенных разрезов, соседство зоны начального изменения руд (обычно на большой глубине, где проработка окисляющихся руд меньше, чем у поверхности) с зоной так называемого вторичного сульфидного обогащения (цементации), в которой под влиянием «первого поколения» гипергенных растворов высаждаются, иногда в очень большом количестве, обменные сульфиды. Эта зона обычно располагается над зоной малоизмененных руд, поскольку образуется за счет «первого поколения» растворов. В то же время ее распространение вверх довольно четко ограничено, потому что определяется устойчивостью к поступающим сверху агентам окисления вторичных сульфидов.

Типичным примером является месторождение Новый Сибай, где зона окисления распространяется на глубину около 15 м и обладает четко выраженной вертикальной зональностью. Главные рудные минералы — пирит, сфалерит и халькопирит; нерудные — кварц, сидерит и хлорит. Руды залегают среди кварцевых альбитофиров и спилитов. Колчеданная сыпучка отделяет зону окисления от зоны вторичного сульфидного обогащения. Последняя начинается трещиноватым колчеданом с ковеллином. Быстрое нарастание количества ковеллина в верхних частях подзоны приводит к образованию как бы самостоятельного ковеллинового слоя. Далее содержание ковеллина в руде постепенно снижается, и на глубине 10—20 м от колчеданной сыпучки вторичные сульфиды полностью отсутствуют (Крейтер и др., 1958).

Вверх по разрезу от подзоны цементации различные группы месторождений дают различные гипергенные профили, которые лишь с большим трудом поддаются классификации и типизации. Так, для колчеданных месторождений, рассмотренных ранее, характерна такая зональность (снизу вверх): колчеданная руда — колчеданная сыпучка — сыпучка кремнистая — сыпучка кремнистая ярозитизированная — ярозит — бурый железняк.

Целесообразно подчеркнуть, что процессы, протекающие в подзоне цементации, относятся к числу наиболее проблематических вопросов формирования разреза зоны окисления. Данная подзона возникает главным образом в сульфидных месторождениях, особенно с медноколчеданным оруденением, пересекаемым зеркалом подземных вод.

Классические представления о происхождении зоны вторичного сульфидного обогащения (цементации) сводятся к тому, что она формируется в результате обменных реакций химического замещения, инициируемых нисходящими водами подзоны окисления, несущими высокие концентрации продуктов окисления первичных руд, но практически лишенными окисляющих агентов (Эммонс, 1935; Смирнов, 1936). Возникшие и развившиеся на протяжении последнего полувека идеи о существенной роли электрохимического фактора в формировании зоны окисления, интерферировавшие с данными электрических методов геофизической разведки месторождений, привели к формированию гипотез об интенсивных и, в аспекте формирования результирующего разреза зоны окисления, определяющих процессах, протекающих в подзоне цементации в связи с электродными явлениями и переносом зарядов природным электролитом. В настоящее время существует гипотеза о расположении так называемой анодной области окисляющегося рудного тела не у поверхности, чего можно было бы ожидать в соответствии с классическими представлениями, а в подзоне цементации. К сожалению, авторы этой и аналогичных гипотез, рассмотренных выше в этой главе, в качестве доказательства приводят чисто минералогические (в лучшем случае) данные, которые без привлечения дополнительной информации допускают существенно различающиеся варианты интерпретации окислительного механизма. Например, австралийские исследователи (Nickel, Thornber и др.) разработали некоторые принципиальные вопросы гипергенного изменения медно-никелевых сульфидов на материале Камбалдинских месторождений (Западная Австралия). Ими предлагается электрохимическая модель выветривания, основные черты которой сводятся к тому, что гальваническая коррозия, обусловленная аэрацией верхней части рудного тела, вблизи зеркала подземных вод проявляется в виде глубокой анодной реакции, при которой первичные сульфиды подвергаются окислительному переходу в виоларит-пиритовую руду. Эта же коррозия в приповерхностной подзоне результируется в окислительной анодной реакции, при которой виларит-пиритовая руда преобразуется в сульфат и гидроокислы железной шляпы. Считается, что высвобождающиеся электроны текут сквозь руду из анодной области в катодную, где растворенный в водах кислород восстанавливается. Такая модель существенно отличается от предложенных ранее и помогает конструировать генетические схемы. Однако нельзя не отметить, что написание химических реакций, лежащих в основе модели, не сопровождается экспериментальным обоснованием, в связи с чем нет уверенности в том, что нельзя составить иные уравнения. С другой стороны, М. Сато (1950) полагает, что электрохимические процессы в окисляющихся рудных месторождениях не столько регулируются крупномасштабными электронными токами, сколько сами регулируют их.

Если же удается установить зональность расположения гипергенных продуктов на отдельных месторождениях, то фиксировать стадийность в развитии этих продуктов еще более трудно из-за кратковременности протекания отдельных процессов, их изменчи-

вости и цикличности, а также сильной зависимости от сезонных климатических факторов. Не приходится сомневаться в том, что сказанное отражает вполне реальные трудности, возникающие при попытке конструировать последовательность отложения продуктов гипергенеза.

Однако теоретические предпосылки позволяют рассчитывать на то, что перечисленные факторы не полностью устраняют возможность выявления стадийности в формировании зоны гипергенеза. Действительно, окисление рудного месторождения происходит последовательно, а потому поступление различных продуктов в гипергенные воды и выпадение из них минералов зависит от наличия зональности первичных рудных ассоциаций. Поскольку такая зональность часто проявлена достаточно отчетливо, то уже только на основании этого можно ожидать последовательности в отложении гипергенных минеральных комплексов. Нужно также заметить, что постепенное изменение интенсивных параметров минералообразования должно приводить не к постепенным, а к отчетливым и достаточно резким изменениям характера гипергенных ассоциаций во времени.

В качестве примера может быть рассмотрена последовательность формирования гипергенных продуктов окисления данаит-лёллингитовых руд месторождения Ак-Джилга (Средняя Азия), где развитие окислительного процесса совершается в условиях формирования кислых концентрированных вод, пересеченного рельефа, не способствующего накоплению гипергенных минералов, и континентального климата. В развитии рассматриваемой зоны окисления выделяются две стадии: 1) гидроокисно-сульфатная, которая характеризуется интенсивным экстрагированием из первичных минералов S, As, Co и формированием на месте гидроокислов Fe с параллельным разложением первичных карбонатов и отложением гипса; 2) арсенатно-сульфатная стадия, развивающаяся двумя разделенными в пространстве линиями процессами — сульфатной, когда отлагаются водно-растворимые сульфаты Fe и Cu (меланterит и др.) и частично ярозит и далее квасцы, и арсенатной — с образованием эритрина и скородита.

Другие примеры стадийности можно привести, используя данные по изучению зон окисления месторождений Блява, Ачисай и Хову-Аксы, подробно рассмотренных в гл. 5.

Глава 4

Экспериментальные методы исследования механизма процессов

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ ПЕРВИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ

Опыты по выщелачиванию первичных минералов, точнее по разложению их под воздействием водных растворов, выбираемых экспериментатором, позволяют получить ценную информацию о механизме окисления руд в тех или иных условиях, проследить порядок, форму и скорость выноса из минералов входящих в их состав элементов, выяснить характер воздействия выветривающего (окисляющего) агента, определить для минералов ряды устойчивости в данных условиях, уточнить начало процесса и прогнозировать его течение.

Опыты обычно проводят при комнатной температуре, при обычном давлении, а остальные параметры экспериментов приближаются к природным условиям развития зоны гипергенеза на месторождении.

Подобные работы с сульфидами, проведенные различными зарубежными исследователями, рассмотрены в монографии С. С. Смирнова (1951). Экспериментаторы ставили основную задачу — получить ряды устойчивости минералов в сульфатной и водной среде с продуваемым через нее кислородом. Наиболее легко разлагаются пирротин, сфалерит, тетраэдрит, галенит и халькозин. Им противопоставляются пирит, марказит, аргентит и халькопирит. Эти данные коррелируются с наблюдениями в природе и привлекают к себе внимание не только качественными, но и количественными характеристиками (скорость процесса, сопоставимость скоростей и др.).

В качестве примера экспериментальной работы можно рассмотреть лабораторные исследования, выполненные авторами по

изучению процесса окисления арсенидов Co, Ni и Fe — шмальтина, саффлорита, раммельсбергита, никелина и лёллингита и их парных смесей при весовом отношении навесок 1 : 1 (фракции 0,25 мм). Арсениды и их смеси были химически проанализированы. Опыты проводились двумя сериями.

В первой серии опытов пробы, помещенные в стеклянных чашечках в термостат при температуре +40°, ежедневно увлажнялись дистиллированной водой (pH 4,5) с доступом воздуха. Опыты проводили в течение 25 сут. Во второй серии через арсенидные порошки, помещенные в фильтрующие тигли, медленно просачивалась дистиллированная вода, постоянно насыщаемая углекислотой (pH 3,7). Тигли одновременно играли роль пробок для колб, собирающих фильтрат, который отбирался подекадно. Длительность этих опытов, проведенных только на мономинеральных пробах арсенидов — 120 сут. Температура среды 18—20°. Обе серии опытов осуществлялись для моделирования процессов окисления арсенидных руд кобальт-никелевого месторождения Хову-Аксы, где в качестве главного фактора, воздействующего на арсениды, были углекислые слабокислые воды и где основными парагенетическими ассоциациями руд являются шмальтин-саффлоритовая и шмальтин-никелин-раммельсбергитовая (см. гл. 5).

Мерой окисления арсенидов в экспериментах послужили результаты химических анализов подекадных фильтров, а также водных (горячих) и кислотных (2% HCl) вытяжек, полученных из проб по окончании опытов. Анализ водных вытяжек позволил проследить возможность образования за счет арсенидов арсенолита As_2O_3, растворимого в горячей воде (поведение As^{+3}), а кислотные — арсенатов (поведение As^{+5}) и связанных с ними металлов. Дополнительный контроль состоял в регулярном микроскопическом осмотре поверхности окисляющихся арсенидных зерен (взятие проб иглой через 5 сут).

Результаты макроскопических и микроскопических наблюдений минералов на фильтрах или в чашечках, где накопление новообразований шло интенсивнее, показали сравнительную легкость выветривания арсенидов, особенно шмальтина и раммельсбергита и их пар. Арсениды постепенно покрывались слегка зеленоватым налетом, в составе которого оказались преимущественно тонкодисперсные арсенатные вещества, схожие по виду и оптическим свойствам с эритрин-аннабергитовыми «цветами», характерными для начального этапа развития ховуаксинской зоны окисления. В последующем эти новообразования были обработаны горячей водой (на бане), затем солянокислым раствором для разделения и количественного диагностирования предполагаемого арсенолитного и арсенатного материала.

Данные химических анализов водных вытяжек, содержавшие только As, были пересчитаны на As_2O_3 и оформлены в виде графика арсенолитизации арсенидов и их смесей (рис. 9). Результаты анализов кислотных фильтратов (подекадных во второй серии опытов и конечных) были нанесены на диаграммы химического состава проб (рис. 10). Полученные поля оказались наглядным количественным показателем выноса элементов из арсенидов и их пар (рис. 10, а и в). Кроме того, специальные диаграммы (рис. 10, б) иллюстрируют соотношение между количеством каждого элемента, закрепленного в образующихся на арсениде «гипергенных» корочках и экстрагированного в приемную колбу. Последние диаграммы явились итоговыми для длительных опытов второй серии. Для каждого арсенида был также рассчитан процент окисляемости — процент весовой потери пробы за 120 сут выщелачивания.

Проделанная работа позволила получить следующие данные относительно характера окисления арсенидов Co, Ni и Fe — главнейших рудных минералов мышьяковых кобальт-никелевых месторождений:

1. Среди изученных арсенидов наиболее интенсивно окисляются шмальтин, раммельсбергит и смеси шмальтин-никелин-раммельсбергитового состава. В процессе окисления более инертны саффлорит, лёллингит и никелин. За 120 сут воздействия окисляющего агента шмальтин и раммельсбергит передали в инфильтрат и в новообразования 10—12% своего веса.

2. В числе новообразований на арсенидах были арсенаты с заметно высоким содержанием Ni и Fe (группа эритрина), а также арсенолит. Последний был количественно установлен (водные вытяжки) во всех пробах, кроме саффлоритовой, никелиновой и лёллингитовой. Максимум арсенолита приходится на шмальтин, раммельсбергит, на их смесь и смеси с никелином.

3. Смеси арсенидов окисляются интенсивнее, чем индивидуальные минералы.

4. Мышьяк, выщелоченный из арсенидов, в количественном отношении резко преобладает над закрепленным в составе новообразованных минералов. Катионы Co, Ni, Fe, наоборот, в большей мере остаются на месте, в составе арсенатов. Особенно инертно железо. Оно, видимо, способно накапливаться в гипергенных минералах даже при малом содержании его в первичном арсениде. Для накопления Fe на месте благоприятны шмальтин и саффлорит.

Положения, вытекающие из проведенных экспериментов, имеют самое прямое отношение к работе по интерпретации генетических материалов ховуаксинской зоны окисления, рассмотренных в гл. 5. Главными являются:

1. Наиболее интенсивно должен окисляться шмальтин-никелин-раммельсбергитовый тип руды. Устойчивость саффлоритовых руд в процессе окисления убывает по мере появления в их составе шмальтина и арсенидов никеля.

2. Процесс выщелачивания арсенидов в самом начале характеризуется экстрагированием элементов, т. е. избирательным выщелачиванием: в первую очередь из арсенидов извлекается As,

опережая Co, Ni и Fe. В связи с этим уже на раннем этапе окисления руд, особенно шмальтин-раммельсбергитового состава, во вмещающих породах создается широкий арсенатный ореол рассеяния элементов.

3. Арсенолитизация свойственна только шмальтин-никелин-раммельсбергитовой ассоциации первичных минералов.

4. Окисляющиеся арсениды постепенно «зарастают» арсенатами, так как катионы Co, Ni и Fe менее подвижны, чем As. При этом кроме нормальных арсенатов могут возникать оксиформы, карбонаты и гидроокислы. Возможны выделения новообразований в виде зон по зернам и кристаллам арсенидов, а также в виде псевдоморфоз. Становится понятным образование таких высокожелезистых арсенатов, как ховахсит, даже по относительно маложелезистому шмальтину.

ИЗМЕРЕНИЕ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПЕРВИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ

В серии различных экспериментальных работ, с помощью которых выясняется механизм процессов зоны окисления, на одно из первых мест следует поставить измерение электродных потенциалов[1] первичных минералов. Учитывая, что теория электродных процессов рассмотрена в гл. 2, здесь освещена главным образом практическая сторона этих исследований.

Для работы по измерению электродных потенциалов рудных минералов необходимо иметь специальные установки. Одна из них, предлагаемая Г. Б. Свешниковым (1963), имеет следующую конструкцию: на минерал в аншлифе опускается капилляр с электролитом, связанный солевым мостиком с гальванической ячейкой, содержащей каломельный электрод. С поверхностью сульфида также контактирует металлическая игла, соединенная, как и каломельный электрод, с pH-метром марки ЛП-58. Второй вариант этой установки характерен тем, что минеральный и каломельный электроды, подсоединенные к pH-метру, опускаются непосредственно в гальваническую ячейку, наполненную электролитом.

Основу другой установки для измерения ЭП минералов, сконструированной на кафедре минералогии МГУ, составляют: 1) гальваническая ячейка с необходимым электролитом и введенными в него электродами (платиновым, стеклянным, хлор-серебряным и минеральным), устанавливаемая на магнитной мешалке; 2) pH-метр ЛПУ-01; 3) специально сконструированный многопозиционный переключатель радиотехнического типа, позволяющий подключать различные электроды к pH-метру и осуществлять их контактирование друг с другом; 4) минеральный электрод, представляющий собой небольшой аншлиф, запрессованный в цементную цилиндрическую оболочку диаметром 10—15 мм и высотой 5—8 мм, в котором запарафинированы нежелательные для измерений участки поверхности. Электрод подключается к системе pH-метра.

Описанная установка позволяет одновременно измерять pH раствора, ЭП минерала и окислительно-восстановительный потенциал раствора. Через переключатель можно замкнуть два минерала-электрода, одновременно опущенные в гальваническую ячейку, и произвести измерение ЭП каждого из контактирующих минералов. Таким образом, осуществляя различные комбинации, можно моделировать процесс окисления вкрапленных и массивных, монominеральных и полиминеральных руд.

Перед измерениями прибор тщательно проверяется, ведется настройка pH-метра и измерительных электродов с использованием буферных растворов. Минеральные электроды очищаются, иногда подполировываются и контролируются на однородность. Результаты измерений относятся к водородному полуэлементу.

Измерение ЭП минералов производится в дистиллированной воде с регистрацией величины ЭП, изменения pH среды и времени установления потенциала. Эти величины, полученные для нескольких минералов, могут быть сопоставлены друг с другом. Но наиболее распространенный вид исследований заключается в измерении ЭП индивидуального минерала-электрода или контактирующего с другим в условиях изменения pH электролита в любом интервале, что можно осуществить добавлением к кислотному (например сернокислому) раствору щелочи (NaOH) через капельницу. В результате строится график в координатах ЭП—pH.

Сложным является вопрос о временных промежутках между замерами ЭП. Рекомендуется производить замеры установившихся потенциалов, т. е. через интервалы в один или несколько часов, и время установления ЭП определять дополнительными экспериментами. Видимо, в водной, близ нейтральной и малоактивной, среде есть смысл в измерении установившихся ЭП. Но в электролитах с сильнокислыми и щелочными свойствами во многих случаях (особенно при работе с арсенидами Ni и некоторыми сульфидами Cu) практически невозможно получить установившийся и воспроизводимый потенциал из-за сильного и быстрого изменения поверхности минерального электрода. Опыты показали, что интервал в 5—10 мин является оптимальным. Шкала pH от 1 до 11 в этом случае «прорабатывается» за 2—2,5 ч, а полученные результаты воспроизводятся вполне удовлетворительно (точность замеров обычно составляет ± 10 мВ). Для характеристики начального окисления рудных минералов нет смысла ориентироваться на длительность экспериментов, на ожидание желаемого равновесия, тем более, что суть исследований сводится к изучению именно «начала» в этом процессе, начала, определяющего дальнейшее развитие событий.

[1] С историей изучения ЭП минералов можно познакомиться в специальных работах: Смирнов, 1951; Свешников, 1967; Яхонтова, Грудев, 1974.

Изучение ЭП минералов в первую очередь позволяет получить представление о так называемых электрохимических рядах, в которых минералы располагаются в соответствии с величиной ЭП. Эти ряды в общем соответствуют рядам устойчивости минералов при их окислении и, следовательно, могут служить критерием поведения в природном процессе, если не забывать о том, что каж-

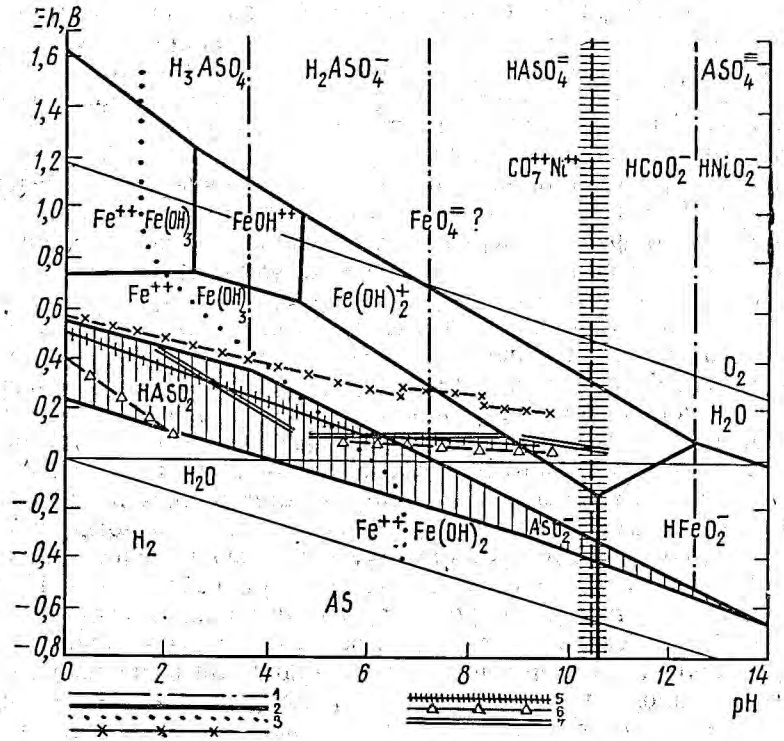


Рис. 21. Диаграмма состояния As, Co, Ni и Fe в H_2O при +25° с результатами измерения электродных потенциалов арсенидов (по Л. К. Яхонтовой, А. П. Грудеву, 1974).
Заштрихована область As_2O_3; 1 — равенство активностей различных форм As^{+5}; 2 — изменение форм существования Fe; 3 — изменение валентности Fe в твердой фазе; 4 — саффлорит; 5 — шмальтин; 6 — никелин; 7 — раммельсбергит

дый электрохимический ряд характеризует не только соединения, но и среду, для которой он определен. Согласно такому ряду в одних и тех же условиях высокопотенциальный минерал подвержен окислению в меньшей степени, чем низкопотенциальный, и последний при их контактировании занимает место анода.

Другая сторона изучения ЭП минералов заключается в том, что для конкретной физико-химической обстановки с помощью этих

величин можно вполне реально прогнозировать характер начальных продуктов окисления — раствора и ранних гипергенных образований. Для этого графики ЭП — pH достаточно наложить на соответствующие диаграммы состояния элементов в H_2O при температуре +25° и проанализировать их положение относительно полей устойчивости определенных ионов [1].

Результаты подобного анализа графиков ЭП — pH на диаграммах состояния в конкретном случае, при изучении зоны окисления арсенидного кобальт-никелевого месторождения Хову-Аксы, показаны в гл. 5 (рис. 21). Так, с помощью ЭП арсенидов выявлены существенные различия в окислении, с одной стороны, шмальтин-никелин-раммельсбергитовой парагенетической ассоциации, когда может возникнуть возможность образования в водах зоны окисления анионов As^{+3} и арсенолита As_2O_3, и с другой — саффлоритовых руд, при окислении которых можно ожидать образование анионов As^{+5} и соответственно арсенатных минералов. Эти же исследования позволили объяснить закономерность более глубокого распространения окислительных процессов по шмальтин-никелин-раммельсбергитовым рудам месторождения.

Измеренные величины ЭП первичных минералов и построенные графики ЭП — pH лежат также в основе методики составления уравнений возможных реакций окисления минералов, вид которых существенно меняется в зависимости от pH среды и от состояния элементов, необходимых для данной системы. Наконец, значения ЭП минералов дают возможность прогнозировать развитие водных ореолов рассеяния элементов, сопровождающих окислительные процессы на месторождениях.

МЕТОДИКА СОСТАВЛЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ВОЗМОЖНЫХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ

Поиск оптимальной формы представления результатов исследования минерального состава и процессов формирования зоны окисления является общепризнанной необходимостью. Кроме того, обоснование формы и содержания выводов о гипергенных процессах минералообразования — это не только простое оформление полученных материалов, но и весьма эффективная исследовательская работа. В настоящее время можно говорить о двух главных формах изображения процессов формирования зоны окисления — таблицах последовательности выделения минералов (парагенетических схемах) и выведенных уравнениях реакций.

Генетические особенности зоны окисления обусловливают практически одновременное выделение целого ряда гипергенных минералов, которые благодаря этому образуют весьма характер-

[1] Подобные диаграммы можно позаимствовать у M. Pourbaix, 1963.

ные естественные комплексы. Выделение, описание и использование в практической работе таких комплексов представляет собой одно из наиболее плодотворных направлений в минералогии зоны окисления. В соответствии со сказанным, в парагенетических таблицах гипергенных ассоциаций обычно наблюдается слабая дифференциация минералов в пределах отдельных временных этапов. Поэтому для акцентирования последовательной смены гипергенных комплексов минералы одного комплекса объединяются на диаграммах прямоугольными рамками. Таким приемом Г. А. Крутов (1959) выделяет гипергенные парагенетические ассоциации кобальтовых и кобальтсодержащих минералов в мышьяково-кобальтовых и мышьяково-кобальт-никелевых рудных жилах. Парагенетические таблицы наглядно демонстрируют общую направленность минералообразования, его стадийность и критические моменты. Если они сопровождаются дополнительной информацией, то может получиться достаточно цельная картина гипергенного минералообразования.

Недостатком этой картины с точки зрения изучения зоны гипергенеза являются следующие два обстоятельства. Во-первых, из рассмотрения исключаются процессы разрушения первичных минералов, играющие не меньшую роль, чем само гипергенное минералообразование. Попытки отдельных исследователей увязать на парагенетических диаграммах обе стороны формирования минерального состава зоны окисления не столько повышают информативность таблиц или диаграмм, сколько усложняют восприятие генетической картины, т. е. служат полумерой. Во-вторых, в этой картине отсутствует весьма существенная характеристика гипергенных процессов — механизм химических преобразований. Поэтому парагенетические таблицы в фундаментальных исследованиях должны сопровождаться уравнениями химических реакций, предположительно протекающих в зоне окисления.

Требования химической стехиометрии известны — должно соблюдаться равенство в обеих частях уравнения количества отдельных химических элементов и электрических зарядов. Это требование само по себе выполняется без труда, поскольку окисление одного и того же минерала может быть записано как при участии только кислорода или другого окислителя, так и с участием воды либо гидроксильных групп, или же с одной из трех возможных пар перечисленных агентов и даже со всеми тремя вместе. Известны также реакции окисления воздействием некоторых ионов, например иона Fe^{+3}.

Поскольку реакции, протекающие в зоне гипергенеза, происходят между ионами, их следует изображать в виде ионных уравнений. Для окислительно-восстановительных реакций в уравнение должны входить электроны. Так, при окислении пирита под воздействием воды и кислорода уравнение запишется:

$$2\,FeS_2 + 6{,}5\,O_2 + 3\,H_2O = 2\,Fe^{+3} + 4\,HSO_4^- + 2\,H^+ + 4\,\bar{e}.$$

Приведенная реакция, как окислительная, протекает с выходом в раствор не только ионов, но и электронов. Она полностью сбалансирована по количеству вещества и по валентностям. Этот баланс для написанной реакции нетрудно получить обычным подсчетом количества Fe, S, O и H в левой и правой частях уравнения и подстановкой соответствующих коэффициентов. Наиболее ответственной частью работы по составлению уравнений является выбор тех форм, в которых находятся реагирующие и получающиеся в реакции вещества. Произвол в этом выборе недопустим. Написать ли в рассмотренной реакции окисления пирита железо в виде Fe^{+2} или Fe^{+3}, а также серу в форме SO_4^{-2} или HSO_4^- — это наиболее ответственный этап в составлении уравнения реакции.

На помощь в этом случае приходят эксперименты по окислению минералов, расчетные диаграммы по состоянию элементов в воде в координатах Eh—pH, материалы по химии водных растворов при температуре +25° в частности, сведения о возможных комплексах, наконец, данные минералогических наблюдений.

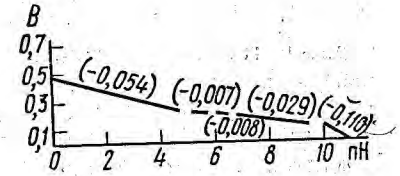


Рис. 22. Электродный потенциал лёллингита в сульфатно-натриевом электролите. В скобках приведены значения наклона соответствующих отрезков диаграммы

Сужение диапазона произвольного написания реакций окисления минералов можно достичь через экспериментальное изучение зависимости электродных потенциалов минералов (ЭП) от величины pH раствора. Химическая интерпретация экспериментально полученных графиков ЭП—pH основывается на использовании диаграмм состояния элементов в воде при температуре +25°C и уравнения Нернста, отражающего зависимость ЭП от активности ионов, участвующих в потенциалопределяющих реакциях:

$$ЭП = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[Д]^d\,[E]^e}{[B]^b\,[C]^c}$$

(для реакции типа $bB + cC \rightarrow dД + eE + n\bar{e}$). Рассмотрим пример.

Диаграмма ЭП—pH для лёллингита $FeAs_2$ характеризуется тремя отчетливо выделяющимися участками (рис. 22). На первом из них (pH 1—5) потенциал минерала быстро снижается с 0,4 до 0,2 В. При этом наклон графика характеризуется тангенсом —0,054. В соответствии с диаграммами состояния железа и мышьяка в растворах такой уклон позволяет предполагать протекание реакции: $FeAs_2 + 4\,H_2O \rightarrow Fe^{+2} + 2\,HAsO_2 + 6\,H^+ + 8\,\bar{e}$.

Соответствующий тангенс, рассчитанный по уравнению Нернста, должен быть равен —0,044, что заметно (на 20%) отличается от значения, полученного экспериментально. Следовательно, для окончательного решения вопроса следует накопить данные, касаю-

щиеся форм анионов, образовавшихся в растворе в условиях опыта.

На участке pH 5—7 зависимость ЭП—pH выражается значительно более пологой линией с уклоном —0,007. Она, очевидно, может быть приближенно отражена уравнением реакции, протекающей почти независимо от величины pH: $FeAs_2+H_2O+1{,}5O_2\rightarrow \rightarrow Fe^{+3}+2HAsO_2+3\bar{e}$.

На участке pH>7 начинается падение потенциала лёллингита с ростом pH, когда уклон графика сначала становится —0,029, а затем достигает величины —0,110. В соответствии с этим здесь могут иметь место последовательно протекающие реакции:

$$FeAs_2+2H_2O+3O_2\rightarrow Fe^{+3}+1{,}5H_2AsO_4^- +0{,}5HAsO_4^{-2}+0{,}5H^++\bar{e}$$

и $$FeAs_2+2H_2O+3O_2\rightarrow Fe^{+3}+2HAsO_4^- +2H^++\bar{e}$$

с рассчитанными уклонами графиков, очень близкими к полученным в опыте (соответственно — 0,030 и —0,118).

Дальнейшее уточнение полученных уравнений, характеризующих процесс окисления арсенида в различных диапазонах pH, сводится к определению более реальной формы Fe^{+3} в водном растворе. В данном случае это может быть, к примеру, аквакомплекс типа $Fe(H_2O)_6^{+3}$ или сульфатный комплекс $(FeSO_4)^+$. Выбор форм ионов железа основывается на изучении материалов по химии железа в водных системах.

Составленные показанным способом уравнения реакций окисления минералов позволяют решать ряд практических задач. Например, в случае лёллингита можно говорить о том, что параллельно росту pH среды увеличивается расход кислорода на единицу окисляющегося арсенида, что процесс окисления лёллингита в среде с pH>7 нередко приводит к образованию гипергенных минералов с As^{+3} — арсенолита или арсенитов.

В результате химической интерпретации графиков ЭП—pH и вывода реакций окисления сульфидов из месторождений норильского типа (пирротина, халькопирита, кубанита, талнахита, пентландита и халькозина) показало, что с ростом pH удельный расход кислорода также увеличивается. В ходе процессов техногенного окисления это ведет к соответствующему изменению состава рудничной, складской и трюмной (в судах, транспортирующих руду) атмосферы (Яхонтова, Грудев, 1974).

Сказанное в основном относилось к проблемам уточнения уравнений, описывающих процессы деструкции рудных минералов, т. е. процессов, лишь подготавливающих материал для формирования новообразований зоны гипергенеза. Несомненно, что не меньшее значение имеет любая возможность контроля адекватности уравнений, описывающих процессы возникновения минералов, типоморфных для зоны окисления. В связи с этим имеет смысл остановиться на двух способах уточнения механизма реакций формирования гипергенных минералов.

Первый способ основан на исследовании кинетики реакций минералообразования. С его помощью решается вопрос о наиболее вероятном виде правой части уравнений, описывающих выпадение осадка из гипергенных растворов.

Так, один из наиболее распространенных осадков, выпадающих из растворов зоны окисления — гидроокись железа в виде многочисленных минералогических фаз. Каждая из фаз, характеризуясь специфической кристаллической решеткой, обладает индивидуальным набором свойств, обусловливающих сорбционные процессы, взаимодействие с гипергенными растворами и др. Вместе с тем вряд ли можно сомневаться в том, что во многих случаях изучаемые гидроокисно-железистые минералы зоны окисления представляют конечный или, по крайней мере, промежуточный результат преобразования первичного осадка гидрата окисного железа.

Для решения вопроса о составе осаждаемых из раствора труднорастворимых соединений железа было проведено исследование кинетики окисления сульфата железа кислородом при постоянных значениях pH, превышающих значение pH гидратообразования железа, в интервале температур +20—60° для растворов различного состава (Никишова и др., 1974). В первой серии опытов исследовалось влияние величины pH на скорость окисления растворов сульфата железа; во второй — влияние добавок сульфата натрия на скорость окисления раствора сульфата железа; в третьей — влияние температуры на скорость реакции.

Во всех случаях кинетические кривые строго подчинялись уравнению скорости первого порядка по концентрации ионов двухвалентного железа (при постоянной активности O_2). Скорость реакции устанавливалась по убыли во времени концентрации ионов Fe^{+2} в отбираемых пробах.

Из результатов следует, что скорость реакции возрастает с ростом величины pH раствора, причем зависимость кинетической константы K от pH убывает по мере увеличения начальной активности Fe^{+2}. В соответствии с законами химической кинетики это указывает на то, что первоначальным осадком является не гидроокись железа, а главным образом основные соединения. Более того, расчеты, основанные на экспериментально полученных кинетических константах, дают конкретные формулы выпадающих основных солей — $Fe(OH)SO_4$ и $Fe_2(OH)_4SO_4$. Таким образом, получены объективные данные, свидетельствующие о том, что реакцию осаждения из раствора труднорастворимых соединений железа целесообразно записывать по типу $2\,FeSO_4+H_2O+0{,}5\,O_2= = 2Fe(OH)SO_4$.

Второй способ позволяет уточнять первичную форму аквакомплексов и гидроксокомплексов металлов, образующих соединения, выпадающие из раствора, т. е. подойти к пониманию химизма формирования первичного осадка.

В качестве примера можно показать, как резонансные и статические магнитные методы, не вносящие изменений в систему в процессе измерений, были использованы для изучения некоторых особенностей полимеризации ионов Fe^{+3} в водных растворах вплоть до образования осадков (Федотов и др., 1975). Сопоставление всей совокупности магнитных, ЭПР и ЯМР данных позволяет выделить в процессе полимеризации акваионов Fe^{+3} три характерные области (I, II, III). Магнитная восприимчивость исходного раствора соответствует эффективному магнитному моменту Fe^{+3} 5,9 $M_Б$ ($M_Б$ — магнетон Бора), что близко к «чисто спиновому» значению (5,92) для свободного иона Fe^{+3}. В области I относительная магнитная восприимчивость раствора быстро уменьшается, в области II она примерно постоянна, а в области III снова начинает уменьшаться до минимальной величины, соответствующей восприимчивости осадка.

Согласно наиболее распространенной точке зрения, уменьшение магнитной восприимчивости растворов в процессе гидролитической полимеризации акваионов Fe^{+3} обусловлено образованием диамагнитных димеров $Fe_2(OH)_2^{+4}$ или полимерных соединений, содержащих диамагнитные фрагменты (Mulay, Selwood, 1954). В области I парамагнетизм растворов обусловлен моноядерными аква- и гидроксокомплексами Fe^{+3}. Для растворов с $K=[OH^-]:[Fe^{+3}]=0{,}65$ из уравнения материального баланса по железу: $Fe^{+3}+[FeOH]^{+2}+[Fe(OH)_2]^{+}+2[Fe_2OH]^{+5}+2[Fe_2(OH)_2]^{+4}=c_{Fe^{+3}}$ с использованием констант образования из справочников, аналитической концентрации $c_{Fe^{+3}}$ и экспериментально найденной $[H^+]$ установлено, что мольные доли комплексов, указанных в левой части уравнения, составляют соответственно 0,55; $0{,}9\cdot10^{-2}$; $0{,}9\cdot10^{-4}$; 0,25 и 0,20.

В области II магнитная восприимчивость практически постоянна. Это означает, что в данной области основным процессом является образование полимерных молекул из димеров. Образующиеся на этой стадии полимерные соединения имеют линейное строение, что подтверждается постоянством T_1^0+T, где T^0 — время продольной релаксации и T — время жизни протона в координационной сфере Fe^{+3}.

В результате исследования механизма полимеризации ионов Fe^{+3} в водных растворах показано, что весь процесс можно разбить на ряд стадий: 1) образование из моноядерных анионов и гидроксокомплексов Fe^{+3} димеров; 2) формирование линейных полимеров из димеров; 3) образование двойных полимерных молекул (или плоских полимерных соединений); 4) при взаимодействии последних — формирование объемных частиц. На всех этапах в процессе полимеризации в кислой среде активное участие принимает анион исходного раствора, тогда как катионы (основания), по-видимому, не оказывают существенного влияния на процесс полимеризации.

С точки зрения поставленной в настоящем разделе задачи — изложения методов составления уравнений, описывающих гипергенные процессы минералообразования, данный способ исследования формирования осадка малорастворимых гидрогелей интересен потому, что он позволяет на основе объективных данных, полученных измерениями физических величин, установить набор наиболее вероятных комплексов, возникающих перед выпадением осадка из раствора. Здесь не приводится конкретное уравнение гидролиза находящейся в растворе соли трехвалентного железа, поскольку в качестве исходной соли использовался девятиводный нитрат. Это соединение не может рассматриваться в качестве характерного для зоны окисления, а потому приведенные константы, возможно, дали искаженное соотношение комплексов железа в области I. Тем не менее совершенно очевидно, что для необходимого уточнения механизма гидролитической полимеризации ионов Fe^{+3} в любом реальном гипергенном растворе (сульфатном, арсенатном, карбонатном и др.), изложенная методика позволит выявить соотношение различных комплексов железа — непосредственных продуктов первой стадии гидролиза, и на этой основе составить уравнения, количественно отражающие суть протекающего процесса.

Материал, представленный в этом разделе, не содержит исчерпывающего описания разработанных к настоящему времени способов составления уравнений, описывающих процессы, протекающие в зоне окисления. Но уже совершенно ясно, что составление уравнений гипергенного минералообразования, требует надежного обоснования, существенные материалы и методики для которого могут быть почерпнуты в различных разделах физики и химии.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДИАГРАММ Eh—pH

Анализ результатов экспериментальных исследований по окислению первичных минералов, особенно тех, что осуществляются в координатах ЭП—pH, можно вести с использованием диаграмм Eh—pH, на которых, как известно, показаны поля устойчивости тех или иных ионов и твердых фаз (минералов), а также границы равновесий минерал — ион в указанных координатах при температуре 25°. Подобные диаграммы для ряда рудогенных элементов с участием в образовании гипергенных минералов серы, углекислого газа, кислорода и воды приведены в монографии Р. Гаррелса и Ч. Крайста (1968).

Диаграммы Eh—pH строятся по расчетным данным. В принципе процесс расчетов и построений сводится к написанию уравнений определенных реакций (окисления, гидролиза и др.), к вычислению их свободных энергий и стандартного окислительного потенциала. Зависимость Eh—pH, описывающая положение равно-

весной границы (границы поля), в конечном итоге составляется с использованием известного уравнения Нернста. Таким образом, в основе этих построений лежит теория элементарных реакций на минеральном электроде. К сожалению, вывод уравнений границ на диаграмме не во всех случаях возможен из-за нередкого отсутствия весьма необходимой термохимической константы — стандартной свободной энергии образования некоторых ионов, атомов и соединений.

Положение границ, очерчивающих поля устойчивости отдельных минералов или ионов на диаграмме Eh—pH, в существенной степени зависит от принятых при расчетах значений активностей (концентраций) ионов, прежде всего серы, от выбранного значения парциального давления CO_2. Эти границы условны также в том смысле, что при их построении исследователь исходит из весьма идеализированного состояния среды (растворов), в которых протекают рассматриваемые реакции окисления и минералообразования. Тем не менее диаграммы Eh—pH дают возможность выявить некоторые общие, а иногда и частные закономерности в процессе развития зон гипергенеза рудных месторождений. С их помощью можно анализировать наблюдаемые или полагаемые факты. На рис. 23 приведена диаграмма, демонстрирующая соотношение устойчивости между соединениями меди в системе $Cu—H_2O—O_2—S—CO_2$ при принятых величинах концентрации серы и P_{CO_2}, очерчены границы переходов и поля устойчивости малахита, куприта, халькозина, ковеллина, самородных меди и серы. Из этих данных можно сделать ряд выводов относительно процессов, которые могут наблюдаться в природных условиях, не забывая, однако, о несколько идеализированном характере их на диаграмме.

Так, судя по использованному в расчетах диаграммы уравнению образования малахита за счет куприта $Cu_2O+CO_2+2\,H_2O \rightarrow Cu_2CO_3(OH)_2+2\,H^+ + 2\bar{e}$, можно полагать, что при добавлении в эту систему CO_2 поле малахита будет вытеснять поле куприта. Хорошо также видно, что самородная сера почти не может сосуществовать с халькозином, а следовательно, не может быть и непосредственным продуктом его окисления. Образование гипергенных сульфидов согласно диаграмме должно протекать в восстановительной и очень кислой обстановке. Этот анализ можно вести и далее, но его ход должен, несомненно, контролироваться опытом изучения природных процессов.

Оценивая приведенную диаграмму Eh—pH для меди в целом, можно сказать, что общие зависимости, отраженные в ней, несомненно, справедливы для природных процессов окисления некоторых сульфидов меди (например, халькозина), но направления равновесных границ между полями минералов или ионов, видимо, верны только в отношении общей тенденции их размещения в поле Eh—pH. Для подтверждения можно проанализировать положение границы $Cu_2S—Cu_2^{+2}$ в кислой среде, использовав данные

построения аналогичной границы, полученные из экспериментов по изучению зависимости ЭП—pH для халькозина.

Граница между халькозином и продуктом его окисления Cu^{+2} в водном растворе на расчетной диаграмме Eh—pH для диапазона pH 1—5 описывается уравнениями $Eh=0{,}39—0{,}05\ pH$. Она,

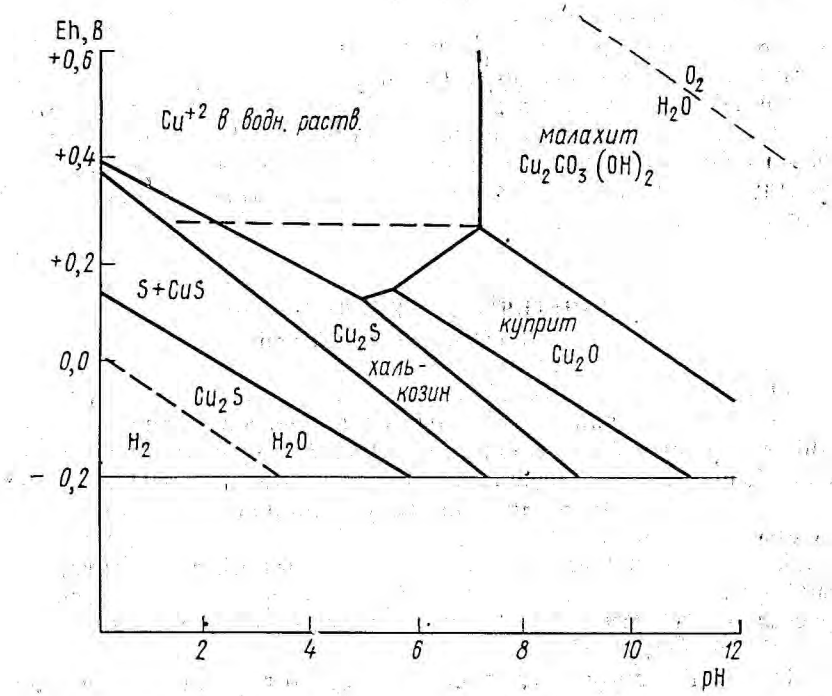


Рис. 23. Соотношения устойчивости между соединениями меди в системе $Cu—H_2O—O_2—S—CO_2$ при $t = +25°$, $P=1$ атм, $P_{CO_2}=10^{-3,5}$, $S_{раств}=10^{-1}$ (по Р. Гаррелсу и Ч. Крайсту, 1968). Пунктиром показана экспериментальная граница равновесия $Cu_2S—Cu^{+2}$

как видно, имеет резкий наклон и при pH около 7 почти достигает восстановительного поля диаграммы, что свидетельствует о чрезвычайно малом окислительном потенциале среды при окислении халькозина в нейтральных условиях.

В соответствии с экспериментами авторов по измерению ЭП халькозина в сульфатной среде с изменяющейся величиной pH рассматриваемая граница $Cu_2S—Cu^{+2}$ в связи с нулевым уклоном графика ЭП—pH и при учете состояния Cu и S в H_2O описывается уравнениями $Cu_2S+2\,O_2 \rightarrow 2\,Cu^{+2}+SO_4^{-2}+2\,\bar{e}$ и $Eh=0{,}30$ (здесь

для простоты опущены аквакомплексы меди, образующиеся при окислении халькозина), которые отражают процесс, протекающий вне зависимости от щелочности-кислотности раствора.

Таким образом, теоретическая и экспериментально полученная границы поля оказались существенно различающимися друг от друга своим размещением на диаграмме Eh—pH. В условиях сложных по составу природных вод эта граница должна расположиться истинно, но как-то еще иначе.

Помимо рассмотренного случая диаграммы Eh—pH с показанными на них полями устойчивости ионов используются для химической интерпретации экспериментально полученных зависимостей ЭП—pH минералов, т. е. для вывода уравнений окисления последних. Наложение графиков ЭП—pH на диаграмму Eh—pH состояния соответствующих ионов позволяет оценить форму продуктов, образующихся при окислении данного минерала. Этот вопрос обсужден выше.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ

Одним из наиболее перспективных направлений экспериментального исследования гипергенных процессов является изучение кинетики реакций окисления, которое пока получило развитие в технологических исследованиях, но результаты которого непосредственно приложимы к интерпретации природных процессов. Исследование кинетики взаимодействия с растворенным кислородом в нейтральной и щелочной среде при обычной температуре уже выполнено для пирита, халькопирита, сфалерита, халькозина, арсенопирита, галенита и моноклинного пирротина (Каковский, Косиков, 1974).

Первым этапом исследования является установление зависимости скорости окисления от концентрации кислорода в растворе, которая регулируется изменением парциального давления газа. Установлено, что при pH 8—12 скорость взаимодействия с окислителем прямо пропорциональна концентрации кислорода в степени 0,5. Для галенита эта зависимость существует лишь в первоначальный момент окисления, после чего скорость процесса заметно падает, возможно, в связи с образованием на его поверхности малорастворимых продуктов окисления. При меньшей щелочности раствора (до pH 6) скорость взаимодействия арсенопирита и галенита с кислородом близка к нулю. Весьма существенно, что эффективность окисляющего воздействия кислорода выше при окислении халькопирита, галенита и сфалерита, в то время как окисление халькозина, пирротина и арсенопирита протекает значительно медленнее. Таким образом, при совместном присутствии перечисленных минералов в рудах вкрапленной текстуры первые три переходят в раствор быстрее.

Вторым этапом исследований является определение приведенной скорости взаимодействия с кислородом $v' = \frac{v}{[O_2]^{0,5}}$, которая прямо пропорциональна величине окисляющейся поверхности. Однако такая пропорциональность, по имеющимся пока данным, наблюдалась лишь при pH>11. Для галенита в среде с pH 11—12 она вновь имеет место только в начале взаимодействия. Из рис. 24 следует, что и по приведенной скорости окисления при равной по-

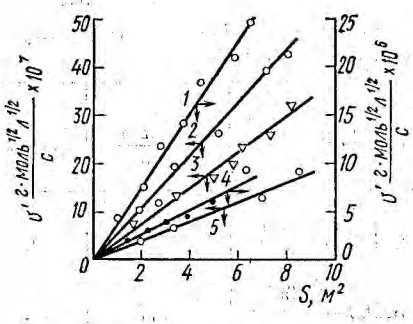


Рис. 24. Зависимость приведенной скорости окисления от величины окисляемой поверхности минералов (по И. А. Каковскому, Е. М. Косикову, 1975):
1 — халькозин, pH 12,0; 2 — галенит, pH 12,9; 3 — халькопирит, pH 12,0; 4 — арсенопирит, pH 11,2; 5 — сфалерит, pH 12,0

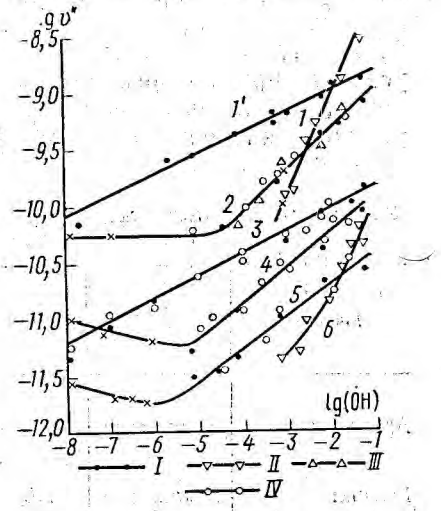


Рис. 25. Зависимость скорости окисления от концентрации гидроксилионов в растворе (по И. А. Каковскому, Е. М. Косикову, 1975):
1 — пирротина; 1' — арсенопирита; 2 — халькозина; 3 — пирита; 4 — халькопирита; 5 — сфалерита; 6 — галенита

верхности индивидов халькопирит, галенит и сфалерит окисляются кислородом эффективнее, по крайней мере, в условиях, для которых проводился эксперимент.

Третий этап исследований — определение удельной приведенной скорости взаимодействия $v'' = \frac{v'}{S}$, которая ставится в связь с концентрацией гидроксил-ионов в растворе. В качестве регулятора среды используются едкий натр, известь и серная кислота, т. е. те же реактивы, которые применяются при изучении электродных процессов в окисляющихся минералах.

Экспериментально найденная зависимость в координатах $\lg v''$—$\lg[OH^-]$ изображается на графике (рис. 25), из которого

следует, в частности, что в диапазоне pH 6—13 удельная приведенная скорость окисления определяется зависимостью $v''=K(OH^-)^n$, где K — константа скорости, а n варьирует: для пирротина 0,2; пирита 0,2; сфалерита 0,27 (pH>8); галенита 0,3—0,85 (pH>11); халькопирита 0,31 (pH>9); халькозина 0,36 (pH>9,5); арсенопирита около 1 (pH>11).

Удельная приведенная скорость окисления для многих сульфидных минералов является устойчивой характеристикой кинетики гипергенных процессов, позволяющей интерпретировать и прогнозировать очередность их окисления во вкрапленных рудах, где эффект гальванических взаимодействий проявиться не может. Для условий, при которых скорость окисления пропорциональна концентрации ионов гидроксила в степени n, кинетическое уравнение реакции окисления имеет вид $V=KS[O_2]^{0,5}[OH^-]^n$.

Таблица 46

Зависимость константы скорости реакций окисления сульфидов от температуры *(данные Каковского, Косикова, 1975)*

Минерал	Месторождение	n	lg K[1]	$K_{298}\cdot10^{-10}$ г·моль·л / см²·с	ΔE[2] ккал/моль
Арсенопирит	Кочкарское	0,86	$-0,185-\frac{2160}{T}$	370	9,9
Галенит	Бакальское	1,0	$-3,260-\frac{4000}{T}$	0,7	18,3
Галенит	Березовское	1,0	$-3,060-\frac{4000}{T}$	0,7	18,3
Пирит	Березовское	0,2	$2,856-\frac{3667}{T}$	3,6	16,8
Пирротин (моноклинный)	Талнахское	0,18	$-0,763-\frac{2300}{T}$	33,3	10,5
Сфалерит	Золотушинское	0,27	$0,320-\frac{3080}{T}$	1,0	14,1
Халькозин	Джезказганское	0,36	$-3,350-\frac{1530}{T}$	33,0	7,0
Халькопирит	Турьинское	0,32	$-1,920-\frac{2260}{T}$	3,2	10,3

[1] Дается в виде правой части так называемого уравнения Аррениуса $K=e^{A-\frac{B}{T}}$, откуда $\lg K=A-\frac{B}{T}$.

[2] Энергия активации окисления минерала, связанная с константой скорости уравнением $\Delta E=-RT\ln K$.

Четвертым этапом является определение зависимости величины константы скорости реакций от температуры. Эти данные для некоторых сульфидов сведены в табл. 46.

Из таблицы видно, что при уменьшении энергии активации значение K увеличивается, т. е. реакция окисления идет быстрее. Величины ΔE и K для реакций окисления, а также зависимости V'' от pH (рис. 25) дают возможность точного сравнения способности изученных минералов к окислению при различных температурах, свойственных зоне гипергенеза.

Целесообразно подчеркнуть, что сама по себе способность минералов к окислению (окисляемость), точно так же, как их электрохимические свойства, не являются константой, но представляет собой в любом случае характеристику конкретных систем «минерал+среда» в фиксированных условиях.

Кинетический эксперимент должен сопровождаться периодическими анализами раствора. Установлено, что сера окисляемого халькопирита поступает в раствор в виде тиосульфата, сульфита и сульфата; для сфалерита характерны тиосульфат и сульфит.

Совокупность исследований кинетики окисления различных сульфидов позволяет рассматривать его как гетерогенную химическую реакцию, протекающую в кинетическом режиме.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ АТМОСФЕРНОГО КИСЛОРОДА ПОВЕРХНОСТЬЮ МИНЕРАЛОВ

Первичные рудные минералы в условиях зоны гипергенеза взаимодействуют прежде всего с таким наиболее распространенным агентом окисления, как кислород. Характер этого взаимодействия представляет собой экзотермическую реакцию, которая сопровождается разогреванием рудной массы. Возникает возможность самовозгорания руды в условиях ее естественного залегания и хранения, в связи с чем происходит не только интенсивное изменение качеств руды, но и пожары в складских помещениях и подземных выработках. При этом процесс сорбции атмосферного кислорода поверхностью руды, скорость повышения ее температуры, ее пожароопасность становятся взаимосвязанными. Так, пирротиновые руды особенно легко самовозгораются, самонагреваясь со скоростью 18—30° в сутки.

Пожароопасность руд вызывает необходимость решения ряда практических задач, таких, как выбор системы подземной отработки, исключающей, в частности, магазинирование руды, соблюдение правил хранения ее на складах, в транспортных контейнерах, на стадиях технологической переработки, увеличение скорости очистных работ, а также работ по отгрузке и др.

Показателем самовозгораемости руды служит интенсивность взаимодействия рудных минералов с кислородом, определяемая в первую очередь сорбционными свойствами минеральной поверх-

ности через специальную константу сорбции кислорода, давно используемую для характеристики самовозгораемости природных углей. Чем выше эта константа, тем в большей степени руда (минерал) склонна к самовозгоранию. В настоящее время для некоторых месторождений составлены классификации руд на основе константы сорбции кислорода U. Так, для норильских месторождений эта константа находится в пределах 0,0018—0,0734 мл/г·ч. Уже отмечалась чрезвычайно легкая самовозгораемость пирротиновых руд этого месторождения — именно они имеют наиболее высокое значение U. Минимальной константой сорбции кислорода характеризуются руды пентландит-халькопиритового типа. По величине U норильские руды классифицируются на три основные группы: 1) $U>0{,}022$ мл/г·ч — руды, весьма склонные к самовозгоранию; 2) $U=0{,}021$—$0{,}008$ — склонные к самовозгоранию; 3) $U<0{,}008$ — малосклонные к самовозгоранию.

Константа сорбции кислорода определяется экспериментально путем проведения длительных (10—20 сут) опытов с использованием довольно больших навесок минерала или руды (100—200 г) при крупности зерна 0,25—0,50 мм. Расчет константы совершается по формуле $U=\frac{v(B-23{,}8)}{H\tau\cdot 760}\ln\frac{(1-C_0)C_a}{C_0(1-C_a)}$ через навеску H, объем воздуха в сорбционном сосуде V мл, время сорбции τч, барометрическое давление в начале сорбции B мм и содержание кислорода в воздухе сосуда в начале C_0 и в конце опыта C_a, доли 1 (данные газового анализа воздуха). Учитывается температура среды и соответствующая ей упругость пара воды в сорбционном сосуде, а также влажность пробы (поправка 23,8). Величина U по своему смыслу является кинетической, характеризующей реакцию окисления минерала, как процесс, идущий с определенной скоростью.

Установлено, что константа сорбции кислорода постепенно меняется во времени, с изменением характера поверхности минерала. Она зависит от тонкостей химического состава руды, в частности возрастает в одном и том же типе руды при увеличении ее железистости. Ее величина также зависит от степени объемной влажности проб: она максимальна при умеренной влажности (4—16%) и минимальна, когда проба сухая или полностью покрыта водой. Видимо, существует еще целый ряд зависимостей, влияющих на характер взаимодействия поверхности зерна с кислородом.

Известные константы сорбции кислорода, как уже отмечалось, относятся к сульфидным рудам. Арсениды в этом отношении изучены слабо. Первые измерения и проводились на шмальтине, саффлорите и смеси никелина с раммельсбергитом (1 : 1). Масса проб 100 г, размер зерен 0,25 мм, температура опытов была +25°, влажность проб 100%, время опытов 250 ч. После расчетов константы сорбции кислорода арсенидных проб оказались следующими: у саффлорита — 0,0111; шмальтина — 0,0244 и смеси арсенидов — 0,1448 мл/г·ч.

Таким образом, результаты опытов показали высокую химическую активность арсенидов в реакциях с кислородом воздуха. Шмальтин оказался в этом отношении очень близким к природным углям, а никелин-раммельсбергитовые руды в 5 раз активнее. Из этого видно, что арсенидные руды принадлежат к категории весьма пожароопасных. Результаты, полученные в рассмотренных экспериментах, полностью соответствуют данным по изучению окисляемости арсенидов Co и Ni других методов (выщелачивание, электрохимические исследования и др.).

Наряду с экспериментальными исследованиями сорбции кислорода весьма полезная информация может быть получена при изучении газового состава атмосферы, контактирующей с окисляющимися рудами в естественных и техногенных условиях. В качестве примера можно рассмотреть месторождения Норильского района, где собственно зона гипергенеза отсутствует из-за глубокого залегания руд от поверхности и климатических условий. Тем не менее здесь происходит техногенное окисление руд, связанное с их добычей, хранением на складах и перевозкой в судовых трюмах. При этом возникает целый ряд проблем практического и научно-теоретического характера — влияние на окисление руд их первичного состава и текстуры, воздействие процесса изменения сульфидов на состав рудничной, складской и трюмной атмосферы.

Минеральный состав норильских руд довольно сложен, но выделяются существенно пирротиновые, халькопиритовые, кубанитовые, талнахитовые и халькозиновые руды вкрапленного и массивного сложения. Состав рудничных вод сульфатный, что свидетельствует о происходящем окислении сульфидов (pH 5—7; Eh 0,14—0,4 B). На поверхности окисляющейся рудной массы обычно развиваются гипергенные образования, среди которых первое место принадлежит четырехводным и шестиводным сульфатам железа и никеля (купоросам), покрывающим зерна рудных минералов зеленоватыми, желто-лимонными и голубыми пленками и корочками толщиной в несколько миллиметров. Эти минералы имеют сезонный характер, — легко растворяясь в воде, они могут быстро исчезать и вновь образовываться.

В ходе отработки руд и в условиях подземных выработок, в складских помещениях и в трюмах судов наблюдается существенное изменение атмосферы — происходит потеря кислорода, возникают удушливые испарения. Для установления связи этих явлений с процессом окисления руд был проведен эксперимент в специально пройденной и затем изолированной рассечке в сплошной пирротин-халькопиритовой руде. С помощью газоанализатора ИГА в атмосфере выработки измерялось содержание кислорода. Оказалось, что в первые двое суток количество кислорода здесь снизилось почти на 20%, а за следующие семь суток — еще на 17%. Параллельно происходило заметное изменение рудной поверхности — участки с пирротином на ней начали выделяться благодаря интенсивному окислению. Пирротин покрылся пленкой бурой побе-

жалости, в то время как халькопирит остался неизменным. Измерения состава атмосферы трюмов судов, подтвердили результаты подземных замеров (Пихлак, Ильчук, 1972).

Материалы опытов показали, что в качественной и количественной оценке процессов окисления первостепенное значение имеет минеральный состав первичных руд. В частности, экспериментальное обоснование получил прогноз быстрого окисления (анодного растворения) пирротина в составе массивных пирротин-халькопиритовых и пирротин-кубанитовых руд уже при ОП среды порядка +0,2 В. В то же время во вкрапленных рудах пирротин устойчив даже в большей степени, чем халькопирит.

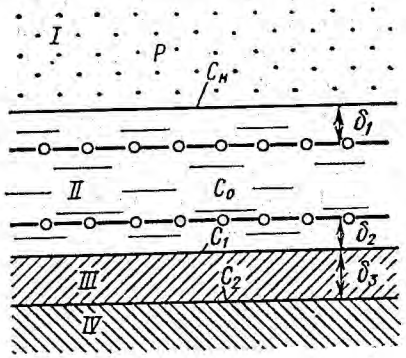


Рис. 26. Схематическое изображение модели гипергенного экстрагирования с участием кислорода (по А. Н. Зеликману, Г. М. Вольдману и др., 1975):
I — кислород; II — гипергенный раствор; III — слой твердого продукта окисления; IV — окисляемый минерал; δ_1 — толщина диффузионного слоя раствора на границе кислород — жидкость; δ_2 — толщина диффузионного слоя раствора вблизи границы жидкость — окисляющийся минерал; δ_3 — толщина слоя твердого продукта окисления; P — давление кислорода; $C_н$ — концентрация кислорода в насыщенном гипергенном растворе на границе кислород — жидкость; C_o — концентрация кислорода в растворе; C_1 — то же на границе гипергенный раствор — твердый продукт окисления; C_2 — то же на границе продукт окисления — окисляемый минерал

Дальнейшее использование газоанализаторов для исследования динамики состава атмосферы в ходе процессов естественного и техногенного окисления должно идти в направлении совершенствования количественной стороны измерений и уточнения методической стороны расчетов, что позволит перейти к непосредственным кинетическим выводам, ставящим конструирование уравнений окисления минералов на прочную основу.

В случае участия кислорода процесс окисления рудных минералов, даже при отсутствии твердого продукта, является трехфазным (две границы раздела: минерал — гипергенный раствор и гипергенный раствор — кислород). Основными стадиями процесса являются: 1) абсорбция кислорода гипергенным раствором (растворение); 2) диффузия растворенного кислорода к поверхности окисляющегося минерала (внешняя диффузия); 3) диффузия кислорода через некоторый объем окисляющегося минерала (внутренняя диффузия); 4) химическое взаимодействие на поверхности окисляющегося минерала; 5) отвод продуктов реакции в объем раствора.

Если реакция необратима, то скорость процесса определяется кинетикой первых четырех стадий (Зеликман, Вольдман и др., 1975). Для этого случая может быть выведено общее уравнение скорости процесса, схематическое изображение модели которого приведено на рис. 26. Когда лимитирующей стадией является абсорбция газа, уравнение скорости приводится к виду

$$j = \frac{D_1}{\delta_1} \cdot \frac{1}{K_Г} P \frac{S_{газ}}{S_{тв}},$$

где j — поток необратимой химической реакции; D_1 — коэффициент диффузии газа в растворе; $K_Г$ — константа Генри; P — давление газа; $\delta_{газ_1}$ — толщина диффузионного слоя у границы жидкость — газ; S — площадь соответствующих поверхностей раздела.

ОПЫТЫ С МИКРООРГАНИЗМАМИ

Моделирование процессов окисления рудных минералов с участием микроорганизмов становится совершенно необходимым в связи с бесспорными данными относительно высокой роли живого вещества в гипергенном минералообразовании. Опыт таких исследований накоплен в основном у микробиологов, работающих в области геологической микробиологии и занимающихся проблемой выщелачивания металлов из руд и концентратов с помощью микроорганизмов [1].

Наибольший интерес для минералогов представляют собой рядовые эксперименты, выясняющие общий характер и скорость биохимического окисления отдельных рудных минералов. Рассмотрим рядовой опыт по окислению и выщелачиванию меди из халькопирита с помощью *Thiobacillus ferrooxidans* (Каравайко и др., 1972). Обычно 1—3 г тонкоизмельченного сульфида вносят в колбу Эрленмейера на 250 мл, добавляют 75 мл питательной среды 9К, содержащей в 700 мл воды $(NH_4)_2SO_4$ 03 г, KCl 0,1 г, K_2HPO_4 и $MgSO_4$ по 0,5 г и $Ca(NO_3)_2$ 0,01 г. Доводят pH раствора с помощью серной кислоты до 2,5 и вносят по 3 капли 10-дневной культуры *Thiobacillus ferrooxidans*. Параллельно ставят контрольную (холостую) колбу с добавлением в нее сулемы, формалина или тимола. Колбы устанавливают на качалку в термостатированной камере с температурой 25—30°. Доступ воздуха должен быть обычным. Длительность опыта обычно 15—70 сут. Регулярно через несколько суток или в конце опытов (в зависимости от цели) производится определение Cu в опытных колбах. Результаты оформляются в виде таблицы или графика с координатами содержание Cu (г) — сутки экспериментов. Например, рассматри-

[1] См. монографии С. И. Кузнецова, М. В. Иванова, Н. Н. Ляликовой (1962); Г. И. Каравайко, С. И. Кузнецова и А. И. Голомзика (1972).

ваемые опыты с халькопиритом имели следующий результат: за 33 сут в колбе холостого опыта накопилось 0,072 г Cu, а в колбе с бактериями — 0,58 г, т. е. вся медь из халькопирита практически была выщелочена. По окончании опыта обычно определяется концентрация культуры (в клетках в мл).

Таблица 47

Биологическое окисление сульфидов меди (Кузнецов и др., 1962)

Длительность опытов, сут	Перешло в раствор Cu, мг							
	ковеллин		халькозин		борнит		тетраэдрит	
	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль
42	135	22	100	39	46	5	2	0

В табл. 47 показаны результаты биологического окисления описанным методом некоторых сульфидов меди. Эксперименты свидетельствуют о различной скорости бактериального окисления использованных минералов. Аналогичным путем можно организовать бактериальное окисление других рудных минералов и изучить механизм этого процесса на различных этапах.

Известно, что способность минералов к окислению может быть показана величинами их электродных потенциалов (ЭП) и окислительного потенциала среды (ОП). Чем выше разница между этими двумя характеристиками, тем интенсивнее может совершаться процесс окисления. В микробиологической литературе накоплены данные в основном по величинам ОП среды, в которой развиваются микроорганизмы. Для некоторых культур определены пределы ОП, благоприятные для их жизнедеятельности (например, для *Thiobacillus ferrooxidans* этот предел достигает 0,7—0,8 В).

В настоящее время ставится вопрос о высокой роли электрохимических явлений в процессе бактериального окисления минералов, об электронном равновесии в цепочке раствор — микроорганизм — минерал. Заслуживают внимание эксперименты, направленные на выяснение взаимосвязи процесса бактериального окисления минералов (сульфидов) с их реальной конституцией (Яхонтова и др., 1974). Опыты проводились с использованием пирита электронной (—) и дырочной (+) проводимости, т. е. соответственно с избытком и недостатком катионов против идеальной формулы FeS_2. Имеющиеся точечные дефекты в минерале должны были отразиться на характере бактериального окисления, если действительно ход окисления подчиняется отмеченным закономерностям.

Из образцов пирита были приготовлены электроды и порошковые пробы. В опытах была использована культура *Thiobacillus*

ferrooxidans концентрации 10^5 кл/мл. Параллельно ставились холостые опыты (без бактерий). Как обычно, склянки, в которые дополнительно были введены минеральные электроды, были помещены на качалке в термостатированный шкаф (температура +27°). Опыты длились 12 сут. Производилось ежедневное изме-

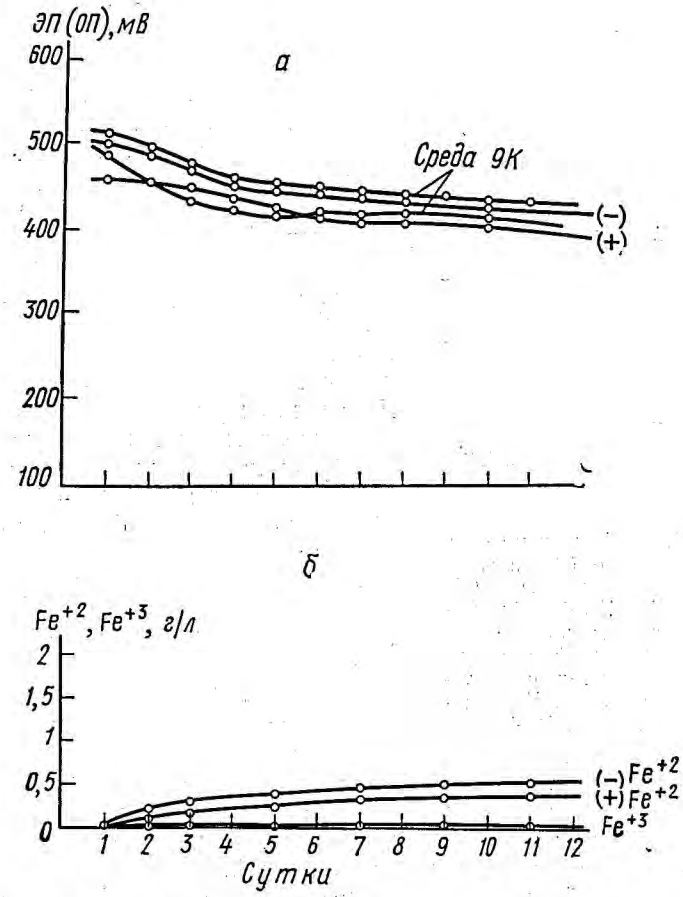


Рис. 27. Графики изменения ЭП дырочного (+) и электронного (—) пирита и ОП среды 9К (*а*) и (*б*) кривые выноса из пирита Fe^{+2} и Fe^{+3} в холостых опытах (по Л. К. Яхонтовой и др., 1974)

рение ЭП сульфида и ОП среды (в параллельных четырех опытах) и через каждые сутки брались пробы на Fe^{+2} и Fe^{+3}.

На рис. 27 приведены графики изменения ОП стерильной среды 9К, ЭП пирита (—) и пирита (+), а также кривые выноса Fe^{+2} и Fe^{+3} в течение 12 сут холостых опытов. Как видно, хими-

ческое окисление сульфида в этих условиях почти не протекало, так как разницы между ОП среды и ЭП минерала практически не было.

На рис. 28 показаны результаты тех же опытов, но с участием бактерий. Теперь обнаружилось не только интенсивное окисление пирита, но и различие в поведении сульфида разного типа проводимости. Если электронный пирит уже после 9 сут эксперимента постепенно замедлил, а затем и прекратил «выдачу» Fe^{+3} в контейнер, то пирит с дырочной проводимостью и в дальнейшем продолжал интенсивно окисляться. Если в первом случае разница между ОП и ЭП стала постепенно исчезать (кривые ОП и ЭП сблизились, см. рис. 28), то во втором она осталась довольно большой — работа системы по окислению минерала продолжалась. Расчет показал соизмеримость количества вынесенного из минерала Fe с концентрацией электронов в зоне проводимости электронного пирита. Ориентировочно, вынесенное железо было избыточным в составе сульфида с анионной вакансией, т. е. с избытком катиона.

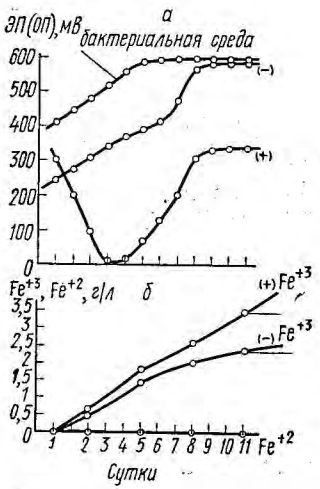


Рис. 28. Графики изменения ЭП дырочного (+) и электронного (—) пирита и ОП среды 9К с *Thiobacillus ferrooxidans* (*а*); кривые выщелачивания Fe^{+2} и Fe^{+3} из пирита в опытах с бактериями (*б*) (по Л. К. Яхонтовой и др., 1974)

Описанные эксперименты убедительно показали различие в скоростях бактериального выщелачивания сульфида с дырочной и электронной проводимостью. Тонкая конституция минерала действительно имеет существенное значение в процессе его окисления (очевидно, и чисто химического, но протекающего медленнее); в тех же условиях дырочные сульфиды должны окисляться интенсивнее, чем электронные. Бактериальный процесс совершается значительно активнее, чем химический.

Интересный эксперимент был выполнен Н. Н. Ляликовой (1970). При его проведении фактически моделировался процесс образования сульфидов в условиях деятельности бактерий. Сосуд для этого опыта был разделен на два этажа слоем кварцевого песка, лежащего на пористой перегородке. В верхнем этаже «работала» *Thiobacillus ferrooxidans* на халькопиритовой пробе, в нижнем — на среде с лактатом Са развивалась сульфатредуцирующая культура, восстанавливающая сульфат в сероводород. В верху сосуда была окислительная среда +0,49 В, внизу восстановительная — 0,22 В. Через некоторое время в массе кварцевого песка начал образовываться темный осадок ковеллина, который распространялся в нижнюю половину опытного сосуда. Ковеллин возник в результате встречного взаимодействия $CuSO_4$ (сверху) и H_2S (снизу).

В лабораторных условиях с использованием сульфатредуцирующих бактерий и с помощью масс-спектрометра можно провести исследование изотопного состава серы в исходном сульфате и в образующемся сероводороде[1]. Результаты показывают, что в процессе бактериальной редукции сульфатов в образующихся сульфидах и сероводороде происходит накопление легкого изотопа S^{32}. Микроорганизмы, участвующие в образовании сульфидов (или серы), в первую очередь вовлекают в реакцию легкую серу. Таким образом, через изотопический анализ серы в сульфидах и при правильной оценке возможности жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий на месторождении можно уточнить генетические условия данного типа оруденения.

[1] Подобные эксперименты подробно рассмотрены в монографии В. А. Гриненко и Л. Н. Гриненко (1974).

Глава 5

Некоторые примеры изучения и интерпретации зоны гипергенеза рудных месторождений

Ниже рассмотрен ряд примеров изучения зоны окисления некоторых отечественных месторождений. Главное внимание при этом уделено типам гипергенных минеральных ассоциаций, их связи с первичным составом руд, характеру вертикальной зональности окисленной зоны, а также методике генетических построений и обобщений. Выбирая месторождения, авторы руководствовались прежде всего необходимостью показать различные их типы. В то же время было необходимо использовать примеры углубленного исследования окисленных руд с использованием разнообразных, по возможности, новых методов изучения. Такой выбор оказался непростым, так как зоны окисления классических месторождений, нужных для данного случая, в основном отработаны и изучены в сравнительно давнее время чисто описательным способом с привлечением традиционных методов минералогической документации и исследования отдельных гипергенных минералов.

В результате критической оценки доступных материалов по минералогии и генезису зон окисления были выбраны три месторождения: 1) Ачисайское свинцово-цинковое (Южный Казахстан); 2) Блявинское колчеданное (Южный Урал) и 3) Ховуаксинское арсенидное кобальт-никелевое месторождение. Эти месторождения характеризуются достаточно специфическими сильно различающимися по минералогии и условиям развития зонами гипергенеза. Ачисайская зона гипергенеза представлена чрезвычайно мощной длительно формировавшейся подзоной окисления и просачивания со своеобразными и дифференцированными формами миграции и концентрации в ней Pb и Zn. Блявинское месторождение (по материалам Т. Н. Шадлун и Г. Б. Роговера) имеет классическую для сульфидного оруденения древнюю зону гипергенеза, в которой четко выражены обе подзоны (окисления и цементации) с соответствующими горизонтами железной шляпы, ярозита, сыпучек. Ховуаксинская зона гипергенеза — молодая, типичная для арсенидных кобальт-никелевых месторождений, имеющих карбонатную вмещающую среду. Ее минеральный состав преимущественно арсенатный, в ней нет подзоны цементации. Она исследована с широким использованием различных экспериментальных работ, позволивших раскрыть механизм ее формирования.

СВИНЦОВО-ЦИНКОВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ АЧИСАЙ

Ачисайское галенит-сфалерит-колчеданное месторождение входит в Турланское рудное поле, размещенное в пределах хребта Каратау. Месторождение является гидротермальным, развитым в доломитизированных известняках карбона. Рудные тела представляют собой пластообразные линзы и жилы, приуроченные к крутым трещинам. Главными рудными минералами месторождения служат галенит, сфалерит и пирит (около 60%). В сильном подчинении обнаруживается халькопирит.

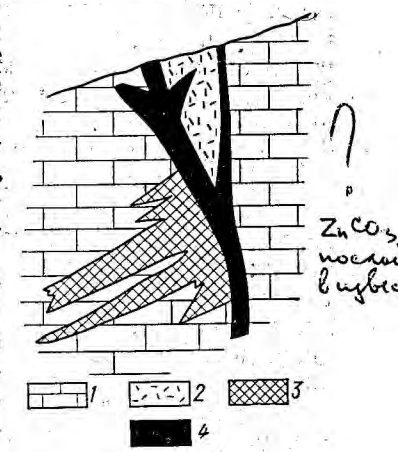


Рис. 29. Схематический разрез через окисленные руды Ачисайского месторождения (по материалам Л. Э. Ротман, 1941): 1 — известняки; 2 — брекчии оседания пород; 3 — окисленные цинковые руды; 4 — окисленные свинцовые руды

Ачисайское месторождение имеет очень мощную (на глубину более 250 м) зону окисления, в общем повторяющую контуры полностью переработанных первичных жил. Формирование зоны окисления происходило длительно — с юры — триаса и до настоящего времени, в обстановке переменного климата — от влажного аридного в юрском периоде до сухого аридного в неоген — четвертичное время. Процессу окисления руд предшествовало и сопровождало этот процесс интенсивное карстообразование, с чем связано медленное, но глубокое просачивание поверхностных вод, обрушение вмещающих пород, образование брекчий оседания (Юшко, 1969).

В результате развития окислительных процессов на месторождении произошла дифференциация окисленных руд на существенно цинковые, локализованные в лежачем боку рудных залежей, и свинцовые, приуроченные к висячему боку жил (рис. 29).

Цинковые окисленные руды представлены желто-бурыми и красно-бурыми железняками — плотными и рыхлыми, основу которых составляют гетит, гидрогетит и гидрогематит. В их массе, а также в порах и пустотах выщелачивания обильно развиты макро- и микроагрегаты смитсонита, каламина, гидроцинкита, кварца, кальцита, гипса и реже госларита.

В виде небольших линзочек и гнезд, более характерных для контакта окисленной руды известняками, встречается мореснетит — цинковая глинка белой, голубоватой, кремовой и бурой окраски. Бурый мореснетит сложен цинкистым вермикулитом (до 40% ZnO), голубоватый — цинксодержащим галлуазитом (до 1% ZnO), а кремовый — смесью из этих двух силикатов с алунитом (около 30%). Мореснетит в зоне окисления является весьма своеобразной силикатной формой концентрации цинка.

Свинцовые окисленные руды — это также рыхлые и плотные с окремнением в разной степени бурые и красные железняки, скопления церусситового «песка» и окремнелых церусситовых масс. В плотных железняках обильны прожилки, корочки и друзы церуссита. Под микроскопом в них обнаруживаются наряду с церусситом англезит, плюмбоярозит, скородит, платтнерит, кварц и кальцит. В пустотах и ячейках выщелачивания найдены бесцветные кристаллики ледгиллита, желто-зеленые пластинки вульфенита, пироморфит и желтые свинцовые охры.

Текстуры окисленных руд Ачисая весьма разнообразны. Среди них выделены текстуры выщелачивания и дробления (брекчиевые, каркасные, пористые, ящичные, охристые), текстуры метасоматических замещений (прожилковые, решетчатые, петельчатые, реликтовые, каемчатые, цементные, слоистые) и текстуры заполнения пустот (кокардовые, жеодовые, корковые, колломорфные, секреционные). Именно они характеризуют морфологическое разнообразие окисленных руд месторождения (Юшко, 1969).

В ачисайской зоне окисления окисленные формы цинка и свинца пространственно разделены. Причина дифференциации главных рудных элементов заключается не в раздельном существовании в первичных рудах галенита и сфалерита, а в характере и скорости окисления PbS и ZnS, т. е. в особенностях протекания окислительных процессов (Ротман, 1941).

Сфалерит является наиболее легко окисляющимся сульфидом среди известных на месторождении. К тому же образующийся сульфат Zn обладает большой растворимостью и высокой подвижностью. На первом этапе окисления под воздействием цинксодержащих сульфатных вод происходило интенсивное замещение известняков лежачего бока рудных тел. При этом в местах развития глинистых прослоев в известняках происходило образование мореснетита. В путях миграции сульфатных вод осуществлялись реакции замещения ионов с образованием смитсонита и гипса, отлагавшихся на месте карбоната. В дальнейшем в условиях бикарбонатных вод смитсонит частично мог растворяться, и при

миграции цинка в бикарбонатной форме могли возникнуть условия для переотложения смитсонита и образования каламина и прочих цинковых минералов.

Свинцовые окисленные руды на месторождении практически лежат на месте залегания первичных руд, что связано с трудностью растворения и миграции сульфата и карбоната свинца. Лишь со временем происходило частичное растворение церуссита и англезита и переотложение этих минералов.

Параллельное и интенсивное окисление широко развитого в первичной руде пирита способствовало формированию достаточно кислых вод, миграции железа и гидролизным явлениям с образованием гидроокислов железа (железняков) на месте, которые составили минеральную основу различных окисленных руд месторождения. О высокой кислотности вод в зоне окисления можно судить по чистоте (по отсутствию примесей) гетита. Наиболее результативно процесс лимонитизации протекал в верхних горизонтах зоны окисления.

Появление в окисленных рудах вульфенита, пироморфита, платтнерита, ледгиллита лишний раз подчеркивает изменчивость климата (возрастание роли аридных условий) и длительность развития окислительных процессов на Ачисайском месторождении.

Высказанные соображения о механизме формирования ачисайской зоны окисления базируются и на экспериментальных исследованиях (Ротман, 1941). Было проведено лабораторное моделирование процесса образования смитсонита путем взаимодействия $ZnSO_4$ с $CaCO_3$ и синтеза каламина в условиях реагирования карбоната Zn с кремнеземистым раствором (жидким стеклом). В результате показано, что реакция взаимодействия аморфного $ZnCO_3$ с жидким стеклом протекает с образованием силиката Zn, приближающегося по своему характеру к каламину.

Ачисайское месторождение значительно переработано гипергенными агентами. В «корнях» зоны окисления отмечаются реликты первичных сульфидов, а также вторичные сфалерит, галенит и пирит. Гипергенные сульфиды в виде первичных корок и даже кристаллов (сфалерит) были также найдены на кристаллах смитсонита, церуссита и в пустотах выщелачивания (Юшко, 1969), но пространственно очерченная подзона вторичного обогащения на месторождении неизвестна.

МЕДНОКОЛЧЕДАННОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ БЛЯВА

Материалы по блявинской зоне окисления заимствованы из известной работы Т. Н. Шадлун (1948), частично у Г. Б. Роговера (1939).

Блявинское месторождение, расположенное на западном склоне Южного Урала, представлено линзами первичной руды, зале-

гающими среди палеозойских осадочно-вулканогенных пород. Оно сформировалось в период среднепалеозойского вулканизма. В конце палеозоя и вплоть до средней юры Южный Урал подвергался сильной пенепленизации, в дальнейшем сменившейся морским режимом, продолжавшимся до конца палеоцена. После отступления моря выровненная местность в районе месторождения оказалась изрезанной долинами рек и ручьев, обнаживших палеозойский остов региональной структуры.

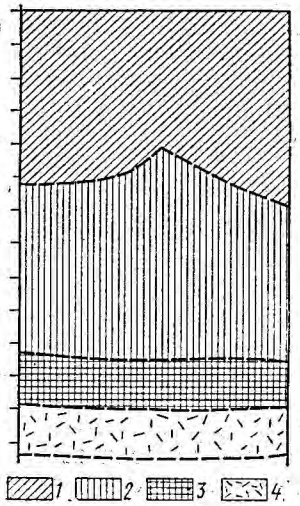


Рис. 30. Один из вертикальных профилей зоны гипергенеза Блявинского месторождения (по Т. Н. Шадлун, 1948): 1 — горизонт лимонита; 2 — горизонт ярозита; 3 — горизонт кремнисто-гипсовой и колчеданной сыпучки; 4 — сульфидная руда подзоны вторичного обогащения

Зона окисления на Бляве сформировалась в домеловое время, в условиях триас-юрского корообразования приподнятой палеозойской поверхности района, в обстановке тропического сухого климата. Именно в этих случаях происходит образование зон гипергенеза с вторичным обогащением руд, что чрезвычайно характерно для рассматриваемого месторождения.

Первичный состав руд Блявы типичен для колчеданных месторождений: главный рудный минерал — пирит; постоянно присутствуют марказит, халькопирит, мельниковит; в заметном подчинении находятся сфалерит, энаргит, блеклая руда и галенит. Жильными минералами являются кварц и барит. Для руд характерны массивная и вкрапленная текстуры при широком распространении колломорфной, тонкозернистой и раздробленной структуры.

Зона гипергенеза на месторождении достаточно ярко выражена и своей нижней границей фактически достигает глубины выклинивания первичных руд. В ней четко представлена подзона окисления и выщелачивания, а также подзона вторичного обогащения. В подзоне собственно окисленных руд существует зональность, которая выражается в смене на глубину следующих главных горизонтов: 1) лимонитовых руд, 2) ярозита и 3) кремнисто-гипсовой и колчеданной сыпучки. На рис. 30 приведен типичный вертикальный разрез через окисленные руды месторождения.

Горизонт окислов и гидроокислов железа (железная шляпа) представлен весьма неоднородным по окраске и текстурным особенностям лимонитом. В нем преобладают красные гематитовые разности с пятнами бурых железняков и ярозита. С глубиной роль последнего постепенно возрастает. На месторождении распространены рыхлые или сыпучие, ноздревато-ячеистые, натечные плотные и полосчатые железняки. Часть из них образована непосредственно за счет сульфидов — они не содержат ярозит. Другие сформировались за счет ярозита. В составе лимонитов присутствует малая примесь остаточных сульфидов, а также опала, кварца, халцедона и гипса. Среднее содержание гидроокислов железа в них составляет 90—98%. Минералогически они представлены главным образом гематитом, гётитом и их смесями. Здесь нередки малахит, азурит и хризоколла.

Горизонт ярозита располагается под железной шляпой. Граница между ними, так же как и с нижележащим горизонтом сыпучек, неровная. Ярозит представлен различными по окраске и общему характеру разностями — светло-желтой, буроватой, яркой охристой, в виде рыхлых и плотных скоплений. Окраска зависит от примесей лимонита, кварца, гипса, опала. Местами распространены значительные массы опало-ярозита. Количество механических примесей в ярозитовой массе колеблется от 5 до 45%. Иногда гипс и кварц образуют крупные гнезда и линзы. Местами ярозит интенсивно замещен гидроокислами железа. В верхах описываемого горизонта распространен преимущественно натроярозит с повышенным содержанием Fe_2O_3 и H_2O (лимонитизация). С глубиной и в нижележащем горизонте сыпучек становится характерным обычный ярозит.

Горизонт сыпучек залегает под сплошными массами ярозита. Иногда между этими горизонтами развиты прослои самородной серы и ковеллина. Верхняя часть горизонта представлена кремнисто-гипсовой сыпучкой, которая глубже переходит в колчеданную сыпучку или в подзону вторичного обогащения. Кремнисто-гипсовая сыпучка очень неоднородна по минеральному составу и внешним признакам. Это могут быть рыхлые пески, а также уплотненная, грубослоистая, брекчиевидная или комковатая порода. Обычно 90% ее составляют кварц, опал и гипс. Присутствуют ярозит (до 10%), самородная сера (до 5%), англезит, барит, ковеллин, пирит (всего до 0,5%). Иногда обнаруживаются фосфороскородит (P_2O_5 до 16%), кераргирит, эмболит, бромирит, мелантерит, пизанит, гётит, гематит.

Колчеданная сыпучка образует границу между кремнисто-гипсовым горизонтом сыпучек и колчеданными рудами. Ее мощность небольшая, переменная. Характерны карманообразные и линзовидные формы. Состав характеризуется практически одним пиритом (мелкие зерна и их обломки) с небольшой примесью кварца, ковеллина, пизанита и мелантерита.

Подзона **вторичного обогащения руд** на месторождении имеет очень большую мощность и значительную глубину (до 220—250 м). Вторичные сульфиды в ней ассоциируются с большим количеством сульфатов, представленных халькантитом, пизанитом, галотрихитом, ссомольнокитом, ремеритом, фиброферритом и калиевыми квасцами. Роль сульфатов настолько велика, что рассматри-

ваемый горизонт может быть назван подзоной вторичного сульфатно-сульфидного обогащения.

Супергенные сульфиды на месторождении представлены ковеллином и халькозином. Ковеллин распространен в форме замещающего халькопирит и цементирующего рудные минералы. Халькозину свойственно выделение в виде сажистых масс (по пириту, марказиту, мельниковиту) и пластинчатых агрегатов, цементирующих сульфиды. Цементационные сульфиды месторождения рассматриваются как выделившиеся из вод, содержащих сероводород, а замещающие — как продукты взаимодействия первичных минералов с сульфатными растворами.

Блявинская зона окисления является древней, сформированной в обстановке жаркого, сухого климата, в пользу чего говорит широкое проявление в ней ярозита. В то же время есть данные, свидетельствующие о значительных колебаниях климатических условий в период ее формирования. Например, лимонитизация ярозита есть показатель возрастания влажности климата и увеличения роли просачивающихся вод. Отсюда можно заключить о длительности окислительных процессов на месторождении.

Анализ материалов по блявинской зоне окисления позволяет сделать следующее генетическое обобщение.

Процесс развития зоны гипергенеза на Бляве, развиваясь в двух ее подзонах — окислительной и цементационной, — протекал в разных горизонтах с заметно различным финалом. На начальной стадии по всему профилю зоны гипергенеза за счет сульфидов происходила интенсивная сульфатизация руд и вод (сульфатный «фронт» окисления). Но кислотность вод и распределение в них окисляющих агентов (кислорода) было далеко не равномерным. В результате в различных горизонтах началось формирование парагенетических минеральных ассоциаций, маркирующих эти горизонты.

Так, на заметной глубине в силу активизации высококислых вод с малым доступом кислорода протекало не окисление, а интенсивное растворение сульфидов с формированием горизонта сыпучек (выщелачивания). Еще глубже, в обстановке концентрированных сульфатных, а иногда и сероводородсодержащих застойных вод осуществлялись обменные реакции с образованием вторичных сульфидов.

Близ поверхности, где господствуют разбавленные кислородсодержащие воды, на первое место выдвинулись интенсивные окислительные (анодные) и гидролизные реакции, в результате которых формировался горизонт железняков — железная шляпа. Под ним, в условиях умеренной кислотности, но еще высокого окислительного потенциала вод создается оптимальная обстановка для образования ярозита. С проникновением на глубину поверхностных вод сульфиды из подзоны цементации начинают «цвести» сульфатами, а ярозит лимонитизируется.

Таким образом, складывается вполне определенное представление о том, что зональность окисленных руд месторождения служит результатом протекания неоднотипных минералообразующих реакций на различной глубине (в различных горизонтах) практически в одно и то же, но достаточно длительное время. Определяющим является комплекс физико-химических условий, складывающихся на горизонтах зоны гипергенеза.

В то же время очевидно, что процесс разложения сульфидов имеет в общем три главные стадии — начальную (перемещающийся вслед за агентами окисления «фронт окисления», сложенный водно-растворимыми сульфатами), промежуточную (развитие ярозита) и конечную (образование лимонитового горизонта). Характер распределения физико-химических условий в разрезе зоны гипергенеза обеспечил устойчивость в нем начальных, промежуточных или конечных продуктов окисления руд.

АРСЕНИДНОЕ КОБАЛЬТ-НИКЕЛЕВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ ХОВУ-АКСЫ

Первичное оруденение Ховуаксинского месторождения представлено карбонатными жилами, расположенными в скарнированных силурийских породах. Арсенидному оруденению предшествовал карбонатный метасоматоз. Формы выделения арсенидов в жилах — сплошное выполнение трещин, вкрапленники в доломите, кальците, анкерите, брекчиевые и ритмично-зональные агрегаты. Среди арсенидов наиболее распространены саффлорит, шмальтин-хлоантит, скуттерудит, раммельсбергит, никелин и лёллингит, отвечающие двум основным парагенетическим ассоциациям — шмальтин-саффлоритовой и шмальтин-никелин-раммельсбергитовой.

Основу формирования рассматриваемой зоны окисления составили следующие особенности оруденения:

1. Жильный тип рудных тел и неравномерность распределения в них арсенидов определили линейный характер зоны окисления и неравномерность ее морфологического оформления.

2. Горизонтальная зональность первичной минерализации в рудном поле сосредоточила две основные парагенетические ассоциации арсенидов на разных по характеру геохимического ландшафта участках месторождения: на северном — шмальтин-никелин-раммельсбергитовую, на южном — шмальтин-саффлоритовую.

3. Литологический фон зоны окисления составили карбонатные метасоматиты и скарны — породы повышенной основности, гасящие кислые элементы в ходе гипергенной минерализации. Дополнительно этому способствовал малосульфидный состав арсенидных руд.

4. Низкая дифференцированность арсенидных агрегатов на отдельные минералы в связи с тонкозернистыми и ритмично-зо-

нальными текстурами руд и обычными явлениями обрастания малоустойчивых в процессе окисления шмальтина и раммельсбергита инертными зонами скуттерудита или саффлорита способствовала направлению процесса окисления на слабые зерна и зоны и развитию псевдоморфоз замещения гипергенными минералами арсенидов и жильных карбонатов.

Минеральный состав ховуаксинской зоны окисления является классическим для данного типа месторождений и включает около 60 минералов. Главное место в ней принадлежит арсенатам, среди которых первостепенное значение имеют группы эритрина и арсениосидерита, а также арсенат-беловит и фармаколит. На втором месте по генетическому значению стоят гидроокисные образования (гетерогенит), и некоторые минералы трехвалентного мышьяка (арсенолит и арсениты).

Арсенаты эритриновой группы представлены изоморфной серией с переменным содержанием Co и Ni, в которой выделены собственно эритрин (область смесимости Co : Ni = 100 : 0—90 : 10), никелистый эритрин (90 : 10—20 : 80) и аннабергит (10 : 90—0 : 100). В узком участке отношения Co : Ni = 20 : 80—10 : 90 оказались сосредоточены разности высоконикелистого эритрина, представленные чрезвычайно тонкодисперсными образованиями, у которых занижены оптические константы и установлена высокая дефектность и несовершенство кристаллической структуры, принадлежащей, однако, к эритриновой. Эти образования, называемые кобальт-никелевыми «цветами», широко распространены на начальной стадии образования зоны окисления, в то время как собственно эритрин и аннабергит свойственны промежуточной стадии развития зоны окисления, а никелистый эритрин и его Ca-Mg-Fe-ные разности — конечной.

Арсенаты группы арсениосидерита на месторождении представлены ховахситом и лимонитоподобными охристыми образованиями, среди которых выделены «структурные» разности в виде псевдоморфоз по кристаллам и зернам арсенидов (смольяниновит) и охры «неструктурного» типа в виде рыхлых и комковатых неправильных агрегатов. Смольяниновит, подобно ховахситу, входит в группу арсениосидерита в виде высоководной разности, содержащей к тому же до 16—18% Co и Ni при отношении их 1 : 1. Основу «неструктурных» охр составляет тонкодисперсный арсениосидерит. Количество Co и Ni в них оценивается всего в 1—3%.

Если ховахсит представляет собой наиболее ранний (после «цветов») продукт окисления шмальтина и саффлорита, по которым он образует бурые псевдоморфозы замещения, то охры («арсенидный лимонит») господствуют на конечной стадии развития зоны окисления и связаны с дальнейшим изменением ховахсита.

Арсенат-беловит, являясь одним из широко распространенных минералов месторождения, образуется путем псевдоморфного замещения жильного доломита и кальцита, осуществляющегося па-

раллельно ховахситизации арсенидов. Суть процесса заключается в вытеснении карбонатного аниона мышьяковым. Второй кальциевый арсенит — фармаколит развивается на начальной стадии окисления арсенидов и в тесной ассоциации с арсенолитом и кобальт-никелевыми «цветами».

Гетерогенит свойствен конечной стадии формирования зоны окисления. Характеризуется переменным отношением $Co_2O_3 : CoO$, (служит показателем окислительных условий в зоне гипергенеза). Установлено, что на южном участке месторождения это отношение вдвое выше, чем на северном, что соответствует процессу минералообразования, протекающему с более интенсивным доступом кислорода.

Арсенолит и более редкие на месторождении арсениты принадлежат началу окисления арсенидов. Присутствующий в их составе As^{+3} свидетельствует о низком окислительном потенциале среды при их образовании.

Обращает на себя внимание большая глубина распространения ховуаксинской зоны окисления, достигающая 35 (южный участок) — 65 (северный) метров, чему, несомненно, благоприятствовала относительно высокая скорость и сравнительная легкость окисления арсенидов, доказанная не только непосредственным наблюдением природного процесса, но и экспериментами по изучению скорости сорбции кислорода и окисляемости шмальтина, саффлорита, никелина, раммельсбергита и лёллингита, специально рассмотренными выше (гл. 4).

Общий характер ховуаксинской зоны окисления линейный. Возраст ее, судя по истории формирования гидрографической сети и рельефа местности и вероятному времени вывода рудных тел в сферу действия агентов выветривания, имеет свое начало в сантонское — эоценовое время, когда усиленно развивалась кора выветривания не только в Туве, но и во всей Западной Сибири. Отсюда общие условия окисления арсенидных руд на месторождении оказалось возможным рассматривать близкими к современным.

Развитие зоны окисления на месторождении совершалось в обстановке среднегорного рельефа местности, континентального аридно-гумидного климата и высокой сухости пород и руд. При этом северному участку рудного поля, где сосредоточена маложелезистая и высоконикелевая шмальтин-никелин-раммельсбергитовая первичная минерализация, в большей мере характерен типичный горный рельеф, увеличенный растительный и почвенный покров, меньшая испаряемость влаги, глинистая кора выветривания пород и замедленный доступ кислорода на глубину. На южном участке месторождения, где преобладающий тип оруденения шмальтин-саффлоритовый, местность более открытая, рельеф сильно сглажен, почвенный покров невелик, кора выветривания пород типично сиалитно-карбонатная. Доступность арсенидов агентам выветривания и окисления здесь несравненно выше. Та-

ким образом, главнейшие типы минерализации месторождения оказались подвержены процессу окисления в различных физико-химических условиях.

Состав грунтово-почвенных и рудничных вод на месторождении бикарбонатный натрий-магний-кальциевый со средней минерализацией около 500 мг/л, с низкой ролью SiO_2 и SO_4^{-2}. Величины pH и окислительного потенциала их колеблются в пределах 3—9 и 0,1—0,6 В.

Парагенетический анализ гипергенных минералов и их детальное изучение позволили наметить последовательность их образования и выделить три стадии в развитии зоны окисления — начальную, промежуточную и конечную. Каждая из них представляет собой единство минеральных ассоциаций и физико-химических условий их образования. Стадии маркируют следующие пять ассоциаций гипергенных минералов: 1) эритрин-аннабергитовая — начальную стадию, 2) ховахситовая и 3) ассоциация минералов «сажистых» руд — промежуточную, 4) ассоциация минералов охр и 5) ассоциация арсенатов и карбонатов Cu и Ca — конечную. На рис. 31 показан схематический разрез через окисленную зону обоих участков месторождения.

Эритрин-аннабергитовая парагенетическая ассоциация включает бледно-розовые или слегка зеленоватые порошковатые налеты на арсенидах («цветы»), сложенные арсенатами эритриновой группы из уже отмеченного особого участка изоморфной серии, прилегающего к области собственно аннабергита. Подчиненное место в «цветах» принадлежит арсенолиту, фармаколиту и арсенитам. Этот комплекс минералов служит основанием считать начало окисления арсенидов, происходящим в слабокислой и низкоокислительной обстановке. В частности, фармаколит, изученный в системе $CaO—As_2O_5—H_2O$, свидетельствует о величине pH среды на начальной стадии окисления арсенидов, не превышающей 5—5,5. Соединения трехвалентного As позволяют оценить окислительный уровень стадии в 0,1—0,2 В и pH не выше 5—6, если исходить из известной диаграммы состояния элементов в H_2O при 25°C (Pourbaix, 1963).

Ховахситовая ассоциация, включая ховахсит, эритрин и арсенат-беловит, характеризует промежуточную стадию окисления шмальтин-саффлоритовых руд. Если на начальной стадии процесс окисления локализовался вдоль трещин, на открытых поверхностях арсенидных агрегатов, то теперь он распространяется в глубь рудной массы. Налеты и корочки гипергенных минералов сменяются формами полных замещений, в том числе и псевдоморфоз. Роль первичных минералов в руде сокращается до 20—40%.

Минералы промежуточной стадии указывают на заметное повышение на ней окислительного потенциала (As только пятивалентный, а Fe трехвалентное) и щелочности. Величина pH среды теперь уже не ниже 7—7,5, так как в этих условиях, судя по экспериментам, осуществляется синтез арсенат-беловита. Широкое

замещение арсенат-беловитом карбонатных минералов приводит не только к повышению pH, но и к увеличению роли в зоне окисления углекислых вод, способствующих миграции различных катионов.

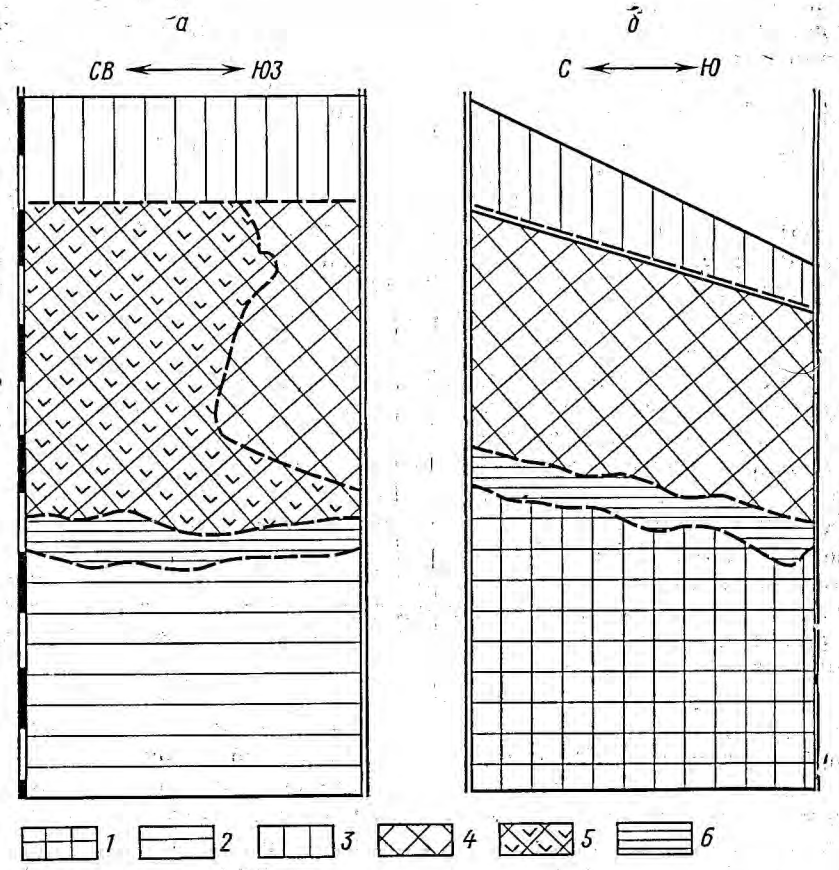


Рис. 31. Схематические продольные разрезы через зону окисления Ховуаксинского месторождения (по Л. К. Яхонтовой, 1972):
а — северная часть рудного поля; *б* — южная часть рудного поля; 1 — шмальтин-саффлоритовая руда; 2 — шмальтин-никелин-раммельсбергитовая руда; 3 — глубокоокисленные руды конечной стадии развития зоны окисления; 4 — ховахситовые полуокисленные руды промежуточной стадии; 5 — участки «сажистых» руд; 6 — горизонт начальной стадии окисления руды

На промежуточной стадии окисления шмальтин-никелин-раммельсбергитовой арсенидной ассоциации развивается комплекс минералов так называемых «сажистых руд». Устойчивости его способствуют не только минералого-текстурные особенности арсе-

нидной ассоциации, но и общие условия окисления на северном участке месторождения.

Минеральный состав «сажистых руд» детально исследован, высказана гипотеза их образования (Яхонтова, Грудев, 1970). «Сажистые руды» сложены тонкодисперсными частицами остаточных арсенидов, запечатанными в чехол из аннабергита и арсенолита, а формирование их обусловлено тонкозернистой текстурой шмальтин-никелин-раммельсбергитового арсенидного агрегата и электрохимическим взаимодействием арсенидов в обстановке большой площади взаимных контактов их частиц и низкого окислительного потенциала. Судя по ассоциации арсенолита (As^{+3}) и аннабергита (As^{+5}) и диаграмме $As—H_2O$ при 25°С (Pourbaix, 1963), окислительный потенциал среды, необходимый для образования арсенолит-аннабергитового чехла на арсенидных частицах, не должен превышать 0,1—0,2 В. Параллельное развитие арсенат-беловита определяет pH среды на стадии уже отмеченной величиной 7—7,5.

Ассоциация гипергенных минералов охр представлена смольяниновитом, тонкодисперсным арсениосидеритом (в составе «неструктурных» охр), эритрином, гетерогенитом и асболаном. Образование этих минералов, связанное с полным разложением ховахсита, определяет конечную стадию в развитии зоны окисления. Как видно, для стадии характерна высокая окислительная обстановка (Co^{+3}, Fe^{+3}, As^{+5}) с повышенной щелочностью ($pH>8$), так как кроме гидроокислов Co об этом свидетельствует широкое распространение на конечной стадии развития зоны окисления кальцита, малахита, азурита, конихальцита (по тиролиту), аустинита, хризоколлы.

Минералы конечной стадии обычно представлены в виде корок различной мощности, прожилков, натеков и неправильных по форме скоплений. Развиты также псевдоморфозы смольяниновита по предварительно ховахситизированным кристаллам и зернам шмальтина-хлоантита. Реализацию процесса окисления в направлении Co-Ni-вые «цветы» → псевдоморфный ховахсит → смольяниновит обеспечивает вкрапленный тип саффлорит-шмальтиновых руд, в котором кристаллы и зерна арсенидов изолированы друг от друга карбонатом. Осуществление указанного направления процесса крайне благоприятно, так как приводит к образованию очень богатых глубокоокисленных руд (смольяниновит служит высоким концентратором Co и Ni).

Дополнительные сведения о вероятных физико-химических условиях развития ховуаксинской зоны окисления на начальной стадии ее развития были получены из экспериментальной работы по электрохимическому изучению арсенидов (Яхонтова и др., 1966—1970).

При температуре 25°С были установлены зависимости электродных потенциалов (ЭП) арсенидов от изменения pH среды, ко-

торые были наложены на диаграмму состояния As, Co, Ni и Fe в H_2O (рис. 21). Расчетная обработка этих зависимостей (углов наклона) позволила с помощью известного уравнения Нернста получить варианты химических реакций окисления арсенидов в интервалах pH (табл. 48). В результате выявились следующие закономерности. 1. Величина ЭП арсенидов находится в обратной зависимости от значений pH — с ростом щелочности арсениды окисляются относительно легче. 2. Наиболее электроположителен саффлорит, у которого значения ЭП полностью лежат в области устойчивости As^{+5} — вероятными продуктами его окисления могут быть только арсенаты. При этом окислительный потенциал среды в зависимости от pH должен быть не ниже 0,3—0,5 В. 3. Шмальтин, никелин и раммельсбергит имеют заметно более низкие и сближенные значения ЭП и в контакте с саффлоритом занимают анодную (неустойчивую) позицию. «Кислые» ветви их графиков ЭП—pH расположены в области As^{+3} и Fe^{+2}, так что в средах с $pH<7$ при окислении этих арсенидов возможны соединения As^{+3}, в том числе и с Fe^{+2}. В нейтральных и щелочных условиях за их счет образуются только арсенаты. Необходимый окислительный уровень среды для этих арсенидов в интервале pH 5—10 может быть оценен всего в 0,1 В, т. е. в 3—5 раз ниже, чем для саффлорита. 4. В средах с pH около 6 (выход графиков ЭП—pH в поле As^{+5}) при окислении шмальтина, никелина и раммельсбергита могут одновременно образовываться соединения As^{+3} (арсенолит или арсенит) и As^{+5} (арсенаты), являющиеся минералогическими потенциометрами — индикаторами среды.

Эксперименты показали первоочередность и относительную легкость анодного окисления шмальтина, никелина и раммельсбергита, контактирующих с саффлоритом, происходящего при окислительном потенциале среды уже около 0,1 В. Начальная стадия окисления этих арсенидов в кислых и слабокислых условиях характеризуется возможностью образования за их счет соединений As^{+3} или ассоциации последних с арсенатами. Саффлорит окисляется труднее, при этом в среде с окислительным потенциалом не ниже 0,3—0,4 В. В числе продуктов его разрушения при любых значениях pH образуются только арсенаты. С учетом обычного уменьшения окислительного потенциала с глубиной можно уверенно полагать, что нижняя граница окисления существенно саффлоритовых руд на месторождении должна находиться значительно выше, чем для руд шмальтин-никелин-раммельсбергитового состава.

Таким образом, когда на начальной стадии окисления арсенидов происходит образование Co-Ni-вых «цветов», содержащих в своем составе арсенолит, можно уверенно оценить обстановку минералообразования такими параметрами, как pH близ 6, а окислительный потенциал около 0,1 В. Отсутствие в «цветах» соединений As^{+3} свидетельствует об окислительной границе не ниже 0,4 В, если саффлорит затронут процессом окисления, и в пределе

Таблица 48

Возможные реакции окисления арсенидов

pH	2	4	6	8	10	12
Саффлорит	$CoAs_2+6H_2O+O_2\rightarrow Co^{+2}+2H_3AsO_4+6H^{+1}+8e^-$			$CoAs_2+3H_2O+2,5O_2\rightarrow Co^{+2}+H_3AsO_4+H_2AsO_4^{-1}+$ $+H^{+1}+2e^-$		
Леллингит	$FeAs_2+4H_2O\rightarrow Fe^{+2}+$ $+2HAsO_2+6H^{+1}+8e^-$		$FeAs_2+H_2O+1,5O_2\rightarrow$ $Fe^{+2}+2HAsO_2+2e^-$	$2FeAs_2+4H_2O+6O_2\rightarrow$ $Fe^{+2}+Fe^{+3}+0,5HAsO_4^{-2}+$ $+3,5H_2AsO_4^{-1}+0,5H^{+1}+e^-$	$FeAs_2+2H_2O+3O_2\rightarrow$ $Fe^{+3}+2HAsO_4^{-2}+2H^{+1}+e^-$	
Шмальтин	$CoAs_{2-3}+(4-6)H_2O\rightarrow Co^{+2}+(2-3)HAsO_2+$ $+nH^{+1}+ke^-$			$2CoAs_{2-3}+(6-9)H_2O+(5-7)O_2\rightarrow$ $2Co^{+2}+(4-6)H_3AsO_4+4e^-$		
Никелин	$NiAs+5H_2O\rightarrow$ $Ni^{+2}+AsO_5^{-7}+$ $+10H^{+1}+5e^-$	$2NiAs+H_2O+1,5O_2\rightarrow 2Ni^{+2}+2HAsO_2+4e^-$			$NiAs+1,5H_2O+1,25O_2\rightarrow$ $Ni^{+2}+H_2AsO_4^{-1}+H^{+1}+2e^-$	
Раммельсбергит	$NiAs_2+8H_2O\rightarrow Ni^{+2}+2AsO_4^{-5}+$ $+16H^{+1}+8e^-$		$NiAs_2+1,5H_2O+2,25O_2\rightarrow Ni^{+2}+$ $+HAsO_2+H_2AsO_4^{-1}+e^-$		$2NiAs_2+8H_2O+4O_2\rightarrow 2Ni^{+2}+$ $+3H_3AsO_4+H_2AsO_4^{-1}+5H^{+1}+8e^-$	

0,1—0,4 В, когда этот арсенид остается мало или вовсе не измененным.

Выявленные особенности окисления главнейших арсенидных ассоциаций, развитых в карбонатной среде, суммированы в табл. 49. Видно, что главное различие в показанных путях окисления арсенидов приходится на промежуточную стадию. Особый характер этой стадии у никелин-раммельсбергитового комплекса обязан его минеральному составу, структурно-текстурной природе и условиям окисления на северном участке месторождения (пониженный окислительный уровень среды). Чем выше в арсенидном комплексе роль саффлорита и шмальтина, тем более вероятен ховахсит в зоне окисления.

К таблице следует сделать два пояснения: 1) нижнюю границу pH (3) начальной стадии определили данные измерения кислотности — щелочности рудничных вод месторождения; 2) окислительные условия на начальной стадии для шмальтин-саффлоритовой ассоциации показаны в виде предела 0,1—0,4 В с учетом различий в характере среды, необходимой для разложения шмальтина и саффлорита. Соответственно для шмальтин-никелин-раммельсбергитовой ассоциации арсенидов величина Eh начальной стадии отмечена как убывающая (0,3→0,1 В) в связи с тем, что с ростом pH (3→6) необходимый окислительный потенциал этих минералов падает в указанном направлении.

В условиях зоны окисления рассматриваемого типа месторождений осуществлена та закономерность, что ее приповерхностный горизонт несет следы наиболее интенсивного окисления и находится в обстановке конечной стадии развития, а наиболее глубоко расположенным участкам свойственны начальные условия в этом процессе.

Таким образом, вертикальное строение ховуаксинской зоны окисления характеризуется зональностью, выражающейся в смене снизу вверх минеральных ассоциаций начальной, промежуточной и конечной стадии ее развития. В ней не обнаружены такие, типичные для сульфидных месторождений подразделения, как горизонт выщелачивания и подзона цементации.

Вторичные арсениды не только не известны в этом месторождении, о них нет сведений и в литературе. Очевидно, причина заключается в практической нерастворимости арсенатов Co и Ni, в их неподвижности в обстановке карбонатной среды. Можно было бы представить образование вторичных арсенидов Co и Ni через реакцию арсенид (1) + карбонат (2) → арсенид (2) + карбонат (1), тем более что в условиях Ховуаксинского месторождения миграция Co и Ni совершается, несомненно, в форме бикарбонатов. Однако направленность показанной реакции исключена в связи с тем, что известный ряд увеличения халькофильности Fe—Co—Ni совпадает с рядами увеличения растворимости бикарбонатов и возрастания стойкости карбонатных комплексов этих элементов. Характер первичной минерализации месторождения (арсениды и

Таблица 49

Характеристика стадий окисления главных арсенидных ассоциаций Ховуаксинского месторождения

Ассоциации арсенидов	Шмальтин-саффлоритовая		Шмальтин-никелин-раммельсбергитовая	
Стадии окисления и их характеристика	направленность процесса начальная	процесса → промежуточная	конечная	← направленность процесса начальная промежуточная
Парагенетические ассоциации гипергенных минералов	Аннабергит-эритриновая	Ховахситовая	Ассоциации 1) минералов охр 2) арсенатов и карбонатов Cu и Ca	Ассоциация минералов «сажистых руд»	Эритрин-аннабергитовая
Главные гипергенные минералы	Высоконикелистый эритрин	Ховахсит Эритрин Арсенат-беловит	Эритрин, смольяниновит, гетерогенит, тиролит, азурит (малахит), кальцит (арагонит)	Аннабергит Арсенат-беловит	Аннабергит и высоконикелистый эритрин
Особые минералы—индикаторы среды	Арсеполит (pH~6, Eh~0,1В). Арсенит Ca, Fe^{+3} и Fe^{+2} (pH 5, Eh 0,2В). Фармаколит (pH 5—6)	Арсенат-беловит (pH 7—7,5)	Тиролит→конихальцит (pH 8), аустинит (pH 12), хризоколла (pH>8), кальцит (pH 8 и выше)	Арсенолит (pH 6—6,5 и ниже, Eh~0,1В и выше). Арсенат-беловит (pH 7—7,5)	Арсенолит (pH 6—6,5 и ниже, Eh~0,1В и выше). Фармаколит (pH 5—6)
Возможные величины pH и Eh среды	pH 3→6, Eh 0,1—0,4В	Нижняя граница pH 6—7 и Eh 0,1—0,3 В	pH>8, Eh—колеблющаяся, но достаточно высокая величина	Нижняя граница pH 6—7 и Eh~0,1 В	pH 3→6 Eh 0,3→0,1 В
Вероятное состояние главных элементов	$[AsO_2]^-$, $[H_2AsO_4]^-$, H_3AsO_4 Co^{+2}, Ni^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}	$[HAsO_4]^{-2}$, $[AsO_4]^{-3}$ Ni^{+2}, Fe^{+3}	$[HAsO_4]^{-2}$, Co^{+2}, Co^{+3}; Ni^{+2}, $[AsO_4]^{-3}$, Fe^{+3}	$[AsO_2]^-$, $[HAsO_4]^{-2}$, $[AsO_4]^{-3}$, Ni^{+2}, Co^{+2}, Fe^{+3}	$[AsO_2]^-$, $[H_2AsO_4]^-$, H_3AsO_4 Ni^{+2}, Co^{+2}

карбонаты), благодаря которому возникает существенно арсенатная фиксация и бикарбонатная миграция рудных элементов, оставляет мало надежд на возможность обнаружения здесь «цементационных» руд.

Использованные в качестве основных факторов формирования ховуаксинской зоны окисления щелочно-кислотная характеристика и окислительный потенциал среды неравноценны по своему генетическому значению, что, несомненно, является типичным для данной группы месторождений.

Роль окислительного потенциала среды, по-видимому, следует поставить на второй план и в зависимость от pH по той причине, что арсениды Co и Ni являются преимущественно «низкопотенциальными», т. е. легкоокисляющимися минералами, а существующая тенденция роста величины pH в ходе развития зоны окисления, показанная выше, дополнительно снижает необходимый потенциал их окисления (см. графики на рис. 21). К тому же окислительные возможности природных вод месторождения с избытком достаточны для большинства арсенидов. Более ощутимые значения приобретают колебания окислительного уровня среды — с ними связаны возможности образования таких гипергенных минералов, как арсенолит, соединения с закисным Fe, стениерит и др.

В числе главных особенностей развития зоны окисления таких месторождений, как Ховуаксинское, следует признать арсенатную форму фиксации элементов с такой последовательной сменой арсенатных минералов: эритрин-аннабергитовые агрегаты («цветы»)→ховахсит, эритрин (аннабергит), арсенат-беловит→охры арсениосидеритовой природы, гетерогенит. «Арсенатная цепочка» связей Fe—Ca—Mg—Co (Ni)—As определяет общий характер взаимоотношений между элементами первичных арсенидов и жильных карбонатов на стадиях развития зоны окисления. Лишь на конечной из них Co и Ni начинают выпадать из этой «цепочки» — кобальт закрепляется в гидроокисной форме (гетерогенит), а никель интенсивно рассеивается.

Необходимо еще раз подчеркнуть особую роль ховахсита в развитии рассматриваемого типа зоны окисления. Переменное по составу тонкодисперсное метастабильное арсенатное образование, каким является ховахсит, свойственно исключительно процессу окисления шмальтин-саффлоритового арсенидного комплекса. В нем в арсенатной форме проявляется временная связь всех элементов первичных рудных и нерудных минералов месторождения. Конечная стадия развития зоны окисления знаменуется началом разрушения ховахсита и образованием за счет его высокожелезистых и высокогидратированных охр по-прежнему арсенатной природы.

ЛИТЕРАТУРА

Аксельруд Г. А. Массообмен в системе твердое тело — жидкость. Изд-во Львов. ун-та, 1970.

Аксельруд Г. А., Лысянский В. М. Экстрагирование. Система твердое тело — жидкость. Л., «Химия», 1974.

Алексеев В. Н. Качественный анализ. М., Госхимиздат, 1954.

Анкинович Е. А. Новые ванадиевые минералы. Ташкент. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1959, вып. 2; 1960, вып. 4; 1962, вып. 3; 1963, вып. 1.

Бадалов С. Т. и др. Аллофаны из зон окисления рудных месторождений Узбекистана. Ташкент. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1975, вып. 28.

Баев А. В., Орлов А. И. Электрохимический механизм растворения сульфидов. — «Изв. вузов», 1975, № 5.

Богданов О. С. и др. Изучение механизма действия производных тионокарбаматов при флотации сульфидов. — «Труды Всесоюз. ин-та мех. обработки полезных ископаемых», 1974, вып. 141.

Буду Г. В., Назарова Л. В., Тхоряк А. И. Влияние природы лиганда на устойчивость комплексных соединений. — «Неорганическая химия», 1975, т. 20, вып. 4.

Воронин Д. В. Процессы минералообразования в зонах гипергенеза сульфидных месторождений под действием природных электрических токов. Автореф. канд. дис. Л., 1972.

Газизова К. С. Арсенолит в зоне окисления Гульшадского месторождения. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1962, вып. 1.

Гамянин Г. Н., Нестеров Н. В. Минералогия зоны окисления золоторудных месторождений сульфоантимонитового подтипа Верхне-Индигирского района. — В сб.: Мат-лы по геологии и полезн. ископаемым Якутии, вып. 17. М. «Наука», 1970.

Гаррелс Р. М. Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях. М., ИЛ, 1962.

Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968.

Гипергенные окислы железа. Под ред. Ф. В. Чухрова. М., «Наука», 1975.

Годлевский М. Н. Методика составления физико-химических диаграмм. М., «Недра», 1965.

Готман Я. Д. Минералогическое изучение цинковых руд окисленной зоны Ачисая. — «Минеральное сырье», 1937, № 5.

Грудев А. П., Яхонтова Л. К. Новые данные по процессам гипергенного окисления сульфоарсенидов Co и Ni, «Труды минерал. музея им. Ферсмана», 1976, вып. 25.

Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Современная электрохимия. М., «Наука», 1965.

Данилов И. С. Минералогические и химические изменения при окислении карбонатных марганцевых руд Никопольского месторождения. — В сб.: Геохимия и рудоносность юга Украины, вып. 5. Днепропетровск, 1972.

Доливо-Добровольский В. В. Оценка избирательного растворения минеральных веществ. — «Обогащение руд», 1964, вып. 5.

Дунин-Барковская Э. А. Минералогия таллийсодержащего свинцово-цинкового месторождения Лачин-Хана. Автореф. канд. дис. Ташкент, 1963.

Ермилова Л. П. Минералы молибден-вольфрамового месторождения Караоба в Центральном Казахстане. М., «Наука», 1964.

Зеликман А. Н., Вольдман Г. М., Белявская Л. В. Теория гидрометаллургических процессов. М., «Металлургия», 1975.

Изгарышев Н. А., Горбачев С. В. Курс теоретической электрохимии. М., Госхимиздат, 1951.

Икорникова Н. Ю. Особенности роста кристаллов кальцита в водных растворах углекислоты. — В сб.: Исслед. процес. кристал. в гидр. условиях. М., «Наука», 1970.

Исаков П. М. Качественный анализ руд и минералов методом растирания порошков. М., Госгеолиздат, 1953.

Каковский И. А., Косиков Е. М. О количественной оценке кинетики окисления сульфидных минералов в растворе. — «Обогащение руд», 1974, № 1; 1975, № 3 (119).

Каравайко Г. И., Кузнецов С. И., Голомзик А. И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М., «Наука», 1972.

Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., «Химия», 1971.

Колотыркин Я. М. Научные и технические вопросы борьбы с коррозией металлов. — «Вестн. АН СССР», 1973, № 6.

Крейтер В. М., Аристов В. В., Волынский И. С. Поведение золота в зоне окисления золотосульфидных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1958.

Крутов Г. А. Месторождения кобальта. М., Госгеолтехиздат, 1959.

Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. Изд-во АН СССР, 1962.

Кэй Д., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М., Физматиздат, 1962.

Ландия Н. А. Расчет теплоемкости неорганических соединений в твердом состоянии при высокой температуре. — «Физхимия», 1951, т. 25, вып. 8.

Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.

Логинов В. Н. Зональное замещение антимонита окисленными минералами сурьмы. Свердловск. — «Труды Свердл. горного ин-та», 1973, вып. 95.

Лукашев К. И. Очерки по геохимии гипергенеза. Минск, Изд-во АН БССР, 1963.

Ляликова Н. Н. Роль микроорганизмов в образовании и разрушении сульфидов в рудных месторождениях. — «Геология рудных месторождений», 1970, № 1.

Ляликова Н. Н. Окисление трехвалентной Sb до высших окислов, как источник энергии для развития нового автотрофного организма Stibiobacter. — ДАН СССР, 1972, т. 205, № 5.

Макагонов Е. П. К минералогии месторождения Сарылах (Урал). — «Труды Свердл. горного ин-та», 1973, вып. 95.

Миграция химических элементов в подземных водах СССР. М., «Наука», 1974.

Минчева-Стефанова И. Страшимирит — новый водный арсенат меди. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1968, вып. 4.

Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных электролитов. Л., «Химия», 1968.

Никишова Н. И. и др. К вопросу определения состава осаждаемых из раствора соединений железа. — «Приклад. химия», 1974, № 6.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М., «Недра», 1968.

Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., «Недра», 1972.

Пихлак А. А., Ильчук Н. Г. Изменение состава атмосферы в трюмах при перевозке руд Талнахского месторождения на морских судах. — В сб.: Вопросы борьбы с рудничными газами и пылью. М., Изд. Ин-та физики Земли АН СССР, 1972.

Росляков Н. А. Зоны окисления сульфидных месторождений Зап. Алтая. М., «Наука», 1970.

Ротман Л. Э. Руды зоны окисления месторождений Кара-Тау, их минералогический состав и условия образования. — «Уч. зап. Ленингр. педагог. ин-та им. Герцена», 1941, т. 32.

Рысс Ю. С., Воронин Д. В. Вторичное минералообразование на верхних горизонтах рудных месторождений под действием естественного электрического тока. — «Методика и техника разведки», 1971, № 76.

Сауков А. А. Геохимия. М., «Наука», 1975.

Сахарова М. С., Ратникова Г. И. Висмут. — В сб.: Металлы в осадочных толщах. М., «Наука», 1965.

Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1962.

Смирнов С. И. Геохимия подземных вод в зоне гипергенеза сульфидных месторождений. — «Тез. докл. на Междунар. ассоциации гидрогеол.». М., Изд-во АН СССР, 1960.

Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1936, 1951, 1955.

Смит Ф. Г. Физическая геохимия. М., «Недра», 1968.

Смольянинова Н. Н., Молева В. А., Органова Н. И. Новый безалюминиевый член ряда монтмориллонит — соконит. — «Тез. докл. к собранию Междунар. комиссии по изучению глин». М., Изд-во АН СССР, 1960.

Смольянинова Н. Н., Сендерова В. М., Рудницкая Е. С. Гипергенный шеелит из Акчатау. — «Труды Минерал. музея им. Ферсмана», вып. 19. М., Изд-во АН СССР, 1969.

Сонгина О. А., Новохатский И. П. Об условиях образования тунгстита. — «Изв. АН КазССР. Сер. геол.», 1951, вып. 13.

Томашев Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. М., «Наука», 1975.

Федотов М. А. и др. О некоторых особенностях механизма гидролитической полимеризации ионов Fe^{+3} в водных растворах. — «Изв. АН СССР, сер. химия», 1975, № 8.

Филиппова Н. А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М., «Химия», 1975.

Чухров Ф. В. Зона окисления сульфидных месторождений степной части Казахстана. М., Изд-во АН СССР, 1950.

Чухров Ф. В. Минералогия и зональность Восточного Коунрада. — «Труды ИГЕМ АН СССР», вып. 50. М., 1960.

Чухров Ф. В., Берхин С. И., Молева В. А. Об опализации глинистых минералов в зоне окисления месторождений степной части Казахстана. — В сб.: Кора выветривания, вып. 5. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Чухров Ф. В. и др. О хризоколлах. О ферригидрите. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1968, № 6, 1973, № 4.

Чухров Ф. В. и др. О природе некоторых цинковых глинок и цинальсита. — В сб.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М., «Наука», 1971.

Чухров Ф. В., Сендерова В. М., Ермилова Л. П. К минералогии висмута в зоне окисления. — В сб.: Кора выветривания, вып. 3. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Шарова А. К. и др. Синтез и свойства соединений Nb, Ti и Ta. М., «Наука», 1974.

Шлайн Л. Б. Гидроромеит некоторых сурьмяных месторождений Союза. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», вып. 1 М., 1950.

Шлайн Л. Б., Унанова О. Г., Анисимова А. С. О смесях трипуигиита и гидросервантита из Терексайского месторождения. — В сб.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М., «Наука», 1971.

Щербина В. В. К геохимии зоны окисления рудных месторождений. — «Сов. геология», 1955, сб. 43.

Щербина В. В. Геохимия. М., «Недра», 1972.

Щербина В. В., Игнатова Л. И. Новые данные по геохимии меди в зоне гипергенеза. —«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1955, вып. 3.

Эммонс В. Вторичное обогащение рудных месторождений. М., Изд. ОНТИ, 1935.

Юшко С. А. Минералогия свинцово-цинковых стратиформных месторождений Ю. Казахстана. М., «Недра», 1969.

Юшко С. А. Методы минералогического исследования окисленных руд. М., «Недра», 1973.

Янишевский Е. М. Поведение висмута в условиях окисленной зоны Адрасманского Cu—Bi-го месторождения. — «Проблем. сов. геологии», 1937, т. 7. № 1.

Яхонтова Л. К. Начальные продукты окисления саффлорита. — «Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.», 1958, № 2.

Яхонтова Л. К. Экспериментальное изучение растворимости арсенидов кобальта и никеля в растворах, содержащих кислород и углекислоту. — «Геохимия», 1958, № 1.

Яхонтова Л. К. Поведение кобальта в зоне окисления Дашкесанского месторождения. — «Труды Минерал. музея им. Ферсмана», вып. 11. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Яхонтова Л. К. Об участии соединений трехвалентного мышьяка в зоне окисления Fe—Co—Ni-арсенидов. — «Труды Минерал. музея им. Ферсмана», вып. 15. М., Изд-во АН СССР, 1964.

Яхонтова Л. К. Магний-кальциевые и медно-цинковые арсенаты из зоны окисления арсенидного месторождения. «Труды Минерал. музея им. Ферсмана», вып. 18, 20. М., Изд-во АН СССР, 1968, 1971.

Яхонтова Л. К. Минералогия и генезис зоны окисления арсенидных никель-кобальтовых месторождений. Докт. дис. М., 1972.

Яхонтова Л. К. Развитие зоны окисления арсенидного никель-кобальтового месторождения. — В сб.: Очерки по генетической минералогии. М., «Наука», 1976.

Яхонтова Л. К., Грудев А. П. Экспериментальное изучение изоморфных отношений между Co и Ni в арсенатах эритриновой группы. — «Геохимия», 1957, № 3.

Яхонтова Л. К., Грудев А. П. Изучение электрохимического взаимодействия арсенидов, контактирующих друг с другом. — «Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.», 1966, № 3; 1970, № 6.

Яхонтова Л. К., Грудев А. П., Пономарева И. А. Электрохимическое изучение арсенидных минералов. — «Труды Минерал. музея им. Ферсмана». М., Изд-во АН СССР, 1966, вып. 17.

Яхонтова Л. К., Грудев А. П. Минералогические потенциометры. — ДАН СССР, 1972, т. 202, 1.

Яхонтова Л. К., Грудев А. П. О механизме окисления арсенопирита. — «Труды Минерал. музея им. Ферсмана», М., Изд-во АН СССР, вып. 22, 1973.

Яхонтова Л. К., Грудев А. П. Проблема электрохимического фактора в зоне гипергенеза рудных месторождений. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1974, № 6.

Яхонтова Л. К., Грудев А. П., Пономарева И. А. О влиянии пирита на характер окисления шмальтина. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1965, вып. 6.

Яхонтова Л. К., Ильчук Н. Г., Грудев А. П. Экспериментальные исследования процессов окисления сульфидов Норильских месторождений. — «Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.», 1975, №. 1.

Яхонтова Л. К., Каравайко Г. И. Геохимическая деятельность микроорганизмов на рудных месторождениях. — «Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.», 1977, вып. 1.

Яхонтова Л. К., Раудонис П. А. Об окисляемости арсенидов Co, Ni и Fe и их двойных смесей. — «Геохимия», 1956, № 8.

Яхонтова Л. К. и др. Реальная конституция сульфидов и процесс бактериального окисления. — В сб.: Экология и геохим. деятельность микроорганизмов. Пущино, 1974.

Яхонтова Л. К., Сидоренко Г. А. и др. Минеральный состав охр из зоны окисления арсенидных месторождений. О мореснетите. — «Труды Минерал. музея им. Ферсмана». М., Изд-во АН СССР, 1974, вып. 23; 1978, вып. 27.

Яхонтова Л. К., Сидоренко Г. А. Гипергенный синтез кобальтсодержащих карбонатов кальция. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1965, вып. 2.

Яхонтова Л. К. Обнаружение трихальцита. Никельсодержащие сульфаты. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1972, вып. 1; 1976, вып. 5.

Berry L. G. Observations on conichalcite, cornwallite, euchroite, liroconite and olivenite. — «Am. Miner.», 1951, vol. 36, N 5—6.

Emmons W. H. The enrichment of ore deposits. — «Bull. U. S. Geol. Survey», 1917, N 625.

Frondel C. The mineralogy of the oxides and carbonates of bismuth. — «Am. Miner.», 1943, vol. 28, N 9—10.

Guérin H., Mas R. Sur les arséniates de cuivre. — «Bull. Soc. Chim. Françe», 1948, N 11/12.

Guérin H., Mattrat P. Sur la synthèse d'arséniates Ca—Mg. — «C. R. Acad. Sc. Paris», 1968, t. 266, ser. C, N 4.

Guillemin C. Contribution a la Minéralogie des Arséniates de cuivre. — «Bull. Soc. fr. Minér.», 1956, t. 79, N 1—3.

Hodge E. T. The composition of waters in mines of sulphide ores. — «Econ. Geol.», 1915, N 10.

Kim Soo Jin. Manganese minerals from Jahgun mine, Korea. Proc. IMA — JAGOD Meetings, Tokyo — Kyoto, 1970. — «Spec. issue», 1971, N 3.

Mulay L. M., Selwood P. W. The hydrolysis of Fe^{+3} ion: magnetic and spectrophotometric studies on ferric perchlorate solutions. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1954, vol. 76, N 23.

Nickel E. H., Ross J. R., Thornber M. R. The supergene alteration of pyrrotite—pentlandite ore at Cambalda. W. Australia. — «Econ. Geol.», 1974, vol. 69, N 2.

Pierrot R. Contribution à la minéralogie des arséniates calciques et calcomagnésiens naturels. — «Bull. Soc. franç. de Minéral.», 1964, t. 87, N 2.

Pourbaix M. N. Thermodynamic of dilute aqueous solutions with applications to electrochemistry and corrosion. London, 1949.

Pourbaix M. N. Atlas d'Equilibres electrochimiques à 25°C. Paris, 1963.

Rossini F. D., Wagman D. D. Selected values of chemical thermodynamic properties. Circular of the National Bureau of Standards 500, U. S. Department of commerce. United States Government Printing Office, Washington, 1952.

Sato M. Oxidation Mechanisms of sulphide Minerals at ÷25°C. — «Econ. Geol.», 1960, vol. 55, N 6.

Sillitoe R. H., Clark A. H., Mayer A. E. Cuproscheelite from the Copiapo mining district, northern Chile. — «Am. Miner.», 1970, vol. 55, N 7—8.

Thornber M. R. Supergene alteration of sulphides. — «Chemical geology», 1975, vol. 15, N 1.

Walenta K. Die Secundärmineralien der Co—Ni—Ag—Bi—U—Erzgänge im Gebiet von Wittichen im mittleren Schwarzwald. — «Der Aufschluß», 1972, t. 23, N 9.

Williams S. A. Stability relations of some arsenates of Zn and Ca. — «Econ. Geol.», 1963, vol. 58, N 4.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3

Глава 1. Минералы зоны гипергенеза 5

Окислы и гидроокислы 8
Сульфаты 18
Арсенаты 29
Фосфаты 41
Карбонаты 46
Ванадаты 50
Силикаты 53
Молибдаты, вольфраматы, хроматы 56
Селенаты и селениты 59
Арсениты 62
Антимонаты и антимониты 63
Галоидные соединения 63
Сульфиды и их аналоги 67
Самородные элементы 70

Глава 2. Факторы формирования зоны гипергенеза 73

Особенности первичных руд 73
Растворы зоны гипергенеза 80
Выпадение из растворов твердых фаз 100
Межфазные взаимодействия в зоне гипергенеза 110
Деятельность микроорганизмов 142

Глава 3. Гипергенные процессы 149

Энергетические параметры процессов 149
Современные генетические представления 153
Коррозионная модель зоны гипергенеза (модель без протекающего тока) 158
Процессы разрушения первичных минералов 161
Формирование гипергенных минералов. Вопросы их типоморфизма. Стадийность минералообразования 166
Глава 4. Экспериментальные методы исследования механизма процессов 179
Эксперименты по выщелачиванию первичных минералов 179
Измерение и интерпретации электродных потенциалов первичных минералов 182
Методика составления уравнений возможных реакций окисления . . . 185
Об использовании диаграмм Eh—pH 191
Кинетические исследования реакций окисления 194
Изучение сорбции атмосферного кислорода поверхностью минералов . . 197
Опыты с микроорганизмами 201

Глава 5. Некоторые примеры изучения и интерпретации зоны гипергенеза рудных месторождений 206

Свинцово-цинковое месторождение Ачисай 207
Медноколчеданное месторождение Блява 209
Арсенидное кобальт-никелевое месторождение Хову-Аксы 213
Литература 224

Яхонтова Лия Константиновна,
Грудев Алексей Петрович

ЗОНА ГИПЕРГЕНЕЗА
РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Зав. редакцией *И. И. Щехура*
Редактор *Г. С. Савельева*
Мл. редактор *Е. Гаражиев*
Художественный редактор
Н. Ф. Зыков
Переплет художника
В. С. Казакевича
Технический редактор
Е. Д. Захарова, Г. Д. Дегтярева
Корректор *С. С. Мазурская*

ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН 1978 г. № 108
ИБ № 534

Сдано в набор 12.12.77 Подписано к печати 28.04.78 Л-77250 Формат 60×90/16 Бумага тип. 1 Усл. печ. л. 14,5 Уч.-изд. л. 15,92 Изд. № 39 Зак. 296 Тираж 1440 экз. Цена 1 руб.

Издательство
Московского университета.
Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.
Типография Изд-ва МГУ.
Москва, Ленинские горы