ПРОФ. С. С. СМИРНОВ

ЗОНА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

ОНТИ НКТП СССР 1936

Проф. С. С. СМИРНОВ

ЗОНА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

ОНТИ • НКТП • СССР
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ГЕОЛОГО-РАЗВЕДОЧНОЙ И ГЕОДЕЗИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАД • 1936 • МОСКВА

ГР — 65-5-4

ТКК № 116

В работе Сергея Сергеевича Смирнова подробно разбираются все наиболее важные вопросы, связанные с изучением выходов и зон окисления сульфидных месторождений.

Основное назначение работы — дать геологу рудных районов, проспектору и разведчику необходимые сведения для правильной оценки месторождений, поверхностные части которых резко окислены. В первой части книги излагаются общие особенности зоны окисления. Во второй — геохимия главнейших рудообразующих элементов. В третьей, имеющей чисто прикладное назначение, излагаются практические методы подхода к изучению зон окисления и выходов рудных месторождений.

Книга рассчитана на геологов рудных районов, на специалистов по рудным месторождениям и на студентов старших курсов горных и геолого-разведочных втузов.

4-я тип. ОНТИ НКТП СССР „Красный Печатник". Ленинград, Международный, 75а

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая работа написана по заданию Центрального научно-исследовательского геолого-разведочного института (ЦНИГРИ).

Цель ее — восполнить пробел в литературе по рудным месторождениям, в которой до сих пор вопросы, связанные с изучением поверхностных частей сульфидных месторождений, не получили еще достаточно полного освещения.

При составлении работы автору была оказана большая помощь со стороны И. Ф. Григорьева, Н. Г. Кассина и Ю. В. Морачевского, просмотревших первую половину работы и внесших ряд исправлений. Кроме того, ценными советами Ю. В. Морачевского автор пользовался на протяжении всей работы.

Указанным лицам, а также руководству Сектора минерального сырья ЦНИГРИ, обеспечившему благоприятные условия для работы, автор приносит здесь глубокую благодарность.

ВВЕДЕНИЕ

Общеизвестно, какие решительные изменения претерпевают сульфидные месторождения в своих верхних частях, подвергающихся окисляющему и растворяющему действию поверхностных вод.

Изменения эти настолько иногда значительны, что создаются большие затруднения при решении вопроса о характере месторождения на глубине, за пределами действия поверхностных вод.

Меняется, и подчас исключительно резко, минералогический и химический составы руд. Одни элементы выносятся из зоны окисления, другие остаются, обогащаясь за счет вынесенных или иными путями, третьи привносятся из боковых пород, являясь по существу чуждыми первичной неизмененной руде данного месторождения.

Но не только минералогический и химический составы руд претерпевают изменения в окисленной зоне. Изменяются иногда и морфология, и условия залегания, и другие особенности месторождения.

Весьма нередко например мы наблюдаем резкую разницу в мощностях рудного тела в окисленной и неизмененной частях месторождения. Очень часто затем рудный материал «размазывается» в боковые породы, затушевывая действительную морфологию месторождения и условия его залегания. Замаскировывается и характер гипогенного изменения боковых пород, столь ценный для понимания особенностей месторождения.

Все эти и другие изменения особой силы достигают в приповерхностных частях месторождения, в первых метрах, иногда дециметрах от поверхности. В то же время это наиболее доступная часть месторождения и именно с ней имеет в первую очередь дело и поисковик, и разведчик, и оценщик.

Излишне говорить, насколько важно уметь разбираться в особенностях поверхностного выхода месторождения, в особенностях его окисленной зоны, чтобы сделать правильный прогноз на глубину.

Мы нередко проходим равнодушно мимо выходов, кажущихся нам мало интересными, пропуская ценные месторождения. И столь же нередко затрачиваем значительные средства на производство дорогостоящих разведочных работ для решения вопросов, ответ на которые можно было бы получить, изучая лишь особенности поверхностного выхода.

Целый комплекс вопросов возникает у исследователя, когда он встречается с резко измененным выходом сульфидного месторождения. И из всего этого комплекса наиболее важным, подлежащим решению в первую очередь является вопрос о том, каков характер

сульфидного, неизмененного процессами окисления рудного материала. Иначе говоря, необходимо по особенностям зоны окисления восстановить главнейшие особенности сульфидной зоны, произвести своего рода «реконструкцию» последней. В идеале реконструкция эта должна быть и качественной и количественной. Мы должны ответить не только на вопрос — какие минералы слагают сульфидные руды, но и в каких количественных соотношениях находятся эти минералы. И лишь после реконструкции сульфидной зоны можно перейти к решению других вопросов, часто также достаточно важных, решение которых обычно неразрывно связано с вопросом о характере сульфидной зоны.

На пути реконструкции последней первым средством является точное познание минералогии окисленной зоны. Уже одна списочная минералогия дает очень много, и часто, в первом приближении, решает вопрос о качественной реконструкции. По остаточным сульфидам, по руководящим минералам зоны окисления, по характеру «железняков» и т. п. можно нередко сделать ряд важных выводов о сульфидной зоне. Но разумеется сколько-нибудь полная реконструкция возможна лишь тогда, когда мы эту списочную минералогию рассмотрим в рамках процесса преобразования сульфидного материала в окисленный.

Разобрав этот процесс в данных конкретных условиях, выяснив главные особенности эволюции сульфидного материала, мы сможем в большинстве случаев произвести и качественную и грубоколичественную реконструкцию. Последняя таким образом сводится к познанию минералогии окисленной зоны и главнейших особенностей ее развития в данных условиях. Иначе говоря, вопрос реконструкции есть в основном вопрос геохимии окисленной зоны в данных конкретных условиях.

К сожалению геохимия окисленной зоны сульфидных месторождений до сих пор не нашла еще достаточного отображения в литературе на русском языке. Совершенно отрывочные сведения разбросаны в специальных работах и кроме того схематические, и не во всех частях верные характеристики зоны окисления приводятся в руководствах по рудным месторождениям.

Между тем нам крайне необходимо уметь разбираться в особенностях поверхностных выходов и окисленной зоны. Не говоря уже о громадных территориях нашего Союза, еще ожидающих исследования, где мы в первую голову встретимся с выходами, — даже в более или менее давно эксплоатирующихся рудных районах вопросы, связанные с поверхностными частями сульфидных месторождений, не утратили большой остроты. Можно было бы привести длинный список «аварий», имевших место при изучении и разведке поверхностных частей месторождений. Но и без этого списка очевидна необходимость работы, излагающей более или менее полно основные особенности зоны окисления. Обычная панацея в таких обстоятельствах — перевод соответственных иностранных работ — вряд ли сможет полностью нас удовлетворить.

Прекрасная работа В. Эммонса — Вторичное обогащение руд-

ных месторождений (*1*)[1]—главным образом посвящена вопросу образования зоны вторичного сульфидного обогащения. И хотя разумеется здесь получают широкое освещение и вопросы образования зоны окисления, но все же последние занимают не первое место. Кроме того в работе Эммонса чрезвычайно мало внимания уделено минералогии окисленной зоны и ее специфическим особенностям.

Другая работа, посвященная общим вопросам зоны окисления, работа Г. Шнейдерхöна — Зоны окисления и цементации сульфидных месторождений (*2*) — дающая чрезвычайно сжатую и местами чрезвычайно яркую характеристику общих особенностей зоны окисления, содержит слишком мало данных по геохимии отдельных элементов в этой зоне.

И наконец оригинальная и написанная с большой, обычной для этого автора, экспрессией работа А. Локка — Выщелоченные выхода как гиды к медным рудам (*3*) — трактует преимущественно специальные вопросы оценки по выходам месторождений медных порфировых руд. Правда здесь много ценных сведений и по общим вопросам зоны окисления; все же работа имеет специфическое назначение.

Указанными тремя работами фактически и исчерпывается вся иностранная литература, охватывающая более или менее полно интересующую нас тему. Остается затем многочисленная серия работ, подчас чрезвычайно ценных, но излагающих отдельные, специальные вопросы зоны окисления.

В связи со всем этим и возникла мысль составить своего рода руководство по окисленным зонам сульфидных месторождений, руководство достаточно портативное и достаточно популярное, которым смогли бы воспользоваться и студенты старших курсов горных втузов и молодые специалисты.

Руководство это, как явствует из его названия и оглавления, посвящено выходам месторождений и окисленной зоне, вторичное же сульфидное обогащение сколько-нибудь полно не разбирается. Однако органическая связь между зоной окисления и зоной обогащения естественно заставляет касаться, и иногда достаточно подробно, некоторых вопросов вторичного сульфидного обогащения.

Работа распадается на три части.

Первая часть содержит общую и довольно схематическую характеристику зоны окисления и процессов в ней происходящих.

Во второй части, являющейся главной частью работы, излагается геохимия и минералогия наиболее важных элементов, встречающихся в зоне окисления. Особенное внимание обращено на минералогию окисленных зон и в частности на так называемые «руководящие минералы». Здесь же приводятся и исчерпывающие списки минералов зоны окисления для отдельных металлов.

Третья часть, наименьшая по объему, посвящена использованию особенностей зоны окисления в практической работе поисковика, разведчика и оценщика сульфидных месторождений. Эта часть является так сказать «прикладным заключением» предыдущих глав работы.

---

[1] Первая цифра в скобках (курсивом) после названия работы или автора отвечает соответственному номеру в списке литературы, помещенном в конце книги; вторая цифра прямая обозначает страницу.

Часть первая

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЩИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ И ПРОЦЕССОВ В НЕЙ ПРОИСХОДЯЩИХ

Сульфиды как известно неустойчивы в растворах, заключающих свободный кислород, и рано или поздно в таких условиях переходят в кислородные соединения — окислы, гидроокислы, сульфаты, карбонаты и т. п.

Скорость такого перехода зависит от многих обстоятельств и вообще в высокой степени разнообразна. Вследствие этого, а также вследствие различия общегеологических условий, в которых находятся отдельные сульфидные месторождения, мы и наблюдаем их выхода в различных состояниях, от совершенно окисленных и резко выщелоченных выходов, сложенных кремнеземом и окислами и гидроокислами железа или даже одним кремнеземом, до выходов, сложенных сульфидами, почти не несущими следов окисления.

Насколько велика бывает разница в скорости изменения отдельных сульфидных выходов, можно видеть из следующих двух примеров. В Фалуни (Швеция)[1] один из пиритовых выходов окислился лишь на 0,5 *мм* глубины за 8 000 лет, протекших со времени освобождения выхода от ледника.

С другой стороны в Или (Невада), как сообщает А. Локк (*3*, 101), в одном из уступов открытых работ, не эксплоатировавшемся около года, халькозиновая руда так окислилась за это время, что на глубину 10—15 *м*, около 15% меди, заключавшейся в руде, перешло в растворимое состояние. В то же время халькопиритовые участки остались неизмененными.

Но не только в различных районах наблюдаем мы большие различия в степени окисленности сульфидных выходов. Весьма нередко в пределах одного и того же района, а иногда даже в одном и том же месторождении встречаем мы разительные отличия в характере и степени окисления. Обусловливается это разнообразие — разнообразием и обилием факторов общего и местного значения, определяющих скорость и характер процесса окисления.

Характер рудной массы, ее минералогический состав и структурно-текстурные особенности, общий характер боковых пород,

[1] Г. Шнейдерхён и П. Рамдор (*4*, 168).

климат, рельеф, тектоника и целый ряд других особенностей, все это оказывает то или иное влияние на ход процесса окисления.

К рассмотрению всех этих факторов мы сейчас и перейдем, но прежде необходимо, хотя бы схематически ознакомиться с той средой, в пределах которой происходит окисление сульфидного материала.

1. СХЕМА ЦИРКУЛЯЦИИ ВОД В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ЧАСТИ ЗЕМНОЙ КОРЫ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭТИХ ВОД

По И. Финчу (*5*), область циркуляции приповерхностных вод может быть разделена на следующие три зоны.

Первая и самая верхняя зона, расположенная между поверхностью и уровнем грунтовых вод — зона просачивания. В этой зоне

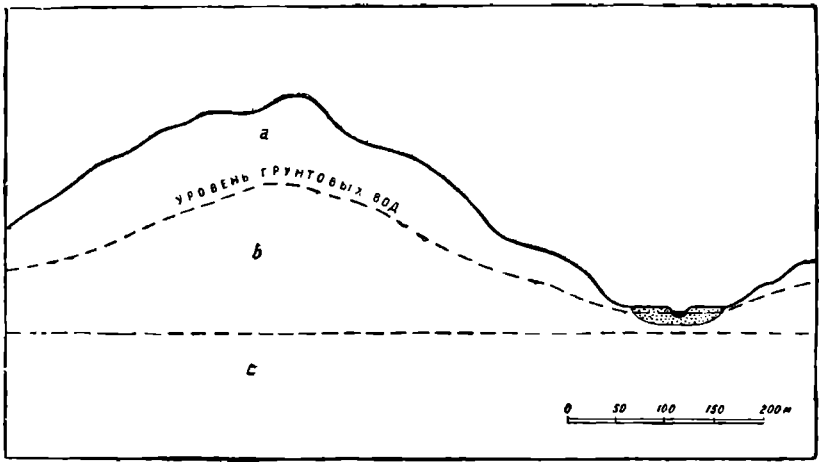


Рис. 1. Схема циркуляции вод в пористых породах, обладающих более или менее одинаковой водопроницаемостью.

a — зона просачивания; *b* — зона истечения; *c* — зона застойных вод.

происходит достаточно свободная и достаточно быстрая циркуляция вод, по преимуществу в вертикальном направлении, к уровню грунтовых вод.

Воды здесь богаты кислородом и углекислотой и обладают значительной окисляющей и растворяющей способностью. Отдельные поры, трещины и т. п. полости в породах зоны просачивания спорадически оказываются заполненными или воздухом, или водой, или одновременно и тем и другим. И можно в общем говорить о водяно-воздушном режиме в области зоны просачивания.

Ниже этой зоны, в общем случае уже под уровнем грунтовых вод располагается зона истечения. Нижняя граница последней определяется пунктами пересечения уровня грунтовых вод с поверхностью, иначе говоря пунктами истечения грунтовых вод (рис. 1).

В пределах этой зоны воды имеют некоторое движение, обычно достаточно слабое и направленное преимущественно к пунктам истечения. Таким образом в противоположность зоне просачивания, где, как уже указывалось, основным направлением движения вод является вертикальное, в зоне истечения воды имеют тенденцию медленно перемещаться и в направлениях более или менее близких к горизонтальному. Кроме того отдельные полости в породах этой зоны постоянно заполнены водой и последняя обладает уже ничтожными, как правило, количествами растворенного в ней кислорода.

И наконец ниже зоны истечения располагается зона застойных вод, вод не перемещающихся и не содержащих свободного кислорода.

Необходимо иметь в виду конечно, что границы отдельных зон не являются чем то абсолютно постоянным, а наоборот в зависимости от ряда обстоятельств претерпевают значительные колебания. Уже одна смена сухих и влажных времен года вызывает колебание уровня грунтовых вод, а вместе с тем и колебание границы зон просачивания и истечения.

Кроме того приведенная схема является идеальной и предполагает случай циркуляции вод в породах, более или менее одинаковых в отношении водопроницаемости. В случае же наличия в данном участке пород различной проницаемости, схема эта значительно усложняется. А если например мы имеем дело с породами, обладающими ничтожной проницаемостью, то в таких условиях вообще трудно говорить о какой-либо зональности в отношении циркуляции грунтовых вод. Последняя совершается по отдельным трещинам и т. п. полостям и носит разумеется исключительно прихотливый характер.

Следует наконец категорически подчеркнуть, что во многих случаях мы встретимся с чрезвычайно большим разнообразием циркуляции вод в пределах одной и той же зоны просачивания, даже при наличии более или менее одинаковой водопроницаемости пород. Действительно, различная длина и мощность отдельных трещин, различная форма отдельных полостей, все это обусловит и различную скорость и характер просачивания вод. В одних полостях вода будет заполнять все пространство — от стенки до стенки, в других она будет перемещаться по стенкам, оставляя часть полости свободной. Различной будет и скорость просачивания, в зависимости от специфических особенностей отдельных полостей. А все это вместе взятое обусловит большое разнообразие в режиме снабжения водой, кислородом и углекислотой отдельных участков зоны просачивания. Понятно поэтому, почему, даже в случае большой однородности рудного тела, так прихотливо располагаются в зоне окисления блоки различно измененного сульфидного материала.

По мере просачивания поверхностных вод во все более и более глубокие горизонты решительно меняется и общий их характер. Дождевая вода, попадающая в поверхностный слой, насыщена кислородом и углекислотой [1] и почти не содержит растворенных солей.

---

[1] Не говоря о мало интересном для нас азоте и небольших порциях других газов

Вода эта обладает резкими окисляющими и растворяющими способностями и находится вообще не в равновесии с минералами зоны просачивания. Спускаясь вниз, она окисляет и растворяет различные вещества, встречающиеся на ее пути, и таким образом постепенно теряет свой кислород и все более и более насыщается солями и другими соединениями.

Достигая застойной зоны воды в общем случае уже не обладают свободным кислородом и, претерпев по пути ряд разнообразных изменений в характере и степени концентрации, оказываются почти в равновесии с материалом, слагающим застойную зону. В таких условиях вообще говоря могут происходить лишь крайне медленно протекающие реакции обмена между минералами застойной зоны и раствором, ограничивающиеся притом лишь самыми верхними частями застойной зоны.

В зоне истечения, зоне промежуточной между зонами просачивания и застойной, промежуточным будет и поведение вод. В большинстве случаев однако из-за обычной крайней медленности циркуляции вод здесь условия зоны истечения будут ближе к условиям застойной зоны, нежели зоны просачивания.

Очевидно, что в пределах зоны просачивания сульфиды неустойчивы, в застойной зоне наоборот устойчивы, в зоне же истечения наблюдаются некоторые средние условия.

Далее можно сказать, что в зоне просачивания растворение преобладает над отложением, в застойной же зоне устанавливается равновесие между тем и другим, и кроме того и то и другое происходят крайне медленно. Зона истечения, занимая промежуточное положение и в этом отношении, опять все же более близка к застойной зоне.

Можно резюмировать все сказанное таким образом.

Зона просачивания есть зона окисленных руд, а зона застойная — зона сульфидных руд. В зоне истечения могут совместно существовать и окисленные и сульфидные руды, с резким обычно преобладанием последних.

И затем, не останавливаясь на подробностях, можно сказать, что условия для вторичного сульфидного обогащения наиболее благоприятны в нижних горизонтах зоны истечения и в верхних застойной.

Приведенная схема разумеется является все же схемой, и наблюдаются многочисленные случаи отклонений от нее. Так очень часто нижняя граница окисленных руд залегает гораздо выше уровня грунтовых вод; реже наблюдаются и обратные соотношения. В пределах зоны окисления затем можно встретить значительные участки совершенно не измененных сульфидных руд и наоборот, в пределах сульфидной обнаружить блоки окисленных руд и т. д.

Конечно, если уровень грунтовых вод стоит достаточно долго на одном и том же горизонте или перемещается вообще незначительно, окисление, вне зависимости от каких-либо других условий, достигнет уровня грунтовых вод и будет более или менее универсальным. Но такие условия ни в каком случае не могут считаться общим явлением. К тому же, в связи с характером водопроницаемости

пород, слагающих данный участок, очень часто вообще не приходится говорить об уровне грунтовых вод.

Имея все это в виду, необходимо более подробно остановиться на факторах, определяющих степень интенсивности процессов окисления и глубину их проникновения.

2. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИНТЕНСИВНОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ И ГЛУБИНУ ЕГО ПРОНИКНОВЕНИЯ

Совокупность факторов, определяющих характер окисления, можно подразделить на две группы — группу региональных или общих факторов, влияние которых более или менее одинаково сказывается на всех месторождениях данного района или даже нескольких районов, и группу факторов местных или локальных, оказывающих влияние на ход окисления лишь данного месторождения или части его.

К первой группе относятся климатические и морфолого-тектонические факторы и общие особенности металлогении и химизма вод данной области.

Ко второй — характер данного рудного тела (его минеральный состав, структурные и текстурные особенности), условия залегания и характер боковых пород.

Региональные факторы [1]

КЛИМАТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Из климатических факторов наибольшее влияние на ход процессов окисления оказывают средняя годовая температура и количество осадков.

Очевидно, что чем выше средняя годовая температура, тем более универсально при прочих равных условиях пройдет окисление. И следовательно в тропических областях, как правило, хорошо «проработанные» зоны окисления будут наблюдаться чаще нежели в других.

Количество же осадков и температура, определяя в основном влажность, вместе с тем определяют и степень концентрированности растворов, циркулирующих в зонах просачивания и истечения. При большой влажности мы будем иметь дело с крайне разбавленными и потому, как правило, мало реактивными растворами, что может повести к выщелачиванию некоторых элементов в определенных зонах. При малой влажности мы в тех же условиях можем получить значительные местные, вторичные обогащения.

Следует напомнить кстати, что в зоне истечения в общем случае всегда имеет место некоторая боковая циркуляция вод, и потому в условиях большой влажности, большой разбавленности растворов,

[1] В значительной части излагаются по Г. Шнейдерхёну (*2*, 73—83).

спускающихся сюда из зоны просачивания, последние могут и не успеть прореагировать с сульфидами и унесут металлы за пределы месторождения.

В связи со всем вышеизложенным можно было бы дать такую *грубую общую* характеристику зон окисления и вторичного сульфидного обогащения для различных климатических зон (таблица 1).

Таблица 1

Характеристика зон окисления и сульфидного обогащения в разных климатических условиях

Климат / Зоны	Тропический влажный	Тропический сухой	Умеренный влажный	Умеренный сухой	Полярный влажный	Полярный сухой
Характер зоны окисления	Прекрасно выражена и часто резко выщелочена	Прекрасно выражена	Обычно хорошо выражена	Часто прекрасно выражена	Крайне слабо проявлена	Крайне слабо проявлена
Характер зоны сульфидного обогащения	Обогащение отсутствует или плохо проявлено	Часто прекрасно выражена	Чаще выражена плохо	Нередко хорошо выражена	Отсутствует	Отсутствует

Разумеется таблицу эту необходимо рассматривать лишь как схему, отображающую некоторые генеральные тенденции, так как целая серия других факторов, помимо климатических, определяет часто основные черты отдельных зон.

Нелишним будет затем остановиться несколько более подробно на вопросе о ходе окисления в областях с сухим климатом, так как именно в них нередко приходится наблюдать прекрасно выраженные зоны окисления и особенно вторичного сульфидного обогащения. Это тем более важно, что многие месторождения, которые мы наблюдаем сейчас в иных, более влажных климатических условиях, в свое время подвергались поверхностным изменениям в условиях сухого пустынного климата.

Г. Шнейдерхён (*2*, 76) следующим образом резюмирует свой опыт по изучению вторичных зон сульфидных месторождений юго-западной Африки.

«Следует подчеркнуть большое различие между крайне сухими климатическими областями, с их преимущественно эпизодическими,

часто катастрофическими выпадениями осадков, в общей сумме все же незначительных, и нормально-сухими областями, в которых столь же незначительные осадки выпадают периодически и гораздо более равномерно... Из многолетних моих наблюдений над большим числом мелких и крупных рудных месторождений юго-западной Африки, находящихся в различных климатических областях от крайне сухих до полусухих, я мог установить, что максимально-оптимальные условия для образования хорошо выраженных вторичных зон осуществляются в тропических нормально-сухих областях с их периодическими дождевыми сезонами, и что, напротив, совершенно незначительное окисление, при почти отсутствующих зонах вторичного обогащения, наблюдалось в областях с крайне сухим климатом».

Он же (*2*, 76) подчеркивает и другую важную особенность пустынных областей, именно возможность перемещений рудного материала путем капиллярного подъема вод в засушливые периоды. Это явление очевидно может иметь сколько-нибудь широкое развитие лишь в участках зоны окисления, расположенных непосредственно над уровнем грунтовых вод. Поднимающиеся по капиллярам воды выщелачивают при этом некоторые соединения из нижних горизонтов и отлагают их в верхних. Трудно ожидать все же значительных перемещений материала указанным путем — миграцией снизу вверх, тем более, что высота капиллярного подъема вряд ли превышает в этих условиях 1—2 *м*.

В литературе, во всяком случае, отсутствуют доказательные данные об образовании значительных обогащений путем капиллярного подъема.

МОРФОЛОГО-ТЕКТОНИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Для того, чтобы окисление сульфидного материала прошло более или менее универсально и продвинулось достаточно глубоко вниз (в пределе до уровня грунтовых вод), необходимо время вообще говоря значительное.

Чем дольше следовательно данный участок месторождения подвергается окисляющему действию поверхностных вод, тем полнее пройдет окисление.

Отсюда ясно, что вопрос о скорости эрозии имеет громаднейшее значение для образования зоны окисления. Легко представить себе такие условия, при которых скорость эрозионного среза больше скорости продвижения окисления вниз. В этом случае вообще никакой зоны окисления не сможет образоваться, так как только что возникшие продукты окисления будут сноситься прочь эрозией и на поверхности мы все время будем иметь свежий сульфидный материал.

Таким образом стадия морфогенезиса, в какой находится данный рудный район, имеет первенствующее значение в вопросе формирования окисленной зоны. И совершенно очевидно, что начальные стадии морфогенезиса с их обычной большой скоростью эрозии неблагоприятны для образования хорошо выраженной зоны окисления,

и наоборот конечные стадии, когда район приближается к состоянию пенеплена, благоприятны [1].

ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛОГЕНИИ

Принадлежность месторождений к одному и тому же металлогеническому эпизоду обусловливает часто значительную их специфичность. В свою очередь это может вызвать и некоторую специфичность в ходе процессов окисления, характерную для всего данного района. Для иллюстрации можно привести Восточно-Забайкальские полиметаллические месторождения, карбонатность и мышьяковистость рудной массы которых накладывает специфические районные особенности на окисленные зоны этой области.

Известное значение имеет затем и возраст оруденения данного района, и можно было бы сказать, что месторождения более древние имеют больше шансов на «пребывание в окисляющих условиях» нежели месторождения молодых металлогенических эпох. Но конечно положение это имеет крайне ограниченное применение, так как абсолютный возраст месторождения и время его пребывания в окисляющих условиях, как правило, прямой связи не имеют.

ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИЗМА ВОД

Воды, циркулирующие в поверхностных зонах различных участков земной коры, вообще обладают различным химизмом. Так воды областей молодой вулканической деятельности богаты хлором и щелочами. Воды областей древней вулканической деятельности — по преимуществу карбонатные щелочноземельные и содержат гораздо менее солей нежели первые.

Это различие в характере вод может иметь некоторое влияние на ход процессов окисления и не только в отношении минералогии получаемых продуктов, но и в отношении интенсивности и глубины окисления. Правда в подавляющем большинстве случаев специфика состава поверхностных вод совершенно пропадает в зоне окисления сульфидного месторождения, но иногда с ней все же приходится считаться, как например в случае изменения малосульфидного материала и в конечные стадии развития зоны окисления.

Местные или локальные факторы

ХАРАКТЕР РУДНОГО ТЕЛА

Минералогический состав рудной массы и ее структурно-текстурные особенности оказывают решительное влияние на ход окисления-

[1] Следует отметить между прочим, что для образования мощных зон вторичного сульфидного обогащения наиболее благоприятными являются не конечные стадии, а некоторые срединные, при которых эрозия отстает, но не резко, от скорости продвижения окисления вниз. В этих условиях в зоне обогащения может сконцентрироваться материал, полученный из целой серии последовательно срезавшихся эрозией участков месторождения.

Полностью это влияние разбирается ниже, при анализе химизма процесса окисления, здесь же достаточно будет ограничиться отдельными общими замечаниями.

Различные сульфиды обладают различной скоростью изменения, и например специфически-пирротиновая руда окислится скорее нежели находящаяся в тех же условиях пиритовая.

Количество пирита играет затем громадную роль при окислении, так как этот минерал, изменяясь в поверхностных условиях, чрезвычайно форсирует процесс окисления других минералов. Понятно поэтому, что степень пиритности руды в ряду других факторов имеет весьма большое значение.

Далеко не безразличен и характер жильной массы. При прочих равных условиях руда с карбонатной жильной породой окислится сильнее нежели руда специфически кварцевая, так как карбонаты гораздо более легко растворимы и гораздо легче открывают доступ окисляющим агентам к сульфидному материалу.

Не без влияния остаются и структурно-текстурные особенности, так как они в значительной мере определяют характер циркуляции вод. Руды с плотной массивной текстурой более трудно водопроницаемы нежели трещиноватые, друзовые, ленточные и т. п. руды. Значение имеет и сплошной или вкрапленный характер руд, способ распределения сульфидов в рудной массе и т. п. Влияние последних особенностей велико еще и потому, что, как увидим ниже, окисление сульфидов проходит гораздо более быстро в тех случаях, когда зерна различных сульфидов непосредственно соприкасаются одно с другим.

ХАРАКТЕР БОКОВЫХ ПОРОД

Это также чрезвычайно важный фактор, во многом определяющий степень интенсивности и глубину проникновения окисления. Здесь возможен целый ряд различных случаев, из которых рассмотрим лишь главнейшие и наиболее типичные.

Первым возьмем случай более или менее равномерно водопроницаемой породы, например случай, когда месторождение залегает в песчанике. В таких условиях поверхностные воды имеют относительно легкий и одинаковый доступ к различным частям месторождения, расположенным над уровнем грунтовых вод, и окисление может совершаться достаточно равномерно. В результате возникает хорошо оформленная зона окисления с более или менее одинаковой степенью измененности отдельных участков.

Противоположен случай непроницаемой или крайне трудно водопроницаемой боковой породы, например типа контактового роговика.

Здесь уже не может итти речь о сколько-нибудь правильно образованной зоне окисления. Окисление совершается вдоль отдельных случайных трещин, оставляя между ними блоки слабо или вовсе неизмененного сульфидного материала.

И наконец третьим типичным случаем можно считать случай растворимой боковой породы, такой например как доломит или известняк. В этих условиях спускающиеся вниз воды, окисляя доступные части месторождения, одновременно чрезвычайно повышают

свое растворяющее действие на боковую породу, в силу обогащения разнообразными сильно действующими на карбонаты соединениями, возникающими в процессе окисления. Как правило, в такой обстановке карстовый процесс резко усиливается и это иногда служит даже поисковым признаком.

Окисление само прокладывает себе путь в глубину, достигая часто весьма низких горизонтов, и именно в известковых породах встречаемся мы с наиболее глубокими зонами окисления. Так например в Тинтик (Юта, США), в некоторых случаях окисленные руды спускаются до 500 и более метров. Там же в монцонитах зоны окисления обладают гораздо менее значительными размерами.

Вместе с тем ход окисления совершается все же по серии случайных трещин, а не по всей массе породы, и потому очень часто, при крайне глубокой зоне окисления, в верхних частях ее можно обнаружить блоки слабо измененного материала.

Нередко затем окисление в растворимых породах совершается особенно интенсивно вдоль контактов рудного тела и прогрессирует как в глубину, так и в бока, обусловливая например в случаях крупных штокообразных рудных тел своеобразное «скорлуповатое» расположение зон вторичных изменений.

УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Условия залегания в некоторых случаях имеют значение в отношении степени проработанности зоны окисления. Угол падения рудного тела, положение его в контакте различных пород, перекрытие выхода водонепроницаемыми породами и т. п. условия влияют и иногда весьма сильно на ход окисления. Особенно следует подчеркнуть столь частый случай залегания сульфидных руд в контакте разных пород. В этих условиях окисление имеет особо благоприятную обстановку для наиболее интенсивного проявления.

Насколько совокупность отдельных местных условий может влиять на ход окисления видно из примера Кадаинского свинцово-цинкового месторождения (Восточное Забайкалье). Здесь (рис. 2) два рудных тела, находящихся в непосредственной близости одно от другого — Осиновский шток и Кадаинская жила, показывают совершенно различные степень и глубину измененности. В то время, как Кадаинская жила окислена, и чрезвычайно резко, до глубин свыше 200 *м*, Осиновский шток изменен и притом лишь частично вдоль случайных трещин всего на глубину 10—15 *м*. Причина столь большой разницы обусловлена с одной стороны — резкой пиритностью руд Кадаинской жилы и с другой — положением ее в сбросовой зоне, крайне трещиноватой и заключающей дайки гранит-порфира и спессартита. Осиновский же шток заключает руды, почти вовсе лишенные пирита, и залегает частью в плотных доломитах, частью в незаметно сливающихся с доломитом известковистых роговиках.

Другим примером может послужить жила Эсперанца рудника Раура в Перу (*6*). Жила (рис. 3) залегает в различных породах; и в

окварцованном плотном известняке, и в хорошо водопроницаемом граните. Различен несколько и характер жилы. В окварцованном известняке это компактная рудная жила, в граните жилообразная серия прожилков и лент. В связи с такими условиями залегания — решительная разница в развитии зоны окисления в отдельных частях жилы, хорошо иллюстрируемая рис. 3.

В заключение схематической характеристики отдельных факторов, влияющих на интенсивность и глубину проникновения окисления, необходимо отметить важность знания основных черт палеофизиографии данного района. Климатические и морфолого-тектонические факторы непрерывно изменяются во времени, и условия, в которых мы наблюдаем сейчас месторождение, могут резко отличаться от условий прошлого.

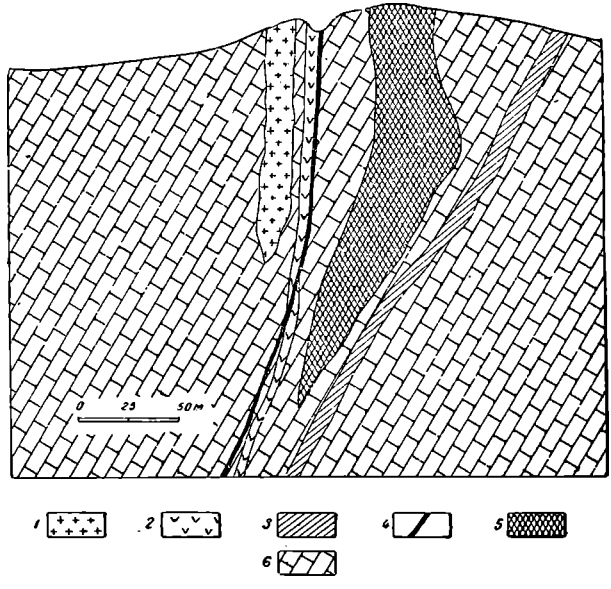


Рис. 2. Поперечный разрез Кадаинского месторождения (Восточное Забайкалье).

1 — гранит-порфир; *2* — спессартит; *3* — углисто-глинистый сланец; *4* — резко-окисленные руды Кадаинской жилы; *5* — сульфидные руды Осиновского штока, частично окисленные в самых верхних горизонтах; *6* — доломиты и известняки.

Ярким примером служат области, в недавнее время пережившие оледенение. Здесь зоны окисления сульфидных месторождений, образовавшиеся в доледниковое время, были наступающим ледником, как правило, срезаны. В после же ледниковое время относительно суровые климатические условия указанных областей, а главное небольшой сравнительно срок, прошедший после освобождения от ледника, не позволили образоваться сколько-нибудь значительным зонам окисления. В связи с этим в северных районах Европейской и Азиатской частей СССР мы не наблюдаем хорошо выраженных зон окисления и обычно сразу же на выходе встречаем сульфидные руды. Аналогичное имеет место и в Фенноскандии и в Северной Канаде, на Аляске и т. д. [1]. Другим примером могут служить случаи, когда более или менее равномерно развитая зона окисления спускается значительно ниже современного уровня грунтовых вод.

[1] Следует заметить только, что по самому существу дела ледниковый срез не мог быть универсальным и очевидно можно рассчитывать встретить реликты зон окисления и в областях, переживших оледенение. Подобные случаи указываются И. Тиррелем (*7*) и И. Бэллом (*8*) для Онтарио (Канада).

Явление это иногда связано с длительным окислением в условиях продолжительной стабильности уровня грунтовых вод, но чаще обусловлено быстрым поднятием последнего в связи с тектоническими явлениями или в связи с резким изменением климатических условий.

Можно было бы умножить примеры, но и из приведенных ясно, насколько важно знать палеофизиографию данного района. Особенно же важно это, когда мы пытаемся по особенностям выхода медного месторождения оценить возможности встречи зоны обогащения и оценить качества этой зоны, ее мощность и степень концентрирован-

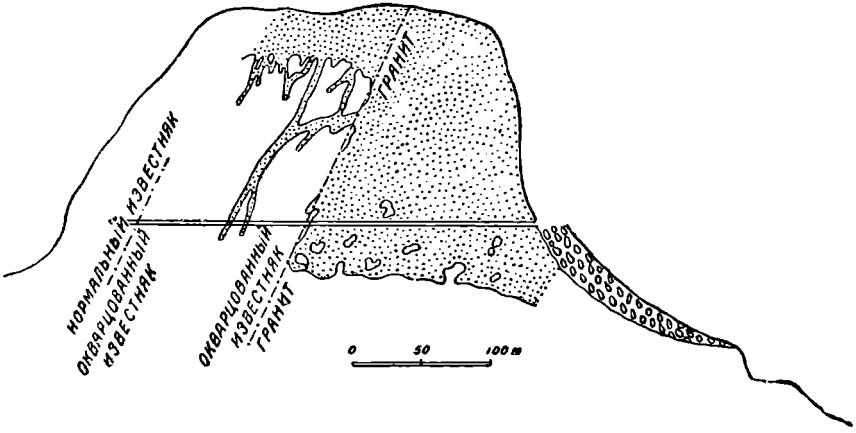


Рис. 3. Продольный разрез в плоскости главной жилы (Эсперанца) рудника Раура, Перу. По Е. Трефцгеру.

Площадь, покрытая точками, показывает схематически область развития окисленных руд.

ности металла. В таком случае характер смены климатических режимов, характер колебания уровня грунтовых вод и т. п., — всё это приобретает большое значение в деле оценки.

3. ХИМИЗМ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

Зона окисления сульфидного месторождения является ареной многообразных процессов, в конечном итоге ведущих к полному удалению серы и к рассеянию некоторых других элементов, входящих в состав рудной массы.

Среди всей этой совокупности процессов наиболее принципиально важными будут следующие, последовательно в общем случае сменяющиеся группы процессов:

a) процессы окисления и растворения сульфидов, дающие начало возникновению разнообразных, в большинстве хорошо растворимых в воде сульфатов, обусловливающих значительный вынос материала из зоны окисления;

b) процессы осаждения из сульфатных растворов целого ряда кислородных соединений, чаще уже вовсе не содержащих серы, таких

например как карбонаты, окислы и гидроокислы, фосфаты, арсенаты, силикаты и т. п.;

с) процессы растворения и переосаждения этих кислородных соединений, усиливающие еще более освобождение зоны окисления от ряда элементов.

Перечисленные процессы для различного сульфидного материала и в различной обстановке проходят весьма разнообразно как в отношении скорости, так и в отношении общего характера.

Многие из относящихся сюда особенностей мы рассмотрим детально при описании поведения отдельных элементов в зоне окисления, здесь же коснемся лишь некоторых общих вопросов.

И прежде всего необходимо остановиться более подробно, чем это было сделано раньше, на химических особенностях вод, циркулирующих в зоне окисления.

ХИМИЗМ ВОД, ЦИРКУЛИРУЮЩИХ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

Химизм вод, циркулирующих в приповерхностной части земной коры, различен в различных участках, завися в основном от состава пород, в которых происходит циркуляция. Можно в связи с этим выделить целый ряд типов вод, различающихся характером и количеством растворенных в них соединений. Для наших целей нет нужды останавливаться на всем этом разнообразии и достаточно будет ограничиться схематическим рассмотрением некоторых наиболее важных типов вод.

Среди них первое место по распространенности занимают карбонатные, щелочно-земельные воды с резко преобладающими ионами $Ca^{\cdot\cdot}$ и $HCO_3^{\cdot}$ и подчиненными $SO_4^{\cdot\cdot}$, $Cl^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$ и $K^{\cdot}$. Всегда имеется незначительное количество $HSiO_3^{\cdot}$.

Общая сумма растворенных веществ, как правило, не велика, редко превосходя несколько сот частей на миллион частей воды. Воды эти обладают нейтральной или слабо щелочной реакцией.

Другой распространенный тип — хлоридные воды с преобладающими ионами $Na^{\cdot}$ и $Cl^{\cdot}$ и подчиненными $HCO_3^{\cdot}$, $SO_4^{\cdot\cdot}$, $HSiO_3^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$. Количество растворенных веществ обычно весьма значительно и определяется цифрами порядка тысяч частей на миллион частей воды.

Меньшей распространенностью обладает сульфатный тип вод, характеризуемый преобладанием ионов $SO_4^{\cdot\cdot}$ над другими радикалами и варьирующей ролью $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ и $Na^{\cdot}$.

Общей особенностью всех указанных типов вод является крайне ничтожное содержание тяжелых металлов; лишь железо присутствует иногда в более или менее значительных количествах. Кроме того, как правило, воды эти нейтральны или обладают слабо щелочной реакцией.

Для нас химизм нормальных поверхностных вод имеет особо большое значение лишь в конечные стадии изменения сульфидного материала, когда зона окисления почти вовсе теряет сульфидные и сульфатные соединения. Во все же остальные стадии специфика

состава вод, омывающих зону окисления, определяется в основном продуктами изменения сульфидов. Воды получают целый ряд особенностей, резко отличающих их от нормальных, обогащаясь сульфатами тяжелых металлов, свободной серной кислотой и т. п.

Возникновение всех этих особенностей вод зоны окисления обусловливается в первую очередь не солевым режимом того или иного типа поверхностных вод, а растворенным в них кислородом. Взаимодействие последнего с сульфидами и дает начало появлению большинства специфических соединений, растворенных в водах зоны окисления. Уместно в связи с этим коснуться характера и количества газов, растворенных в водах приповерхностной циркуляции.

В дождевой воде, которую можно считать насыщенной воздухом, кислород, азот, углекислота и другие газы находятся в несколько ином соотношении чем в самом воздухе.

Так по Рейхардту (*9*, 890) в литре дождевой воды содержится в среднем 25—30 *см*^{3} газа, состоящего примерно из 30% кислорода, 60% азота и 10% углекислоты.

Иначе говоря воздух, растворенный в воде, обогащен кислородом и особенно резко углекислотой по сравнению с воздухом атмосферы. Если в последнем грубо можно принять 1 часть CO_2 на 628 частей кислорода, то в воздухе, растворенном в воде, 1 часть CO_2 приходится всего на 19 частей кислорода. Это резкое обогащение углекислотой приповерхностных вод, часто усиливаемое за счет разложения органических веществ, всегда надо иметь в виду при анализе общего химизма процессов зоны окисления. Но углекислота в начальные стадии изменения сульфидного материала большой роли не играет. Главное значение имеет кислород, количество которого в водах различных горизонтов зоны окисления меняется в зависимости от различных условий. В общем же можно принять, что по мере того как воды спускаются к уровню грунтовых вод, они все более и более лишаются свободного кислорода и наконец в водах застойной зоны последний вовсе почти исчезает. В связи с тем однако, что материал верхних горизонтов, окисляясь, перестает быть потребителем кислорода, последний получает возможность в достаточных концентрациях проникать все глубже и глубже. В пределе при длительном стоянии уровня грунтовых вод, примерно на одном и том же горизонте, кислородные воды получают доступ и к участкам месторождения ниже уровня грунтовых вод. Но как бы там ни было, для нас важно отметить, что воды, омывающие зону окисления, доставляют кислород в общем случае во все пункты, в которые они могут проникнуть.

После этих предварительных замечаний перейдем к основным химическим особенностям вод зоны окисления. Главным источником для их познания являются анализы рудничных вод. Анализы эти конечно не могут дать вполне точной картины, так как свободный доступ воздуха по выработкам обеспечивает некоторое дополнительное окисляющее действие, а искусственный водоотлив — сильное в отдельных случаях разбавление, но все же основные черты состава вод зоны окисления обрисовываются достаточно ярко.

Не приводя здесь относительно обильный материал по полным анализам рудничных вод [1], ограничимся некоторыми более или менее типичными случаями (таблица 2).

Таблица 2

Полные анализы некоторых рудничных вод (в частях на миллион частей воды)

№ анализа / Ионы	1	2	3	4	5	6	7	8
SO_4	71 053,3	2 068,0	444,0	280,1	2 672,0	6 153,2	1 647,6	2 728,4
Cl	17,7	2,2	0,7	следы	13,0	2,7	3,7	6,8
PO_4	1,5	неопр.	неопр.	неопр.	следы	неопр.	неопр.	неопр.
SiO_2	67,4	78,9	20,6	8,8	47,7	107,6	23,2	36,4
K	6,8	7,8	3,2	неопр.	13,1	0,5	3,2	4,2
Na	41,7	5,9	3,1	»	39,6	49,9	13,0	48,2
Ca	307,7	238,0	18,1	106,2	132,5	345,3	260,5	608,6
Mg	149,2	63,3	12,2	17,4	61,6	25,2	48,6	57,6
Al	85,2	165,0	40,1	1,49	83,5	142,1	11,7	8,4
Mn	13,2	0,3	0,3	1,88	12,0	1,7	неопр.	3,4
Cu	45 633,2	40,8	12,8	неопр.	59,1	3,7	»	следы
Zn	411,2	54,3	6,1	18,88	852,0	2 412,0	345,1	454,5
Cd	неопр.	неопр.	неопр.	неопр.	41,1	9,0	неопр.	0,8
Pb	»	»	»	»	неопр.	неопр.	»	неопр.
Fe″	49,8	1,3	следы	»	159,8	474,6	142,8	274,7
Fe‴		186,3	29,9	4,69				
Реакция	кисл.	кисл.	кисл.	кисл.	кисл.	кисл.	кисл.	кисл.
Боковая порода	Кварц. монцонит	Сланцы и граувакки		Биотит. сланец	Кварц. монцонит	Кремнистый известняк		

Примечание к таблице.

1. Рудник Маунтин Вью, Бьютт (Монтана), с глубины 30 *м*. *2.* Рудник Ист Тенесси, Дактаун (Тенесси), с глубины 25 *м*. *3.* Шахта № 2, Дактаун (Тенесси), с глубины 13 *м*. *4.* Штольня Ротшёнберг (Фрейберг). *5.* Рудник Сейнт-Лоуренс, Бьютт (Монтана), с глубины 170 *м*. *6.* Рудник Алабама Кун, округ Джоплин (Миссури). *7.* Рудник Виктор, округ Джоплин (Миссури). *8.* Воды из цинкового района Миссури.

Все анализы взяты из работы В. Эммонса — Вторичное обогащение рудных месторождений (*1*, 68—93).

В этой таблице представлены воды зоны окисления медных месторождений (1—3), серебряных (4), медно-цинковых (5) и свинцово-цинковых (6—8).

Первое, что бросается в глаза при обзоре анализов, это конечно специфическая сульфатность, кислотность и высокое содержание таких металлов, как Cu, Zn и Fe. И можно с большой уверенностью

[1] Подробный материал приводится у В. Эммонса и Г. Гаррингтона (*10*), В. Эммонса (*1*, 68—93) и Э. Ходжа (*11*).

предполагать, что в случае окисления сульфидной руды обычного типа (с пиритом, халькопиритом, сфалеритом и т. п.) воды, омывающие зону окисления, будут содержать H_2SO_4 [1], $CuSO_4$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ и $ZnSO_4$ как одни из наиболее важных компонентов. Именно они и создают всю специфику вод зоны окисления, совершенно почти затмевая роль других соединений. Но забывать последние конечно не приходится, так как многие из них на различных этапах развития зоны окисления играют весьма значительную роль. В этой связи особенно приходится подчеркнуть почти постоянное присутствие в водах Cl, столь важного для понимания геохимии Au и Ag в зоне окисления, далее SiO_2, присутствующую постоянно и в немалых количествах и дающую многочисленную серию соединений в зоне окисления. Характерно нередкое, хотя и незначительное содержание фосфора. Углекислота, не учтенная анализами (в силу сернокислотного характера вод), также постоянный и обильный компонент рудничных вод. Кроме Fe, Zn и Cu, в водах затем неизменно содержатся Al, Mn, Na, K, Mg и Ca, причем обычно особенно высоки содержания Ca, Al, Na и Mg.

Следует добавить еще, что в некоторых анализах, не приведенных в таблице, констатируется присутствие Sb и особенно As, далее Ni, Co, Pb, Ag, Au и некоторых других элементов.

Для бо́льшей полноты представления о характере рудничных вод и имея в виду, что приведенные выше восемь анализов являются выборочными и так сказать особенно яркими представителями этого типа вод, уместно будет привести результаты, полученные Ходжем (*11*) при изучении 50 полных анализов рудничных вод.

Последние [2] по признаку кислотности, нейтральности или щелочности Ходж разбивает на три группы:

группа кислых вод — 22 анализа, со средней минерализацией в 2,96 *г/л* [3];

группа нейтральных вод — 14 анализов с минерализацией — 0,82 *г/л*.

группа щелочных вод — 11 анализов с минерализацией — 0,66 *г/л*.

Таким образом больше половины анализированных вод оказались нейтральными и щелочными. Обстоятельство это не должно особенно удивлять нас, так как анализы, приводимые Ходжем, относятся во многих случаях к водам, взятым не из зоны окисления, а из более глубоких горизонтов [4]. Это во-первых. Во-вторых и в самой зоне окисления, в некоторых стадиях ее развития и особенно в некоторых специфических условиях вполне можно ожидать нейтральность или даже щелочность вод. В частности можно думать, что в карбонатной обстановке воды зоны окисления часто будут нейтраль-

---

[1] Относительно свободной H_2SO_4 и вообще кислотности вод см. ниже.

[2] За исключением трех анализов, опущенных в силу ряда причин.

[3] Анализы вод рудника Маунтин Вью (Бьютт, Монтана) с минерализацией в 127, 846 *г/л* и центральной штольни Комштокской жилы (Невада) с 233, 982 *г/л* в подсчет не введены.

[4] Сам Ходж (*11*, 137) отмечает: «Вероятно все кислые воды были взяты относительно близко от поверхности, тогда как нейтральные или щелочные получены из больших глубин».

ными или даже слабо щелочными. Громадное значение затем в отношении кислотности вод имеет и количество окисляющегося в данной стадии пирита, этого главного поставщика серной кислоты в зоне окисления.

Обращаясь далее к результатам, полученным Ходжем, следует привести его диаграмму (рис. 4), показывающую относительные количества $SO_4^{\cdot\cdot}$, $Cl^{\cdot}$ и $HCO_3^{\cdot}$ в 50 изученных им анализах рудничных вод.

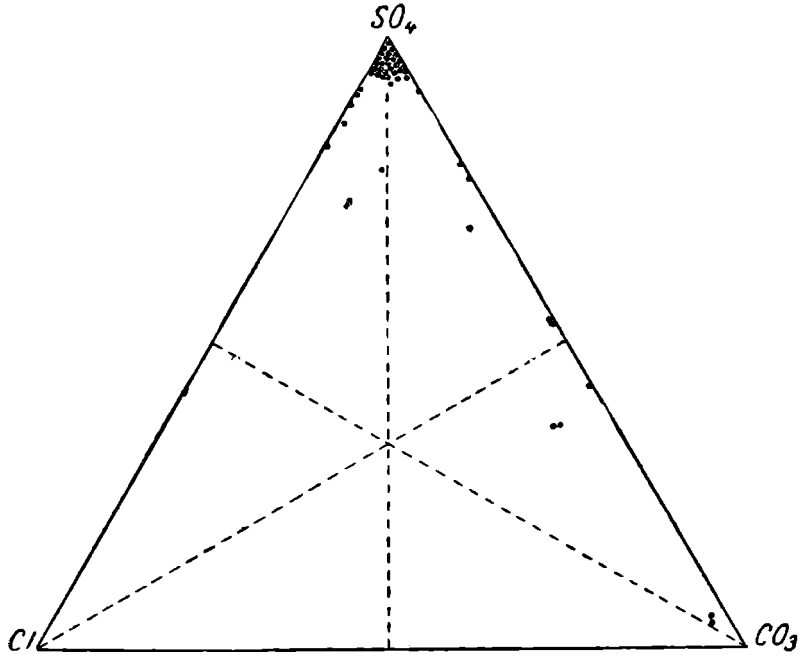


Рис. 4. Диаграмма, показывающая относительные количества SO_4, Cl и CO_3 в анализах 50 рудничных вод. По Е. Ходжу.

Интересна и сводка, иллюстрирующая процентное содержание отдельных наиболее важных элементов и SiO_2 в различных группах вод (таблица 3).

Если цифры таблицы 3 умножить на соответственные средние минерализации (на 2,96, 0,82 и 0,66), то можно графически сравнить количества отдельных элементов и SiO_2 в кислых, нейтральных и щелочных водах (рис. 5).

Из диаграммы отчетливо видно, что количества всех элементов, за исключением Na и K, уменьшаются по мере перехода от кислых к щелочным водам. И вряд ли нуждается в особых доказательствах положение, что чем выше кислотность вод зоны окисления, тем выше способность их к выщелачиванию и переносу тяжелых металлов, тем выше следовательно их минерализация раз-

Таблица 3

Содержание отдельных элементов и SiO_2 в рудничных водах кислой, нейтральной и щелочной групп (по Ходжу)

Характер вод		Fe	Zn	Cu	Al	Mn	Na	K	Mg	Ca	SiO_2
Группа кислых вод (22 анализа) со средней минерализацией в 2,96 *г/л*	A	6,0	5,6	3,6	1,7	0,7	1,0	0,7	2,0	8,9	2,6
	B	6,2	6,5	5,3	1,9	1,1	1,2	1,0	2,0	8,9	2,6
	C	21	19	15	20	16	18	16	22	22	22
Группа нейтральных вод (14 анализов) со средней минерализацией в 0,82 *г/л*	A	1,3	0,5	0,1	0,2	0,4	5,7	3,6	3,3	15,7	6,3
	B	1,8	2,0	1,4	0,4	1,0	5,7	3,6	4,1	15,7	6,3
	C	10	8	1	6	5	14	14	11	14	14
Группа щелочных вод (11 анализов) со средней минерализацией в 0,66 *г/л*	A	0,2	0,1	0,0	0,1	0,2	11,2	6,1	2,3	12,6	8,6
	B	0,2	0,4	0,0	0,2	0,4	11,2	6,7	2,5	12,6	8,6
	C	10	3	0	6	6	11	10	10	11	11

Примечание к таблице.

A—среднее процентное содержание во всей данной группе.

B—среднее процентное содержание во всех водах данной группы, в которых элемент присутствует.

C—число анализов вод, в которых данный элемент присутствует.

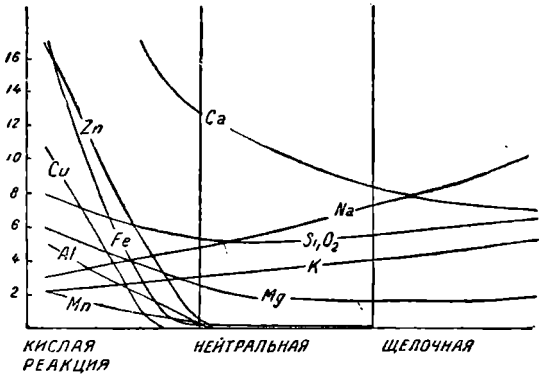


Рис. 5. Диаграмма, показывающая концентрации отдельных элементов и SiO_2 в кислых, нейтральных и щелочных рудничных водах. По Е. Ходжу.

личными соединениями.

Итак анализы рудничных вод более или менее согласно говорят о следующих особенностях вод, циркулирующих в зоне окисления сульфидного месторождения. Воды эти специфически сульфатны и обычно содержат свободную серную кислоту. Их минерализация различными солями, как правило, гораздо выше чем минерализация обыкновенных грунтовых вод и чаще определяется граммами и

более на литр, но в общем случае все же настолько невелика, что мы можем рассматривать воды зоны окисления как очень разбавленные растворы [1].

Наиболее характерными соединениями, растворенными в этих водах, являются кроме H_2SO_4 еще $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$. Изучая ход процесса растворения и окисления сульфидов, необходимо считаться, помимо кислорода, с окисляющим и растворяющим действием и некоторых из этих соединений. Следует иметь в виду затем, что особенности вод данной зоны окисления, в частности их кислотность и степень минерализации, не являются чем-то постоянным и меняются в зависимости от количества сульфидов, окисляющихся в рассматриваемый момент. В хорошо проработанном материале, в материале, в котором уже почти отсутствуют сульфиды и сульфаты, состав вод зоны окисления может приближаться к составу обыкновенных грунтовых вод.

РАСТВОРЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ

Прямая растворимость сульфидов в чистой воде, растворимость, не сопровождаемая окислением и т. п., вообще ничтожна. По О. Вейгелю [2] растворимость эта при температуре в 18° С определяется такими цифрами, в молях $\times 10^{-6}$ на литр (таблица 4).

Таблица 4

Растворимость сульфидов в чистой воде (по О. Вейгелю)

Кристаллические		Свеже-осажденные (вероятно аморфные)	
MnS	54,5	MnS	71,60
Пирротин	53,6	ZnS	70,60
Пирит (естественный)	48,89	FeS	70,1
Пирит (искусственный)	40,84	CoS	41,62
Вуртцит »	28,82	NiS	39,87
Миллерит »	16,29	CdS	9,0
Грипокит »	8,99	Sb_2S_3	5,2
Сфалерит (естественный)	6,55	PbS	3,6
» (искусственный)	6,63	CuS	3,51
Cu_2S	3,1	As_2S_3	2,1
Галенит (естественный)	1,21	Ag_2S	0,552
Галенит (искусственный)	1,21	Bi_2S_3	0,35
» »	1,18	HgS	0,054
SnS_2	1,13		
Ag_2S	0,552		
SnS	0,14		

[1] По Ходжу (*11*) средняя концентрация всех рассмотренных им рудничных вод составляет примерно одну сотую нормальной. Надо иметь в виду однако, что рудничные воды в случае сильного искусственного водоотлива представляют обычно более разбавленные растворы нежели соответственные воды до применения водоотлива.

[2] Цитирую по Эммонсу (*1*, 103).

Р. Уэллс (*12*, 13—14) из произведений растворимости отдельных сульфидов вычисляет еще меньшие цифры, колеблющиеся в пределах от единиц молей $\times 10^{-8}$ до единиц молей $\times 10^{-27}$.

Эта ничтожная растворимость сульфидов в зоне окисления целиком перекрывается растворимостью и вследствие окисления свободным кислородом и вследствие воздействия быстро возникающих здесь таких соединений, как H_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ и т. п.

Рассмотрим сначала растворение сульфидов в чистой воде, заключающей лишь кислород воздуха, иначе говоря рассмотрим так называемое водяно-воздушное растворение и окисление сульфидов.

Целый ряд исследователей изучал экспериментально общий характер и скорость этого процесса в отношении различных сульфидов, и можно считать, что мы знаем его основные особенности.

Опуская здесь подробности экспериментов, укажем лишь, что процесс сводится к образованию сульфатов по таким например реакциям:

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$
$$PbS + 2O_2 = PbSO_4$$
$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$
$$CuFeS_2 + 4O_2 = CuSO_4 + FeSO_4$$

Скорость, с которой протекает процесс, зависит от многих условий, из которых главнейшие: растворимость получаемого сульфата, температура, величина зерна, величина поверхности соприкосновения воды с сульфидом, растворимость сульфида, скорость обновления омывающей сульфид воды, стабильность или метастабильность данной модификации и т. п.

Точной количественной оценки скорости растворения различных сульфидов в водяно-воздушной обстановке получить не удалось, как из-за загрязнения сульфидных зерен получающимися продуктами (и невозможности вследствие этого иметь «одинаковую площадь воздействия» для различных сравниваемых сульфидов), так и из-за взаимодействия их с некоторыми из получающихся продуктов.

Насколько однако относительно значительна скорость растворения и окисления некоторых сульфидов, можно видеть из экспериментов А. Уинчелла (*13*). Последним в течение 10 месяцев обрабатывался водой, насыщенной воздухом, при комнатной температуре, порошок пирита. В конце эксперимента обнаружено было, что в раствор перешло 0,2 *г* из всей массы в 300 *г*. В общем же результаты исследований окисления сульфидов в водяно-воздушной обстановке позволяют грубо наметить такой ряд по степени убывающей скорости окисляемости: сфалерит, халькозин, пирротин, халькопирит, пирит, галенит, энаргит, аргентит.

Исключительно важно затем, что скорость окисления и растворения в значительной мере увеличивается, когда различные сульфиды окисляются совместно. И объясняется это не только воздействием на одни сульфиды продуктов окисления других [1], но, как показали

[1] Например действие H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$, образующихся при окислении пирита.

Готтшальк и Бючлер (*14*), и усиливающей ролью токов, возникающих в контакте минералов, обладающих различными потенциалами. Электрический ток, направляясь от минерала с высшим потенциалом к минералу с низшим, обусловит более быстрое окисление и растворение последнего, в то время как первый наоборот будет защищен от окисляющего и растворяющего действия.

Готтшальк и Бючлер определили потенциалы в вольтах для некоторых сульфидов против медной проволоки в дистиллированной воде и дают такой ряд (таблица 5).

Таблица 5

Ряд Готтшалька и Бючлера

Марказит	+0,37	Галенит	+0,15
Аргентит	+0,23	Халькозин	+0,14
Халькопирит	от +0,18 до +0,30	Никкелин	+0,02
Энаргит	от +0,18 до +0,23	Домейкит	+0,01
Молибденит	+0,20	Медь	0,0
Ковеллин	+0,20	Антимонит	от—0,17 до —0,60
Пирит	+0,18	Сфалерит	от—0,20 до —0,40
Борнит	+0,17		

Электродвижущая сила, развивающаяся когда два из сульфидов этого ряда помещаются в раствор, стремится ускорить окисление и растворение того сульфида, который расположен ниже в ряду, и наоборот задерживает окисление стоящего выше. Так например марказит в контакте со сфалеритом, в «водяно-воздушной» обстановке окислялся в 4—6 раз медленнее нежели когда он находился в тех же условиях один. И наоборот сфалерит окислялся в 10—14 раз быстрее.

В дальнейшем правда исследования Р. Уэллса (*15*) показали, что электроактивность сульфидов сложное явление и что потенциал изменяется для одного и того же сульфида в зависимости от природы раствора и степени поляризации. По его данным нельзя составить определенную серию, подобную вышеприведенной, так как порядок сульфидов в такой серии будет меняться в связи с рядом обстоятельств. Но даже и с этими оговорками факт значительнейшего ускорения растворения и окисления сульфидов, когда они находятся в тесной смеси, остается бесспорным. В частности с этим явлением вероятно связано столь нередкое нахождение в сильно уже окисленных рудах совершенно неизмененных блестящих зерен пирита, этого «неразлагаемого электрода», как его называет А. Локк.

Рассмотрим теперь растворяющее и окисляющее действие на сульфиды некоторых соединений, обычно присутствующих в водах зоны окисления, и прежде всего H_2SO_4. Целый ряд экспериментов, произведенных в этом направлении, однообразно свидетельствует о сильном растворяющем действии H_2SO_4 на сульфиды. Последнее очевидно происходит по схеме:

$$RS + H_2SO_4 = H_2S + RSO_4.$$

Т. Нишихара (*16*) дает такой ряд по убывающей степени реактивности различных сульфидов в $\frac{N}{8}$ H_2SO_4: пирротин, тетраэдрит, галенит, сфалерит, халькопирит, арсенопирит, марказит, пирит.

Р. Уэллс (*17*) по растворимости в $\frac{N}{20}$ H_2SO_4 дает примерно аналогичный ряд, а именно: пирротин, сфалерит, галенит, халькопирит, пирит. А если добавить сюда результаты исследований Э. Циса, Э. Эллин и Х. Мервина (*18*), то можно будет дать такую характеристику поведения главнейших сульфидов в отношении разбавленных серно-кислотных растворов: пирротин, сфалерит и галенит очень легко разлагаются и выделяемым при этом H_2S «защищают» так сказать от окисления и растворения другие сульфиды; халькозин и ковеллин наоборот устойчивы в сернокислотных растворах, при условии правда отсутствия кислорода; борнит, халькопирит и пирит занимают промежуточное положение, причем пирит оказывается наименее реактивным.

Действие другого растворяющего и окисляющего соединения зоны окисления — $Fe_2(SO_4)_3$, происходящее по схеме:

$$2RS + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + 3O_2 = 2RSO_4 + 4FeSO_4 + 2H_2SO_4,$$

также изучалось некоторыми исследователями.

Нишихара (*16*) дает в частности такой ряд по убывающей реактивности в $\frac{N}{10}$ $Fe_2(SO_4)_3$: пирротин, тетраэдрит, галенит, арсенопирит, сфалерит, пирит, энаргит, марказит, халькопирит.

Э. Эллин[1] по реактивности с $Fe_2(SO_4)_3$ разбивает главнейшие сульфиды на три группы:

a) халькозин и борнит — сильно изменяются от действия $Fe_2(SO_4)_3$,

b) марказит и пирит — умеренно,

c) ковеллин, сфалерит, халькопирит — слабо.

Не давая точной количественной оценки масштаба действия $Fe_2(SO_4)_3$, эти исследования, равно как и другие, однообразно говорят о сильнейшем окисляющем и растворяющем действии окисного железного сульфата. Последний по праву может рассматриваться как один из крупнейших факторов в процессе переработки сульфидного материала. Его значение — значение поставщика кислорода в различные горизонты зоны окисления и в том числе в наиболее глубокие — переоценить трудно.

Говоря о процессе окисления и растворения сульфидов, необходимо упомянуть и о $CuSO_4$. Его действие на сульфиды проходит по схеме:

$$RS + CuSO_4 = RSO_4 + CuS,$$

т. е. мы имеем перевод металла сульфида в сульфатное соединение и можем рассматривать $CuSO_4$ как окислитель. Правда реакция

---

[1] По А. Локку (*3*, 94).

эта проходит сколько-нибудь полно лишь в отсутствии кислорода и вообще имеет наиболее широкое проявление под уровнем грунтовых вод, в зоне сульфидного обогащения, но все же и в зоне окисления мы очень часто встречаемся с результатами действия $CuSO_4$ на сульфиды (см. ниже, при описании меди).

Э. Цис, Э. Эллин и Х. Мервин (*18*) детально исследовали влияние $CuSO_4$ на ряд сульфидов при различных температурах и дают следующую характеристику относительной реактивности при температуре в 40°С и при полном отсутствии доступа кислорода: наибольшей реактивностью обладает галенит; за ним следуют пирротин, сфалерит, халькопирит, борнит; пирит и ковеллин реагируют крайне медленно; халькозин остается почти инертным.

Все изложенное выше о действии $H_2O + O_2$, H_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ и $CuSO_4$ на различные сульфиды составляет в сущности наиболее важное в химизме процессов растворения и окисления в интересующей нас зоне. Остается упомянуть лишь о растворяющем действии на сульфиды бикарбонатных растворов и щелочных.

Экспериментальные данные в этом отношении весьма скудны и в значительной мере неопределенны.

Р. Уэллс [1] исследовал вопрос о растворимости ZnS и PbS в бикарбонатных растворах без доступа воздуха и получил некоторые положительные результаты, не осветив правда химизма этого явления.

Естественнее всего предполагать, что в обычной обстановке зоны окисления, при обычном присутствии кислорода роль бикарбонатных растворов всецело почти затушевывается действием упомянутых выше наиболее сильных и энергичных растворителей, и бикарбонатные растворы приобретают значение в процессах зоны окисления лишь в более поздние стадии ее развития.

В отношении растворимости сульфидов в щелочных растворах, вопроса важного для сухих областей с их частым щелочным характером приповерхностных вод, существуют более обильные экспериментальные данные.

Г. Шнейдерхён (*2*, 116) резюмирует их таким образом: «обработка сульфидов растворами с Na_2CO_3 и другими щелочами показала значительную растворимость. Относительно формы, в которой сульфиды переходят в раствор, и побочных реакций, имеющих место в этих условиях, ничего не известно. Особенно хорошо растворимыми в щелочных растворах оказались серебряные руды и киноварь, а также сульфиды и сульфоферриты меди».

Для полноты затем можно упомянуть об экспериментах И. Кларка и П. Меноля (*20*), свидетельствующих о резком диспергирующем влиянии H_2S на сульфиды в щелочных растворах. По данным этих исследователей в указанных условиях наблюдается весьма значительный переход сульфидов в коллоидный раствор.

Для зоны окисления, хотя здесь и нередко можно ожидать появления H_2S, опыты Кларка и Меноля вряд ли имеют какое-нибудь серьезное значение.

---

[1] Данные приведены у С. Зибенталя (*19*, 57—60).

Рассматривая теперь всю совокупность имеющихся данных по вопросам окисления и растворения сульфидов, можно сказать, что основной особенностью этих процессов в зоне окисления является возникновение из сульфидов сульфатов. Эту сульфатную стадию проходит подавляющее большинство металлов, присутствующих в рудной массе сульфидного месторождения, и именно с ней нам надо считаться при анализе общей геохимии зоны окисления.

Далее важно помнить, что значительную роль в превращении сульфидов в сульфаты играют помимо кислорода — H_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ и отчасти $CuSO_4$, и что растворяющее и окисляющее действие всех этих факторов усиливается электрическими токами, возникающими на контактах зерен различных сульфидов.

Сульфаты не являются разумеется каким-то конечным стабильным продуктом и в свою очередь претерпевают целый ряд изменений, но о них речь будет ниже.

В заключение же уместно остановиться на сопоставлении всех приведенных выше экспериментальных данных относительно скорости окисления и растворения различных сульфидов и сравнить их с соответственными данными, полученными при изучении зон окисления сульфидных месторождений.

Экспериментальные данные могут быть представлены таблицей 6, заключающей серию рядов, приводившихся выше. В рядах этих

Таблица 6

Степени устойчивости различных сульфидов по данным экспериментов различных авторов

Различные экспериментаторы	Уэллс	Нишихара	Нишихара	Эллин	Цис-Эллин-Мервин	Готтшальк и Бючлер
$H_2O + O_2$	H_2SO_4	H_2SO_4	$Fe_2(SO_4)_3$	$Fe_2(SO_4)_3$	$CuSO_4$ (без дост. O_2)	$H_2O + O_2$
Сфалерит	Пирротин	Пирротин	Пирротин	Халькозин	Галенит	Сфалерит
халькозин	сфалерит	тетраэдрит	тетраэдрит	борнит	пирротин	халькозин
пирротин	галенит	галенит	галенит	пирит	сфалерит	галенит
халькопирит	халькопирит	сфалерит	арсенопирит	марказит	халькопирит	борнит
пирит	пирит	халькопирит	сфалерит	ковеллин	борнит	пирит
галенит		арсенопирит	пирит	сфалерит	пирит	ковеллин
энаргит		марказит	энаргит	халькопирит	ковеллин	энаргит
		пирит	марказит		халькозин	халькопирит
аргентит			халькопирит			аргентит
						марказит

сульфиды расположены в порядке убывания скорости растворения и окисления (таблица 6).

Все ряды, за исключением последнего (ряд Готтшалька и Бючлера), иллюстрируют относительную скорость изменения сульфидов в том случае, когда они подвергаются растворяющим и окисляющим воздействиям так сказать индивидуально. Ряд Готтшалька и Бючлера расположен по величине потенциала и предполагает совместное окисление.

Из таблицы 6, несмотря на ряд противоречий отдельных рядов, все же можно сделать такой вывод: пирротин, сфалерит, галенит и халькозин [1] относятся к наиболее легко разлагаемым сульфидам; пирит, марказит, энаргит и аргентит — к наиболее трудно разлагаемым; остальные занимают промежуточное положение. Если теперь обратиться к результатам, получаемым при изучении продуктов естественного окисления, окисления, происходящего в неизмеримо более сложных условиях, то мы увидим большое совпадение с вышеприведенным заключением.

Действительно сопоставление отрывочных литературных данных и личных наблюдений автора приводит к такой группировке по степени разлагаемости: пирротин, сфалерит и халькозин относятся к наиболее легко разлагаемым; пирит, аргентит, галенит, энаргит — к наиболее трудно разлагаемым; остальные занимают промежуточное положение.

Приведенная группировка является разумеется схемой, и от нее немало наблюдается резких уклонений, в связи со своеобразием тех или иных местных условий, но все же основные тенденции она выражает.

Отличие естественной серии от экспериментальной заключается лишь в положении галенита, занимающего в той и другой сериях совершенно противоположные места. Обусловлено это защитным действием крайне трудно растворимых продуктов окисления галенита — англезита и церуссита, плотно облекающих обычно отдельные зерна и аггрегаты сульфида. Если же даже в природных условиях обратиться лишь к начальным стадиям окисления сульфидного материала, то легко видеть, что галенит относится к группе легко окисляемых сульфидов [2].

Данные относительно различной устойчивости отдельных сульфидов вообще говоря очень важны. С ними всегда приходится считаться при попытках восстановить особенности исходных сульфидных руд по резко окисленному материалу, заключающему лишь редкие зерна остаточных сульфидов.

В конце книги, в главе об оценке выходов нам придется еще к этому вернуться.

---

[1] Положение халькозина последним в шестом ряду обусловлено и специфическим характером реагента ($CuSO_4$) и тем, что эксперимент производился без доступа воздуха.

[2] А. Андерсон (*21*), изучавший как раз эти начальные стадии окисления различных сульфидов, дает такой ряд (в порядке убывания легкости разлагаемости): джемсонит, сфалерит, тетраэдрит, галенит, ковеллин, халькопирит, пирит.

ПРОЦЕССЫ ОТЛОЖЕНИЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

Сульфаты, образующиеся в результате окисления сульфидов, в большинстве обладают прекрасной растворимостью (таблица 7) и могут быть вынесены из пределов зоны окисления.

Таблица 7

Таблица растворимости в воде некоторых сульфатов[1]

Сульфат	Растворимость (в г/л)	Температура (по Цельсию)
$ZnSO_4$	531,2	18
$MnSO_4$	393,0	25
$NiSO_4$	274,8	22,6
$CoSO_4$	265,8	20
$FeSO_4$	157,0	0
$CuSO_4$	172,0	20
Ag_2SO_4	7,7	17
$PbSO_4$	0,041	18

Эта тенденция к рассеянию проявлена, как правило, достаточно резко, и зона окисления фактически является областью выщелачивания для целого ряда элементов. Здесь растворение и унос известной части материала обычно преобладают над осаждением, в результате чего и создаются те рыхлые, пористые текстуры, которые так типичны для окисленных руд.

Степень выщелоченности зависит от многих условий, и в сущности все перечислявшиеся выше факторы, определяющие интенсивность и глубину проникновения окисления, определяют и степень выщелоченности.

Не останавливаясь здесь на анализе всей этой сложной совокупности, ведущей в бесконечной смене растворений и осаждений к выносу известной части материала из зоны окисления, разберем лишь условия, в которых происходит осаждение металлов из сульфатных растворов.

Выше уже сформулировано было положение, говорящее о том, что чем выше кислотность вод, омывающих зону окисления, тем выше способность этих вод к выщелачиванию материала, тем выше степень насыщенности их различными солями. Понятно поэтому, что наиболее благоприятными условиями для осаждения будут условия, резко снижающие кислотность вод или даже вовсе ее уничтожающие.

Карбонатная жильная масса, карбонатные боковые породы например, без сомнения являются условием, чрезвычайно благоприятствующим осаждению, так как и H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ быстро нейтрализуются карбонатами. Г. Нишихара (*16*) произвел ряд экспериментов, иллюстрирующих нейтрализующую способность различных ми-

[1] Цифры заимствованы у Эммонса (*1*).

нералов в отношении растворов H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$. Результаты этих экспериментов таковы (таблицы 8 и 9).

Таблица 8

Таблица скорости понижения кислотности раствора $\frac{N}{8}$ H_2SO_4 различными минералами (2,5 обозначает полную нейтрализацию; 0—отсутствие действия)

Минералы в порядке активности	Продолжительность эксперимента						
	1 день	1 неделя	2 недели	3 недели	1 месяц	2 месяца	3 месяца
Кальцит	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Родохрозит	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Сидерит	0,5	2,2	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Нефелин	0,6	1,9	2,3	2,4	2,5	2,5	2,5
Пирротин	0,3	1,4	1,9	2,4	2,5	2,5	2,5
Лейцит	1,3	1,5	1,7	1,9	2,1	2,2	2,2
Тетраэдрит	0,2	0,6	0,8	0,9	1,0	1,1	1,4
Лабрадор	0,2	0,2	0,5	0,5	0,6	0,9	1,2
Роговая обманка	0,2	0,2	0,4	0,4	0,6	0,7	1,1
Галенит	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,6	1,1
Авгит	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,8	0,9
Сфалерит	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,4
Биотит	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
Флюорит	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2
Ортоклаз	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Халькопирит	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Арсенопирит	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Марказит	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Мусковит	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Пирит	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Кварц	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Из приведенных таблиц хорошо видно насколько различна активность различных минералов в отношении понижения кислотности.

В связи с этим удобно будет разбить минералы на несколько групп и именно следующие:

группа «активных» минералов — карбонаты, некоторые ортосиликаты, пирротин;

группа «полуактивных» минералов — полевые шпаты, пироксены, амфиболы, большинство сульфидов;

группа «неактивных», инертных минералов — кварц, мусковит, флюорит, барит и отчасти — пирит, марказит, арсенопирит, халькопирит.

Эти определения разумеется можно распространить и на породы, и на жильную массу, и в дальнейшем мы нередко будем говорить об активных и неактивных породах, жильной массе и т. п.

Вряд ли нужно говорить какое большое значение имеет активность или неактивность обстановки в отношении судьбы различных металлов в зоне окисления и особенно в отношении таких легко подвижных, как медь и цинк. Без преувеличения можно сказать, что это один из значительнейших факторов в общей геохимии

зоны окисления и с ним всегда необходимо считаться при оценке выходов.

Таблица 9

Таблица скорости восстановления раствора $\frac{N}{10}$ $Fe_2(SO_4)_3$ (3 — обозначает полное восстановление; 0—отсутствие действия)

Минералы в порядке активности	1 день	2 дня	3 дня	5 дней	7 дней
Кальцит	2,9	3,0	3,0	3,0	3,0
Оливин	0,6	1,0	1,5	1,9	3,0
Содалит	1,2	1,6	2,2	2,8	2,9
Родохрозит	0,6	0,9	1,4	2,2	2,8
Сидерит	0,4	0,6	0,9	1,6	2,3
Пирротин	0,3	0,6	0,9	1,6	2,2
Лейцит	0,5	0,7	0,8	1,1	1,4
Тетраэдрит	0,3	0,4	0,6	0,8	1,3
Галенит	0,3	0,4	0,6	0,7	1,0
Арсенопирит	0,1	0,1	0,3	0,3	0,5
Лабрадор	0,0	0,0	0,2	0,3	0,4
Сфалерит	0,0	0,2	0,2	0,3	0,4
Пирит	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4
Роговая обманка	0,0	0,1	0,1	0,3	0,4
Энаргит	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4
Марказит	0,0	0,0	0,1	0,4	0,4
Каолинит	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3
Авгит	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3
Халькопирит	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2
Биотит	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Ортоклаз	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Мусковит	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Флюорит	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Кварц	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Выяснив теперь общие условия, благоприятствующие или не благоприятствующие осаждению, перейдем к более детальному разбору последнего.

Осаждение металлов в зоне окисления может итти различными путями и именно следующими:

взаимодействием растворов с твердыми телами;
взаимодействием растворов с растворами;
взаимодействием растворов с газами;
испарением растворов;
путем гидролиза некоторых соединений;
путем коагуляции;
путем адсорбции гелями.

Наибольшее значение имеют реакции между растворами и твердыми телами, и этот процесс мы прежде всего и рассмотрим.

Осаждение путем взаимодействия растворов с твердыми телами. Взаимодействие сульфатных растворов с минералами рудной массы и боковых пород ведет к целой серии реакций, вызывающих фиксацию тяжелых металлов в виде тех или иных соединений. Степень

осадительной способности отдельных минералов полностью почти совпадает с их способностью к нейтрализации кислотности растворов, и потому выделенные выше активные минералы будут и наиболее активными осадителями.

Особенное же значение в этом отношении имеют карбонатные минералы Ca, Mg и Fe, такие, как кальцит, доломит, сидерит и т. п. При встрече с ними кислых сульфатных растворов в первую очередь происходит нейтрализация H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ и затем уже в нейтральной среде обратимая реакция, типа например:

$$RSO_4 + CaCO_3 \rightleftarrows RCO_3 + CaSO_4.$$

Эта реакция в условиях циркуляции вод, в условиях достаточного снабжения новыми порциями сульфатов тяжелых металлов будет протекать в правом направлении, и таким образом кальцит, доломит и т. п. постепенно заместятся карбонатами тяжелых металлов.

Осаждение последних в виде карбонатов имеет чрезвычайно широкое развитие в зоне окисления и для некоторых металлов (таких например, как Cu и Zn) является наиболее важным.

Известное влияние затем имеет и осадительная способность ряда полуактивных минералов — полевых шпатов, пироксенов, амфиболов и т. п. Она особенно усиливается, когда эти минералы полуразложены, но и в свежем состоянии способность их к осаждению выражена достаточно ярко.

Э. Сэлливэн (*22*) показал экспериментально, что такие силикаты, как альбит, ортоклаз, пироксен и амфибол осаждают металлы из сульфатных растворов и что при этом главную роль играет не адсорбция, а химическое взаимодействие.

Тяжелые металлы садятся в виде гидроокислов, основных солей, отчасти в виде кремнекислых соединений, и в то же время в раствор переходят почти эквивалентные количества оснований обрабатываемых силикатов.

Не без влияния наконец остаются и реакции между сульфатами и сульфидами, происходящие по схеме:

$$RSO_4 + MS = MSO_4 + RS.$$

Правда наиболее широкое развитие они имеют в зоне сульфидного обогащения, то есть в участках, лишенных свободного кислорода, но и в зоне окисления мы нередко встречаем продукты взаимодействия сульфатов с сульфидами.

При обилии потребителей кислорода в данной рудной массе и в условиях пониженного снабжения им отдельных участков, реакции обмена между сульфатами и сульфидами могут получать иногда широкое развитие и в зоне окисления [1]. С этой особенностью, а именно с образованием вторичных сульфидов в зоне окисления нам придется

---

[1] Конечно следует иметь в виду, что взамен тяжелого металла, севшего в виде сульфида, в раствор переходит другой тяжелый металл, ранее заключавшийся в сульфиде, и что этот процесс, концентрируя один металл, рассеивает другой.

еще не раз встречаться и потому уместным будет привести здесь так называемый ряд Шюрмана, в котором металлы расположены в порядке убывающего «сродства с серой». Ряд имеет такой вид:

Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, Mn

и в общем совпадает с рядом металлов, расположенных в порядке уменьшения растворимости их сульфидов (см. выше данные О. Вейгеля). В ряду Шюрмана каждый вышестоящий металл вытесняет из сульфидных соединений металл нижестоящий, и например сульфат серебра, взаимодействуя с сульфидами Cu или Bi, Cd, Pb и т. д., переводит эти металлы в раствор, а серебро садится в сульфидной форме.

Надо заметить, что ряд Шюрмана не является чем-то безусловным, и при его применении закон действия масс остается разумеется в полной силе и кроме того образование вторичных сульфидных минералов в природных условиях в сколько-нибудь широком масштабе имеет развитие лишь для Ag и Cu.

Кроме описанных случаев осаждения тяжелых металлов путем взаимодействия растворов с твердыми телами, являющихся пожалуй наиболее типичными, существует еще целый ряд других, упоминаемых ниже при изложении геохимии отдельных элементов в зоне окисления.

Взаимодействие растворов с растворами. При встрече сульфатных растворов с растворами, обогащенными в той или иной мере бикарбонатами, фосфорно-кислыми, мышьяково-кислыми и т. п. солями, могут в подходящих условиях концентрации выпадать карбонаты (простые и основные), фосфаты, арсениаты и т. п. трудно растворимые соединения тяжелых металлов.

Взаимодействие растворов с газами. Сероводород, местами возникающий в зоне окисления [1], повышенное снабжение углекислотой отдельных пунктов, все это может повести к осаждению тяжелых металлов из сульфатных растворов в виде соответственных соединений.

Испарение растворов. В сухих областях и вообще в участках зоны окисления с пониженным снабжением водой или с хорошей испаряемостью, концентрация растворов может достигать такой степени, что будет происходить выпадение твердой фазы. Именно этим путем весьма нередко могут образовываться значительные скопления легко растворимых сульфатов, таких например, как халькантит, пизанит, мелантерит и т. п.

Осаждение путем гидролиза. Некоторые соли металлов, являющихся слабыми основаниями, например сульфаты трехвалентного железа, сурьмы и алюминия, в нейтральных или даже слабо-кислых растворах легко гидролизируются, давая в конечном итоге трудно растворимые основные соли и гидроокислы. Равным образом соли слабых кислот могут претерпевать такие же изменения, и осаждение этим путем имеет большое значение в условиях зоны окисления.

---

[1] Например при действии H_2SO_4 на некоторые сульфиды.

Осаждение путем коагуляции. Для чисто сульфатных растворов тяжелых металлов осаждение путем коагуляции имеет вообще ограниченное значение, но весьма важно для осаждения различных соединений, встречающихся в зоне окисления в виде разнообразных гидрозолей (гидрозоли окиси Fe, Mn, Al и т. п.).

Осаждение путем адсорбции. Широкое развитие в зоне окисления коллоидных растворов приводит к значительному образованию здесь разнообразных гелей—кремнезема, алюмо-кремневых соединений, гидроокислов железа, марганца и алюминия и т. п. Многие из этих гелей обладают достаточной адсорбционной способностью в отношении целого ряда катионов сульфатных растворов.

В частности хорошо известна адсорбирующая способность геля кремнезема к меди, дающая начало так называемым медистым опалам, адсорбция алюмо-кремневыми гелями цинка и меди, адсорбция гелями гидроокислов марганца-меди, свинца, кобальта и т. п.[1].

В некоторых случаях масштаб фиксации тяжелых металлов таким путем достигает значительных размеров и доставляет богатые местные концентрации. В связи с этим необходимо обращать самое серьезное внимание при исследовании материала окисленной зоны на разнообразные тонко дисперсные аггрегации.

В заключение схематического обзора процессов осаждения из сульфатных растворов уместно будет подвести некоторые итоги.

Разнообразие способов осаждения ведет и к большому разнообразию возникающих при этом минералов. Среди последних мы можем назвать карбонаты, сульфаты, окислы и гидроокислы, фосфаты, арсениаты, силикаты, неопределенные соединения, образовавшиеся из гелей, и т. п.

Преимущественное развитие тех или иных минеральных групп зависит от общей обстановки данной зоны окисления, но чаще всего, в связи с обычным резким преобладанием среди осадителей бикарбонатных растворов и карбонатов, наибольшим развитием пользуются именно карбонаты тяжелых металлов.

Все эти разнообразные минералы, возникшие из сульфатных растворов, не являются какой-то конечной и последней формой фиксации тех или иных тяжелых металлов. Они представляют лишь один из этапов эволюции сульфидного материала и в дальнейшем сами подвергаются разнообразным изменениям, кратко характеризуемым ниже.

ПРОЦЕССЫ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОДУКТОВ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

Воды, омывающие зону окисления, превращаются из обычных грунтовых в сульфатные и кислотные вскоре же после окисления первых порций сульфидного материала и сохраняют свой суль-

[1] Всегда ли мы имеем в таких случаях дело с адсорбцией, далеко еще не ясно. Скорее всего, что помимо адсорбции здесь играют роль и чисто химические процессы.

фатный и кислотный характер до тех пор, пока в рудной массе остаются еще более или менее значительные количества сульфидных и сульфатных минералов. Разумеется, как уже указывалось выше, степень концентрации H_2SO_4 и сульфатов меняется в зависимости от количества сульфидов, окисляющихся в данный момент. Мы можем даже сказать, что в некоторые срединные стадии степень концентрации достигнет максимальных значений и затем будет постепенно убывать по мере того как все меньшим и меньшим будет количество сульфидов в зоне окисления. В пределе, в зоне окисления, вовсе уже лишенной сульфидов и сульфатов, воды снова примут свой прежний характер, характер более или менее обычный для грунтовых вод данной местности.

Такой случай конечно мыслим только тогда, когда уровень грунтовых вод достаточно стабилен и окисляющему действию поверхностных вод подвергается достаточно долгое время одна и та же порция сульфидного материала.

Указанная общая эволюция вод зоны окисления — от обычных грунтовых вод в сульфатные и кислотные и наконец опять в обычные грунтовые—не совершается плавно. На протяжении ее мы будем иметь целый ряд местных колебаний в отношении и количества и качества различных растворенных в воде соединений, колебаний, обусловленных характером окисляющейся рудной массы и другими условиями.

Поясним это примером изменяющейся сфалерито-пиритовой руды. В начальные стадии окисления в первую очередь будет окисляться сфалерит и в меньшей мере пирит [1], в дальнейшем же, по мере израсходования сфалерита, будут окисляться все бо̀льшие и бо̀льшие порции пирита. И очевидно, что если в начальные стадии в растворах резко преобладал $ZnSO_4$, то в последующие стадии количество его будет убывать и преобладающими станут $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ и H_2SO_4.

Эволюция вод зоны окисления разумеется вызывает и эволюцию различных минеральных новообразований, возникающих в различные стадии развития этой зоны.

Минерал или минеральная ассоциация, образовавшиеся при данном солевом и кислотном режиме вод, могут стать неустойчивыми при ином режиме и дадут начало появлению других минералов.

В частности, в разобранном уже примере окисляющейся сфалеритово-пиритовой руды мы легко можем представить себе образование смитсонита ($ZnCO_3$) под действием растворов с обильным $ZnSO_4$ на известняковый зальбанд или жильный кальцит. В дальнейшем же, когда концентрация $ZnSO_4$ в растворах понизится, этот самый смитсонит ($ZnCO_3$) под влиянием $Ca(HCO_3)_2$ станет неустойчивым и будет растворяться.

Другой пример, ярозит ($3Fe_2O_3 \cdot K_2O \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$), устойчивый в слабо-кислых растворах, неустойчив в нейтральных, распадаясь на $Fe(OH)_3$, H_2SO_4 и K_2SO_4. И очевидно, что когда воды, омывающие зону окисления, потеряют свою кислотность — весь ярозитовый материал будет постепенно превращен в лимонитовый.

---

[1] Предпочтительное окисление сфалерита и обусловливаемое им «защитительное» влияние на пирит изложены на стр. 27.

Можно было бы умножить примеры, подобные приведенным, но и без них ясно, что минералы, возникшие из сульфатных растворов, в связи с колебаниями условий претерпевают целый ряд изменений, в основном сводящихся к серии перерастворений и переотложений. В течение последних форма фиксации того или иного металла может резко меняться.

Так медь халькопирита, перешедшая в сульфат, в подходящих условиях, например при испарении раствора, высадится в виде халькантита ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

Последний, при изменившихся условиях влажности, вновь перейдет в раствор в виде того же $CuSO_4$. Этот раствор, перемещаясь, может встретить кальцит, который осадит медь в виде малахита ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$). Малахит, подвергаясь впоследствии действию более кислотных вод, дает опять в раствор $CuSO_4$, или например, омываясь водами, несущими изобильную SiO_2, перейдет в хризоколлу и т. д.

В этой бесконечной смене превращений, в этом постоянном прилаживании к меняющимся условиям мы можем отметить одну основную тенденцию и именно тенденцию к полному освобождению зоны окисления от серы и некоторых других элементов.

Ведь очевидно например, что в конечные стадии развития зоны окисления, когда воды, омывающие ее, станут совсем близкими к обычным грунтовым водам (с CO_2, SiO_2 и т. п.), все сохранившиеся еще сульфаты окажутся неустойчивыми и постепенно окончательно заменятся карбонатами, силикатами и т. п. Но и последние, в виду отсутствия в обычных водах таких металлов, как Pb, Zn, Cu, будут подвергаться растворяющему действию и, как бы ни мала была растворимость соответственных соединений, тяжелые металлы будут все более и более выноситься из пределов зоны окисления.

В результате, в последней окажутся лишь такие малоподвижные соединения, как разнообразные формы SiO_2 и Fe_2O_3, часто в комбинации с Al_2O_3 и т. п.

Эта стадия, как уже указывалось, достигается лишь при длительной переработке поверхностными водами одной и той же порции сульфидного материала, иначе говоря при долгой стабильности уровня грунтовых вод.

В подавляющем большинстве случаев развитие зоны окисления до этой стадии не доходит и в окисленных рудах, даже если они вовсе лишены сульфидов, всегда почти можно встретить те или иные кислородные соединения, содержащие интересующие нас металлы (Pb, Cu, Zn и т. п.).

Особенно же это относится к таким трудно подвижным металлам, как Pb, Sb, Bi, Sn и некоторым другим.

СТАДИИ РАЗВИТИЯ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ

Весь предыдущий материал иллюстрировал, правда довольно схематично, наиболее важные особенности процессов развития зоны окисления. Это развитие представляется нам как последовательная и непрерывная цепь изменений рудного вещества, стремящегося принять наиболее устойчивые формы в условиях зоны окисления.

При всей прихотливости этих изменений совершенно ясно, что развитие зоны окисления мы можем грубо разделить на следующие стадии, определяемые в основном тем, что pH растворов меняется в сторону возрастания по мере убывания сульфидов.

Начальные стадии, когда сульфидные и другие гипогенные минералы только еще начинают изменяться. Новообразований мало и они по преимуществу представлены продуктами окисления и растворения сульфидов под действием вод, содержащих кислород. Среди этих новообразований наибольшее развитие будут иметь сульфаты и отчасти некоторые окислы и гидроокислы[1].

Срединные стадии, когда наоборот супергенный материал преобладает над гипогенным. Большинство сульфидов окислено, но часть их еще присутствует в рудах. Сульфатов (и в растворах и в твердой фазе) достаточно много. Наряду с ними, и в большинстве случаев в преобладающем количестве, развиваются карбонаты, окислы, гидроокислы, силикаты и т. п.

В процессах окисления и растворения помимо кислорода серьезнейшее участие принимают H_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$ и т. п. Происходит интенсивный вынос ряда элементов, преимущественно в сульфатной форме.

Конечные стадии. Сульфидов уже нет почти вовсе, и значительно сокращаются в количественном развитии сульфаты. Роль аниона SO_4 в водах, омывающих зону окисления, становится совсем ничтожной и главное значение получают CO_3, SiO_2 и т. п.

Под их влиянием еще сохранившиеся сульфаты заменяются карбонатами, силикатами и другими, не содержащими серы, кислородными соединениями. Как и в предыдущих стадиях, продолжается, хотя и крайне медленно, вынос тяжелых металлов из зоны окисления. Вынос этот совершается преимущественно в виде бикарбонатов, в меньшей мере в виде других соединений.

В пределе зона окисления окончательно освобождается от тяжелых металлов, будучи сложена лишь различными формами кремнезема, окислами и гидроокислами железа и марганца, алюмокремневыми соединениями.

Разумеется даже и в этом состоянии окисленный материал способен к дальнейшим изменениям. Последние однако совершаются, в общем случае, гораздо более медленно, и главное, с точки зрения геохимии тяжелых металлов в окисляющемся сульфидном месторождении, эти изменения уже не представляют для нас особого интереса. Вот почему здесь и в дальнейшем мы эту стадию развития называем конечной, ясно сознавая всю условность употребляемого термина.

В какой стадии развития застаем мы данную зону окисления, всецело зависит от совокупного действия всех тех общих и частных факторов, о которых говорилось ранее.

Вполне очевидно при этом, что различные горизонты зоны окисления могут находиться в различных стадиях развития. Так и без

---

[1] Образующиеся или за счет окисления малосернистых сульфидов (таких например, как Cu_2S), или вследствие гидролиза сульфатов и т. п.

объяснений понятно, что верхние горизонты и особенно приповерхностный слой в общем случае будут показывать более поздние стадии развития нежели средние и нижние горизонты. Но даже и на одном и том же горизонте, в связи с местными особенностями циркуляции вод, можно встретить участки, находящиеся в совершенно разных стадиях развития.

Эти большие колебания в степени измененности отдельных частей зоны окисления являются ее специфической особенностью, наиболее ярко проявленной в труднопроницаемых и растворимых породах. Здесь же уместным будет подчеркнуть и большое разнообразие минеральных ассоциаций в различных пунктах зоны окисления, обусловленных и указанным только что различием стадий развития и в особенности общим характером процесса. Не раз уже отмечавшиеся бесконечные смены перерастворений и переотложений, вызываемые сменой условий, влекут за собой развитие различных генераций одних и тех же минералов, обильнейшее возникновение разнообразных псевдоморфоз и т. п. [1].

В то же время однако, как показывает и вышеприведенный общий анализ развития зоны окисления и изучение ее минералогии, в парагенетических рядах многих металлов, если отбросить местные усложняющие детали, можно заметить большие правильности. Так последовательность — сульфид — сульфат (и иногда еще окислы и гидроокислы) — карбонат... выдерживается для отдельных металлов в подавляющем большинстве зон окисления.

РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

В заключение характеристики химизма процессов окисления необходимо сделать несколько замечаний о резко выраженной тенденции к разделению металлов при этих процессах.

Зона выветривания вообще характеризуется указанной тенденцией — сложные силикаты распадаются на простые окислы, гидроокислы, карбонаты и т. п. Еще более тенденция эта проявлена в зоне окисления сульфидного месторождения. Образующиеся при окислении сульфидов сульфаты обладают весьма различными растворимостью и устойчивостью, определяющими в первую очередь скорость выноса и дальнейшую судьбу соответствующих металлов. Металлы, дающие трудно растворимые сульфаты, при прочих равных условиях гораздо дольше задержатся в зоне окисления нежели металлы, дающие легко растворимые сульфаты. Например столь неразлучные спутники в гипогенном процессе, как свинец и цинк, в зоне окисления будут иметь совершенно различную судьбу.

Цинк, дающий крайне хорошо растворимый сульфат, в обстановке неактивных или полуактивных минералов будет очень скоро почти полностью удален из зоны окисления. Наоборот свинец, с его столь трудно растворимым сульфатом, задержится в окисленных рудах.

---

[1] Несколько утрируя, Г. Шнейдерхён (*2*, 109) обилие и разнообразие псевдоморфоз в окисленной зоне (Тзумеб, Ю.-З. Африка) характеризует так — «alles nach allem pseudomorph».

Имеет большое значение и устойчивость тех или иных сульфатов. Медь и железо дают оба хорошо растворимые сульфаты, но устойчивость их совершенно различна. Железные сульфаты и $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$ оба неустойчивы. Первый окисляется до $Fe_2(SO_4)_3$, а этот в нейтральных или слабо-кислых растворах легко гидролизируется, давая в конце концов гидроокись железа, соединение трудно подвижное.

Медный сульфат наоборот устойчив; он и не окисляется и не гидролизируется. Понятно поэтому, что в неактивной обстановке медь имеет много шансов полностью отделиться от железа.

Разделение различных металлов и степень его полноты определяется, помимо растворимости и устойчивости сульфатов, целым рядом других факторов, в подробностях рассматриваемых ниже. Из них упомянем здесь только уже указывавшийся характер сопровождающих минералов рудной массы и боковых пород. Очевидно ведь, что при прочих равных условиях в обстановке неактивных минералов разделение пройдет гораздо полнее нежели в обстановке минералов активных. В случае чрезвычайно активной обстановки, например карбонатной, очень часто вообще не приходится говорить о сколько-нибудь значительном разделении металлов.

4. НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ О ТЕКСТУРАХ И СТРУКТУРАХ ОКИСЛЕННЫХ РУД

Сложность и чрезвычайное разнообразие физико-химических условий в различных пунктах зоны окисления, быстрая затем изменчивость этих условий во времени, все это вместе взятое ведет к чрезвычайно большому разнообразию текстур и структур окисленных руд.

Без преувеличения можно сказать, что ни в каком другом комплексе процессов минералообразования мы не встретим такой пестрой картины текстурных и структурных особенностей, как при окислении сульфидного материала.

Надо отметить к тому же большую динамичность этой картины, быстро меняющейся, различно в различных пунктах зоны окисления, по мере дальнейшего ее развития.

Для иллюстрации вышесказанного вспомним например условия, определяющие степень раскристаллизации того или иного минерала, возникающего путем отложения из раствора.

Как известно, в этом случае кристаллизационная способность данного вещества определяется так называемой линейной скоростью его кристаллизации и количеством центров кристаллизации. И то и другое зависит от степени пересыщения. Пересыщение же может быть чрезвычайно различным в различных пунктах зоны окисления, в зависимости от скорости циркуляции вод, от характера влияния встречных растворов, характера омываемой поверхности и т. п. Ведь совершенно очевидно например, что в капиллярно тонких полостях и в полостях достаточно мощных при прочих равных условиях мы можем встретиться с резко различными концентрациями одних и

тех же солей. В застойных участках, а таких не мало в зоне окисления, условия будут также отличными и т. д. Легко представить себе поэтому, что в одном пункте кристаллизация будет совершаться медленно из слабо пересыщенного раствора и может возникнуть крупнокристаллический аггрегат данного минерала, в другом же быстро наступающее резкое пересыщение поведет к отложению криптокристаллического или даже аморфного (гелевого) осадка.

С еще более разнообразными и сложными условиями встретимся мы при процессах взаимодействия растворов с теми или иными твердыми телами в зоне окисления. Здесь и скорость циркуляции растворов и общий характер их и твердых тел и т. п. могут варьировать в крайне широких пределах, обусловливая различные текстурные и структурные особенности возникающих при этом новообразований.

Но дело не ограничивается только вышесказанным. Образовавшийся в тех или иных условиях осадок в дальнейшем может подвергнуться многочисленным и разнообразным трансформациям, в связи с непрерывным изменением общей обстановки в зоне окисления. В первую очередь это относится ко всем столь обильным в этих условиях гелевым осадкам. Старение их, их раскристаллизация, происходя в различных условиях, поведут и к возникновению различных текстур и структур. И мы можем в зоне окисления, в различных ее пунктах встретить целую серию степеней раскристаллизации того или иного гелевого осадка.

Да и вообще, вряд ли нуждается в дальнейших пояснениях утверждение, что в зоне окисления явления раскристаллизации и перекристаллизации имеют самое широкое развитие.

Все это и ведет к тому исключительному изобилию текстур и структур, какие мы наблюдаем в окисленных рудах.

До сих пор никем еще не сделано попытки к систематическому их изучению и не сделано даже сколько-нибудь полных сводок отрывочных сведений, разбросанных в обширной литературе. И лишь текстуры «лимонитов» зон окисления подверглись более или менее детальному исследованию [1].

В то же время, как показывают результаты отдельных исследований, текстурно-структурные особенности окисленных руд могут явиться в ряде случаев чрезвычайно ценным средством при реконструкции гипогенных руд по материалу выходов. Ниже мы убедимся в этом при характеристике разнообразных «железняков», карбонатных цинковых руд и т. п. Здесь же, не пытаясь дать сколько-нибудь полной картины разнообразия текстур и структур, ограничимся отдельными отрывочными замечаниями относительно некоторых наиболее широко распространенных или наиболее специфичных текстур и структур окисленных руд.

Среди типов текстур особого внимания заслуживают следующие.

Пористые, друзовые и т. п. текстуры, чрезвычайно специфичные для зоны окисления, в связи с обычным резким преобладанием растворения над отложением. Вынос материала из зоны окисления бывает иногда настолько значительным, что обусловливает даже

[1] См. ниже работы группы А. Локка.

осадку отдельных участков, обстоятельство, нередко используемое при поисках сульфидных месторождений.

В этой группе большим распространением обладают текстуры с более или менее закономерным и характерным расположением пор, зависящим от целого ряда условий и в том числе прежде всего от характера исходного материала. Так лимонит, возникающий по сидериту, может отобразить в общем рисунке пористости ромбоэдрическую спайность сидерита, позволяя тем самым определить природу исходного материала. Р. Блэнчард и П. Босуэлл произвели целый ряд детальных исследований характера пористости лимонитов, возникших за счет преобразования различных сульфидных минералов. В результате этих исследований ими выделена обширная группа «ящичных» («boxwork») и «губковых» текстур, различающихся и по общему рисунку пористости и по размерам и форме отдельных пор.

Рыхлые, землистые и порошковатые текстуры. Обезвоживание гелей, выщелачивание определенных компонентов из полиминеральных аггрегатов, осаждение из растворов на стенках пустот и т. п., все это может повести к образованию рыхлых, нецементированных минеральных аггрегаций.

Колломорфные текстуры. Сюда относятся все те разнообразные натечные и т. п. формы аггрегатов, которые так широко развиты в зоне окисления и так для нее типичны. Их широкое распространение здесь очевидно связано с коллоидными растворами, играющими большую роль в зоне выветривания вообще, а в частности и в зоне окисления.

Низкая температура и малая растворимость многих из соединений, возникающих в процессе окисления сульфидного материала (разнообразные окислы и гидроокислы Fe, Mn, Si, Al, ряд трудно растворимых соединений тяжелых металлов), обусловливают весьма частые случаи резких пересыщений растворов зоны окисления. Это в свою очередь ведет к столь же частому появлению гелевых осадков.

Дегидратация же и раскристаллизация последних, как правило, может повести к образованию разнообразных колломорфных текстур. Для нас важно отметить, что в подавляющем большинстве случаев колломорфные текстуры говорят за некоторый перенос материала.

Корковые и полосчатые текстуры, обусловленные последовательным отложением различных минералов или различных генераций одного и того же минерала на стенках разнообразных полостей. Весьма часто они возникают также при ритмическом осаждении тех или иных соединений, диффундировавших в гелевые осадки.

Гребенчатые, простые и сложные текстуры, близкие по условиям образования к предыдущей группе.

Брекчиевидные текстуры, возникающие в результате дробления (от осадки) и последующей цементации пористого материала зоны окисления.

Наконец следует упомянуть и о сравнительно широком развитии в окисленных рудах обычных массивных зернистых текстур, образующихся и в результате отложения из растворов, и в результате метазоматоза, и т. п.

Что касается структур окисленных руд, то здесь трудно выделить что-нибудь особенно специфичное. Можно отметить лишь уже упоминавшуюся и само собой очевидную крайнюю пестроту этих структур, меняющихся иногда и чрезвычайно резко на ничтожных расстояниях. Далее вполне несомненно широкое развитие, в связи с распространенностью явлений перекристаллизации, разнообразных кристаллобластических структур.

5. МИНЕРАЛОГИЯ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ

Минералогия окисленных руд тяжелых металлов гораздо более изобильна нежели минералогия их сульфидных гипогенных руд. Мы знаем например для свинца и цинка всего несколько десятков минералов в сульфидных рудах, включая и самые редкие, в окисленных же известно для них свыше сотни вполне определенных минеральных видов, не говоря уже о большом количестве малоизученных соединений переменного состава.

В этой сложности минералогии окисленных руд тяжелых металлов как нельзя более ярко отображается все своеобразие физико-химии зоны окисления. Обилие анионов, с которыми могут связываться тяжелые металлы, свободный кислород, низкая температура и давление, позволяющие существовать высокогидратированным формам и т. п., все это обусловливает широкое развитие здесь многочисленных соединений, не могущих образовываться или являющихся неустойчивыми в условиях гипогенных процессов.

С этим же связана и, если можно так выразиться, моногенетичность большинства минералов окисленных руд. Мы встретим многие из них лишь в процессах минералообразования зоны окисления, зоны выветривания и почти ни в каких других. Необходима только одна оговорка. Легко представить себе, что в некоторых условиях термальные растворы, несущие в виде тех или иных соединений тяжелые металлы, достигнут приповерхностных горизонтов земной коры и смешаются с водами, заключающими свободный кислород и т. п. В таком случае очевидно могут и из термальных растворов отложиться минералы, характерные для зоны окисления. Конечно это будет уже не чисто гипогенный процесс, но многими особенностями последнего он обладать будет[1].

Обращаясь теперь далее к общей характеристике минералогии зоны окисления, подчеркнем вполне очевидное преобладание соединений, богатых кислородом.

Окислы, гидроокислы, сульфаты и карбонаты представляют здесь главнейшие наиболее частые минералы. Наряду с ними, но в гораздо меньшем развитии встречаются и другие кислородные соединения как то: фосфаты, арсениты и арсениаты, ванадаты, анти-

[1] Подобные случаи наиболее вероятны в условиях гипабиссального или даже ультра-гипабиссального положения металлоносных очагов. В частности, в Боливии, этой классической стране гипабиссального оруденения, известны месторождения, заключающие минералы, специфичные для зоны окисления, но как будто бы связанные с термальным процессом. Сюда же затем можно отнести и отложения знаменитых источников Стимбоот (Невада) и Сульфур Бэнк (Калифорния).

монты и антимониаты, молибдаты, хроматы, вольфраматы, уранаты и силикаты.

Кроме этих кислородных соединений небольшое распространение имеют некоторые галоидные минералы и самородные элементы. И наконец, само собою разумеется, в составе руд зон окисления, не достигших еще конечных стадий развития, мы всегда встретим то или иное количество сульфидов. Это будут и остаточные гипогенные сульфиды и остаточные супергенные (в случае например меди или серебра).

Резкое преобладание в обычном случае окислов, гидроокислов, сульфатов и карбонатов над другими соединениями вряд ли требует дополнительных пояснений. Кислород, углекислота, вода и сульфиды являются главными компонентами сложных систем зоны окисления.

Конечно в специальных случаях преобладание могут получать и иные соединения, но это все же будут специальные, а не общие случаи.

Специфическое развитие тех или других минеральных групп зависит затем, как было показано выше, от характера стадии развития, в какой находится данная зона окисления. Сульфиды заменяются сульфатами и отчасти окислами и гидроокислами, эти в свою очередь карбонатами, силикатами и т. п. Последние наконец замещаются наиболее устойчивыми в условиях зоны окисления окислами и гидроокислами таких элементов, как Fe, Mn, Si, Al.

Чрезвычайно характерно также для минералогии окисленных руд широкое развитие малоопределенных, сильно изменчивых по составу образований. Их возникновение связано преимущественно с коллоидными растворами. Адсорбция гелями различных катионов и анионов, взаимная коагуляция различно заряженных гелей, одновременное осаждение электролитами различных гелей, диффузионные явления в гелях и т. п., все это может повести к образованию целой серии сложных и малоопределенных по составу веществ.

Для иллюстрации всего вышесказанного о большей сложности минералогии окисленных руд, их специфической «кислородности» и т. п. уместно будет привести здесь минералогический состав отдельных зон полиметаллических месторождений Алтая и Восточного Забайкалья (таблицы 10 и 11).

Весьма важно затем отметить большую обычно неоднородность в минералогическом составе отдельных участков зоны окисления. Неоднородность эта обусловливается тем, что мы в каждый данный момент застаем различные участки в несколько отличных стадиях развития, а следовательно и с отличным вообще минералогическим составом.

Наиболее ярко указанная неоднородность, как само собою очевидно, проявится в некоторые срединные стадии развития зоны окисления и в дальнейшем будет все более и более сглаживаться. Но все же в общем случае неоднородность окисленных руд превосходит соответственную для гипогенных, сульфидных руд и с этим необходимо всегда считаться при опробовании и оценке металлических месторождений.

Минералогический состав отдельных зон полиметаллических месторождений Алтая (по П. П. Пилипенко, *23*, 668)

Зоны	Распространенность	Главные минералы зоны	Довольно распространенные минералы зоны	Редкие минералы зоны
Зона окисленных руд	верхние горизонты	Лимонит, пиролюзит, аморфная кремнекислота, кераргирит, малахит, церуссит, азурит, смитсонит	Манганит, кварц, тенорит, каолин, серицит, онкозин, хризоколла, самородные золото, серебро и медь	Лед, альбит, барит, ковеллин, вульфенит, гидроцеруссит, шеелит, фосгенит, миниум, аурихальцит
	нижние горизонты	Ярозит, самородные золото, серебро и медь, куприт, кераргирит, халькантит, мелантерит, госсларит, англезит	Кварц, каламин, каолин, хризоколла, турьит, гипс	Оливенит, атакамит, галотрихит, алунит, скородит, брошантит, цианотрихит, трихальцит (?), дженевиксит
Зона супергенных сульфидных руд		Халькозин, аргентит, самородные золото, серебро и медь, минералы нижней зоны	Ковеллин, марказит, сера, кварц	Висмут, карелинит, стромейерит (?)
Зона гипогенных сульфидных руд		Кварц, барит, сфалерит, пирит, галенит, халькопирит, анкерит, серицит	Фальэрцы	Алтаит, висмутинит, арсенопирит, вольфрамит, борнит, витерит, гессит, марказит, пирротин, гематит, магнетит, сидерит, флюорит, тремолит, актинолит, асбест, андрадит, эпидот, стромейерит

Примечание: Минералы в каждой рубрике расположены примерно по относительной глубине их залегания в пределах данной зоны.

В заключение несколько слов о «нерудных», «жильных» минералах окисленных руд. В основном это будут остаточные стойкие минералы гипогенных руд, такие, как кварц, барит и т. п. В меньшей мере мы встретимся здесь с различными новообразованиями. Среди последних наиболее широким развитием будут пользоваться различные формы SiO_2, соединения SiO_2 с Al_2O_3 и H_2O, некоторые карбонаты и т. п. В общем же несомненна большая скудость нерудной минералогии зоны окисления, скудость, обусловленная и сравнительно еще малой изученностью соответственных образований и своеобразием геохимии зоны окисления.

Таблица 11

Минералогический состав отдельных зон полиметаллических месторождений В. Забайкалья (по С. С. Смирнову, *24*, 16—17)

Распространенность / Зоны	Главные минералы зоны	Довольно распространенные минералы зоны	Редкие и очень редкие
Зона окисленных руд	Лимонит, кварц, церуссит, смитсонит, псиломелан, кальцит, доломит, халцедон, ярозит, гематит, гетит, скородит, миметезит, англезит, каламин, монгеймит, бэдантит, биндгеймит, гипс, каолинит, малахит, кераргирит	Сульфаты железа, нонтронит, пиролюзит, вад, плюмбоярозит, госсларит, адамин, хризоколла, самородная медь, азурит, аурихальцит, гидроцинкит, стиблит, сера, куприт, гринокит, опал, леверьерит, арагонит, эпсомит, ковеллин, халькозин	Пироморфит, линарит, массикот, вульфенит, литаргит, миниум, плюмбокальцит, ледгиллит, самородные серебро и золото, гетеролит, виллемит, хиггенсит, эритрин, симплезит, фармаколит, валентинит, самородная сурьма, висмутит, тунгстит, галлоизит, вавеллит, флюорит
Зона супергенных сульфидных руд	Зона супергенных сульфидных руд почти не выражена (в ничтожных количествах здесь развиваются: пирит, марказит, ковеллин, халькозин, самородная медь, аргентит, самородное серебро, пираргирит).		
Зона гипогенных сульфидных руд	Кальцит, пирит, кварц, сфалерит, галенит, анкерит, арсенопирит, доломит, серицит, буланжерит, турмалин	Пирротин, халькопирит, тетраэдрит, аргентит, сидерит, марказит, бурнонит, касситерит, барит, флюорит, антимонит, хлорит, тальк, мусковит	Магнетит, спекулярит, родохрозит, джемсонит, энаргит (?), фаматинит, пираргирит, станнин, шеелит, киноварь, апатит, серпентин, адуляр, тремолит, актинолит, графит, титанит, рутил, витерит, аксинит, микроклин, альбит, мариалит, людвигит, циркон, бустамит, родонит, тефроит, шмальтин, купферниккель, маухерит (?), бертьерит, топаз, диопсид, цоизит, эпидот, андрадит, геденбергит, волластонит, гессонит, пефедьевит рипидолит, афросидерит, флогопит, брусит, селлаит (?), периклаз (?)

Примечание: Минералы в каждой рубрике расположены примерно в порядке количественного преобладания.

6. О ПОДЗОНАХ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ И ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

Зона окисления, как неоднократно уже подчеркивалось выше, не является областью с одинаковыми более или менее условиями во всех своих частях. Так, не вызывает особых сомнений положение, что различные горизонты этой зоны будут в общем находиться в различных стадиях развития. И чем выше данный горизонт, чем ближе он к поверхности, тем в более поздней стадии развития он может оказаться по сравнению с более глубокими горизонтами.

В некотором идеальном случае, при равномерной и достаточной проницаемости рудной массы и боковых пород, при известном соотношении скорости эрозии и прогресса окисления и т. п. мы действительно встречаемся с очень правильной и вполне закономерной «зональностью» зоны окисления. Так например П. П. Пилипенко (*23*, 659—667) находит возможным в Алтайских полиметаллических месторождениях выделить в зоне окисления, в последовательности сверху вниз такие три подзоны: гидатозону (отвечает нашим конечным стадиям), карбонатозону и сульфатозону (соответствуют срединным и отчасти начальным стадиям).

Однако неоднородность в отношении характера циркуляции вод в различных участках одних и тех же горизонтов, различие в ходе окисления в краевых частях месторождения (на контактах с боковыми породами) и в центральных, резкие колебания затем ряда факторов, определяющих ход окисления и т. п., все это не создает какой-либо правильной, более или менее горизонтальной зональности в пределах зоны окисления.

В большинстве случаев мы можем здесь выделить только самую приповерхностную часть, ограничивающуюся обычно всего несколькими десятками сантиметров протяжения в глубину. Остальная же, преобладающая по протяженности часть зоны не может быть сколько-нибудь четко подразделена на какие-либо подзоны.

Выделение приповерхностной части, или иначе говоря того, что обычно называется «выходом на поверхность» или «поверхностным слоем» (А. Локк, *3*), обусловливается следующими обстоятельствами. Эта часть зоны окисления подвергается особенно энергичному воздействию окисляющих, растворяющих и т. п. агентов. Непосредственное сообщение с атмосферой, частое непосредственное влияние солнечных лучей, влияние биосферы, резкие колебания температуры, чисто механическое наконец воздействие поверхностных вод и т. п., все это вызывает в приповерхностном участке зоны окисления изменения, неизмеримо более резкие нежели в участках, находящихся глубже [1].

Иногда даже самые трудно подвижные соединения, такие например, как церуссит или англезит, начисто почти удаляются из этого приповерхностного слоя. Грубо можно сказать, что он находится обычно

---

[1] Здесь же в некоторых случаях наблюдается и выборочная концентрация отдельных соединений путем капиллярного подъема растворов.

в стадии развития, резко отличной от стадии развития участков, расположенных непосредственно глубже.

Кроме приповерхностной части, в некоторых, вообще редких случаях, при наличии хорошо выраженной зоны вторичного сульфидного обогащения, при равномерном и медленном понижении уровня грунтовых вод, в нижней части зоны окисления может быть выделена более или менее четко оформленная подзона богатых окисленных руд. Подзона эта представляет не что иное, как окисленную верхушку зоны вторичного сульфидного обогащения, и нельзя связывать ее образование, как делают некоторые авторы (В. А. Обручев, *25*, 490—492), с преимущественным отложением здесь, в нижних горизонтах зоны окисления, разнообразных сульфатов, карбонатов и т. п.

Наконец при известном сочетании факторов, регулирующих скорость и характер окисления, в пределах зоны окисления могут выделиться участки или даже определенные горизонты, более бедные тем или иным металлом нежели участки, расположенные выше и ниже. Образуется то, что обычно называется зоной или подзоной выщелачивания. Явление это имеет место в некоторых медных и серебряных месторождениях и в частности у нас наблюдается на Уральских колчеданных, Коунрадском и Алмалыкском месторождениях. Подобные случаи дали даже повод ряду авторов выделять подзону выщелачивания как обычную, вполне законную составную часть зоны окисления. Так Тольмэн (*26*, 39) дает следующий разрез зоны окисления в последовательности сверху вниз: подзона полного окисления, подзона выщелачивания, подзона богатых окисленных руд. Вслед за ним, совершенно аналогичный разрез дают И. С. Яговкин (*27*), В. А. Обручев (*25*, 490—492) и Н. И. Свитальский (*28*, 82—83). Ни один из них правда не дает вполне точного и сколько-нибудь конкретного физико-химического объяснения причин подобной зональности. С первого же взгляда здесь казалось бы приложимым такое, общего характера, объяснение.

Мы знаем, что чем выше кислотность вод, омывающих окисляющийся материал, тем выше способность этих вод к выщелачиванию. Далее очевидно, что воды, например дождевые, не обладая вначале никакой кислотностью, постепенно по мере просачивания вниз становятся все более и более кислотными и наконец, достигнув известного максимума, будут эту кислотность постепенно терять, превращаясь опять в нейтральные или даже слабощелочные воды где-то в пределах зоны истечения. Таким образом как будто бы доставляется вполне резонное объяснение существования в центральных горизонтах зоны окисления такой области, в которой просачивающиеся воды будут обладать более высокой кислотностью чем воды верхних горизонтов, а следовательно получает объяснение и законность существования подзоны выщелачивания. Но дело в том, что если рассматривать развитие зоны окисления с самого начального момента вхождения сульфидного материала в ее пределы, то нетрудно убедиться, что упомянутый максимум кислотности будет находиться вначале в самом поверхностном слое сульфидов и далее постепенно мигрирует вниз. Иначе говоря выщелачивание в общем случае про-

грессирует равномерно снизу вверх, а не скачкообразно. И лишь при известном, вообще редком, сочетании факторов, определяющих скорость и характер окисления, могут создаться условия для более интенсивного выщелачивания нижних горизонтов по сравнению с верхними. Мы остановимся ниже на анализе подобных условий, здесь же ограничимся лишь констатацией того факта, что в подавляющем большинстве зон окисления не приходится говорить о сколько-нибудь четко оформленной подзоне выщелачивания.

Небезынтересно наконец будет упомянуть о своеобразной «боковой» зональности, могущей возникнуть например при окислении крупных сложенных плотным рудным материалом штокообразных тел, залегающих среди карбонатных боковых пород. В этом случае окисление прогрессирует преимущественно от краев рудного тела во внутрь и может образоваться зональность не в вертикальном, а в горизонтальном направлении. Подобный случай описывается Г. Шнейдерхёном (*2*, 84—85) для месторождения Тзумеб (Ю.-З. Африка).

Резюмируем теперь все вышесказанное о «зональности» зоны окисления.

Как правило, в подавляющем большинстве зон окисления мы сможем четко отделить лишь верхний, самый приповерхностный слой зоны. Менее четко выделяется самый нижний горизонт, составляющий переход от зоны окисления к сульфидной (супергенной или гипогенной) зоне. В некоторых случаях этот горизонт намечен достаточно хорошо, будучи сложен богатыми окисленными рудами.

Еще реже в пределах зоны окисления развивается промежуточный горизонт резко выщелоченных руд.

И таким образом, как исключение из общего правила, при известной комбинации факторов, регулирующих ход поверхностных изменений сульфидного месторождения, мы можем встретить сложную и правильную вторичную зональность, которая в полном развитии представится в следующем виде:

поверхностный слой,
подзона окисленных руд,
» окисленных выщелоченных руд,
» богатых окисленных руд,
зона вторично обогащенных сульфидных руд,
» сульфидных гипогенных руд.

Зональность подобного рода изредка наблюдается в медных месторождениях и еще более редко в серебряных.

Часть вторая

ГЛАВНЕЙШИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В этой части работы излагается схема геохимии некоторых наиболее важных для нас элементов, входящих в состав сульфидных руд. Преимущественное внимание уделяется лишь вопросам, в той или иной мере связанным с практикой поисковика, разведчика и оценщика металлических сульфидных месторождений. Иначе говоря изложение особенностей геохимии отдельных элементов носит в значительной мере прикладной характер.

Порядок расположения материала таков.

Вначале описываются рудообразующие элементы, в последовательности: Fe и Mn, далее, группа главных цветных металлов — Cu, Pb, Zn, затем группа так называемых благородных металлов — Ag, Au, и наконец группы малых цветных и редких, в последовательности — As, Sb, Bi, V, Mo, W, Sn, Hg, Cd, Ni, Co.

В заключение дается, совершенно уже схематическая, характеристика поведения в зоне окисления Si, Al, Ca, Mg, Na и K, элементов, формирующих «нерудные», «жильные» минералы окисленных руд.

Указанный порядок последовательности описания отдельных элементов принят потому, что он позволяет с наибольшими удобством и экономией изложить основной материал по геохимии зоны окисления и освобождает от многих повторений.

В пределах затем описания каждого из рассматриваемых элементов материал располагается таким образом, чтобы дать достаточно ясное представление о том, как данный элемент в условиях зоны окисления может быть переведен в раствор, как он мигрирует здесь и как фиксируется, входя в состав тех или иных минералов окисленных руд. Растворение, перенос и отложение — вот в сущности схема характеристики отдельных элементов.

В связи с этим вначале приводится в очень кратком виде гипогенная минералогия данного элемента в сульфидных месторождениях. Далее излагаются процессы окисления и растворения главнейших гипогенных минералов, характер миграции возникших при этом растворов и процессы осаждения из них. Заканчивается описание систематической характеристикой супергенной минералогии рассматриваемого элемента в зоне окисления. В этой характеристике

дается более или менее исчерпывающий список соответственных минералов, и для наиболее важных из них приводятся некоторые данные преимущественно парагенетического и диагностического характера.

1. ЖЕЛЕЗО

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Гипогенная минералогия железа, как известно, чрезвычайно разнообразна. И можно было бы, даже ограничиваясь рамками специфически сульфидных месторождений, привести достаточно длинный список гипогенных минералов, содержащих железо.

Но если исключить все второстепенные минералы и оставить наиболее важные, то этот список представится в таком виде:

сульфиды: пирит, марказит, пирротин, арсенопирит, халькопирит, борнит;

окислы и ферриты: гематит, магнетит;

карбонаты: сидерит, анкерит;

силикаты: гранаты, пироксены, амфиболы, слюды.

Ниже мы и рассмотрим поведение только этих минералов в условиях зоны окисления сульфидного месторождения.

ХАРАКТЕР ПРОЦЕССОВ ИЗМЕНЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ГИПОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА

ПИРИТ

Многочисленнные эксперименты по вопросу о водяно-воздушном окислении пирита позволяют с достаточной уверенностью думать, что окисление идет по следующей схеме:

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4.$$

Образовавшийся закисный сульфат в растворах невысокой кислотности и при наличии свободного кислорода, а таковы обычные условия зоны окисления, оказывается неустойчивым и переходит в окисный сульфат:

$$12FeSO_4 + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe_2(SO_4)_3 + 4Fe(OH)_3$$

или

$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

В свою очередь окисный железный сульфат в нейтральных или слабо-кислых растворах также оказывается неустойчивым и гидролизируется, давая свободную серную кислоту и разнообразные основные сульфаты, в конечном итоге переходящие в гидроокись железа.

Опуская эти промежуточные стадии, гидролиз окисного сульфата можно представить в таком виде:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightleftarrows 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4.$$

Гидроокись железа, возникающая при этом, представляет гидрозоль, легко коагулирующийся разнообразными электролитами и т. п. Выпавший гель, дегидратизируясь в той или иной мере, дает начало разнообразным лимонитам, иначе говоря моногидрату (гетиту) с различным количеством адсорбированной воды. В некоторых же случаях дегидратизация доходит до гематитов, почти лишенных воды (гематиты и гидрогематиты железных шляп).

Очерченная выше эволюция продуктов окисления пирита до гидроокиси железа разумеется может проходить лишь в слабо-кислых или нейтральных растворах. В случае же достаточной кислотности последних, железо останется преимущественно в растворе или частично высадится в виде тех или иных основных сульфатов.

Чтобы яснее представить себе соотношения устойчивости гидроокиси железа и сульфатов в растворах различной кислотности, обратимся к тройной системе Fe_2O_3—SO_3—H_2O, изученной Э. Позняком и Х. Мервином (*29*). Эта система, которую мы можем представить и таким образом — $Fe_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 и $Fe(OH)_3$, весьма типична для зоны окисления специфически пиритных месторождений. Вряд ли при этом исключение из рассмотрения компонента FeO будет значительной ошибкой, так как в условиях богатого снабжения кислородом и при обычной не слишком высокой кислотности растворов зоны окисления бóльшая часть $FeSO_4$ перейдет в $Fe_2(SO_4)_3$.

Э. Позняк и Х. Мервин исследовали систему Fe_2O_3—SO_3—H_2O при температурах — 50°, 75°, 110°, 140° и 200°. К нашим условиям наиболее близка их 50°-ая изотерма, изображенная на рис. 6, и в этой изотерме наиболее интересна для нас область, близкая к вершине H_2O. Действительно, как мы уже видели выше, рядовые обычные концентрации растворов зоны окисления — это концентрации, измеряющиеся граммами и реже десятками граммов на литр. При таких концентрациях, как совершенно ясно из рис. 6, единственными устойчивыми соединениями оказываются лишь гетит и бэргстрэмит, сульфат, и по составу ($3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$) и по физическим особенностям чрезвычайно близкий к ярозиту ($3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot K_2O \cdot 6H_2O$). Все остальные разнообразные основные, нормальные и кислые сульфаты устойчивы лишь в гораздо более концентрированных и более кислых растворах.

Сульфаты эти несомненно могут возникать и возникают в начальные стадии окисления пирита, и в случае например аггрегированных пиритных руд или малой влажности данной зоны окисления [1] следует ожидать широкого их развития. Но столь же очевидно, что все эти сульфаты являются лишь временными минералами зоны окисления, и, по мере понижения кислотности растворов, постепенно будут все более и более сокращаться в количестве. Даже бэргстрэмит, который мы идентифицируем с ярозитом, оказывается неустойчивым в слабо-кислотных растворах и переходит в гетит (рис. 6).

Итак, не вызывает никаких сомнений, что какие бы сульфаты и в каком бы количестве не появлялись в процессе окисления пирита, все они по мере дальнейшей эволюции зоны окисления перейдут в

---

[1] А следовательно и бóльшей концентрированности растворов.

окислы или гидроокислы. Это так сказать генеральная линия изменения пирита — через сульфаты в окислы или гидроокислы. В ряде случаев она может усложняться возникновением целой серии и других соединений, таких, как сидерит, нонтронит, комплексные сульфаты и т. п., но все это является только деталями. К тому же соединения эти, за исключением быть может нонтронита, в конце концов перейдут в те же самые окислы и гидроокислы. Мы коснемся еще

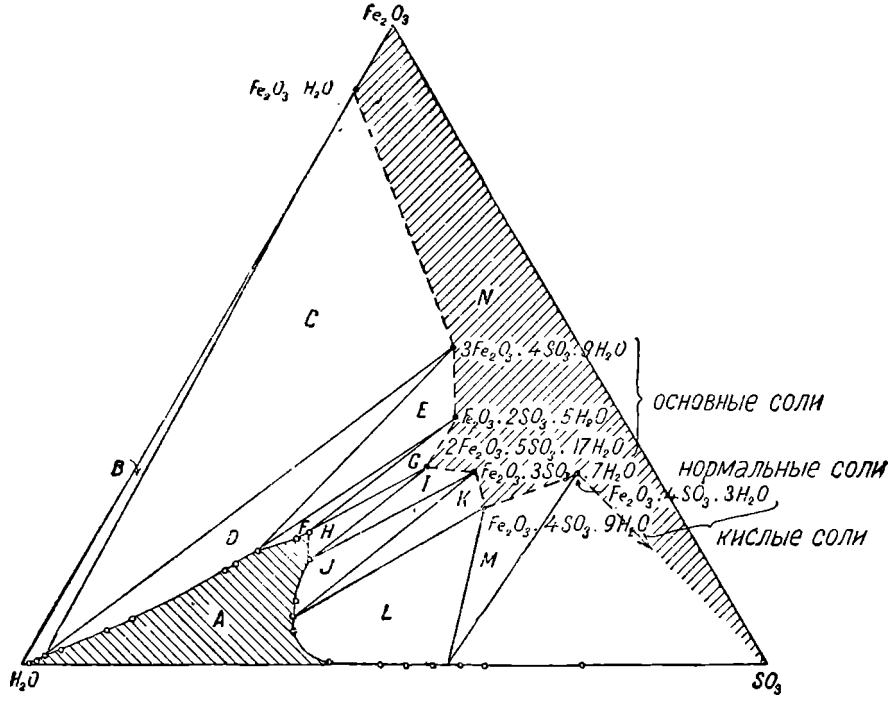


Рис. 6. 50°-ая изотерма системы Fe_2O_3 — SO_3 — H_2O. По Позняку и Мервину.

A — область жидких фаз; *N* — область твердых фаз; вся остальная площадь — область твердых и жидких фаз. Отдельные участки последней области могут быть охарактеризованы следующим образом. Система состава, отвечающего какой-нибудь точке внутри треугольников *C*, *E*, *G*, *I*, *K* и *M*, после установления равновесия даст смесь двух твердых фаз, имеющих состав, указываемый двумя верхними вершинами треугольника, и жидкость состава, указываемого третьей вершиной треугольника, лежащей на кривой насыщения (линии, ограничивающей поле жидких фаз *A*). Система состава, отвечающего какой-нибудь точке внутри треугольников *B*, *D*, *F*, *H*, *J* и *L*, после установления равновесия даст твердую фазу состава, указываемого верхней вершиной треугольника, и жидкость, состав которой указывается точкой пересечения кривой насыщения с прямой линией, проведенной через верхнюю вершину треугольника и точку полного состава системы.

впоследствии условий образования упомянутых соединений, здесь же, в дополнение к только что рассмотренному водяно-воздушному окислению пирита, остановимся на характере изменения его под влиянием других растворяющих и окисляющих факторов зоны окисления. Среди последних, как уже выяснялось выше, наибольшее значение после $H_2O + O_2$ имеют H_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ и $CuSO_4$.

Серная кислота в тех концентрациях, в каких она встречается в зоне окисления, согласно ряда экспериментов не оказывает сколько-

нибудь значительного действия на пирит, и мы можем оставить ее без рассмотрения.

Медный сульфат, в отсутствии кислорода, относительно легко взаимодействует с пиритом, давая ряд вторичных сульфидов меди и переводя железо в раствор в виде закисного сульфата по следующим например схемам:

$$5FeS_2 + 14CuSO_4 + 12H_2O = 7Cu_2S + 5FeSO_4 + 12H_2SO_4$$

$$4FeS_2 + 7CuSO_4 + 4H_2O = 7CuS + 4FeSO_4 + 4H_2SO_4.$$

Такого рода реакции получают широкое развитие лишь в зоне вторичного сульфидного обогащения, но нередко в ограниченном масштабе имеют место и в зоне окисления. В итоге мы встречаемся здесь с теми же H_2SO_4 и $FeSO_4$, что и при водяно-воздушном окислении пирита.

Что касается $Fe_2(SO_4)_3$, то, судя по экспериментальным данным, сульфат этот сравнительно сильно активен по отношению к пириту в обстановке зоны окисления. Их взаимодействие можно иллюстрировать такой реакцией:

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 = 3FeSO_4 + 2S.$$

В отсутствии свободного кислорода, или в условиях пониженного снабжения им, в некоторых участках зоны окисления этим путем могут образоваться значительные скопления самородной серы. Так например в Восточном Забайкальи зона окисления одного магнетито-пиритового месторождения даже эксплоатировалась на серу.[1]

Чаще однако сера «в момент выделения» окисляется до SO_3 или SO_2:

$$2S + 2H_2O + 3O_2 = 2H_2SO_4$$

$$2S + 2O_2 = 2SO_2,$$

и запах сернистого ангидрида обычно резко ощущается на выходах полуокисленных пиритовых руд.

В заключение мы можем сказать, что на различных стадиях окисления пирита тем или иным путем возникает довольно сложная серия разнообразных соединений, главнейшими из которых являются бесспорно H_2SO_4, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ и $Fe_2O_3 \cdot n\ H_2O$. Помимо них могут образовываться S, SO_2, основные, нормальные и кислые сульфаты железа, комплексные сульфаты железа (закисного и окисного) и других элементов и т. п.

Главные продукты окисления пирита, перечисленные выше, имеют громадное значение для развития зоны окисления, а равным образом и зоны вторичного сульфидного обогащения. Их роль трудно переоценить, и в дальнейшем мы неоднократно будем иметь с ними дело. Действительно и H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ оказывают сильнейшее растворяю-

---

[1] Так называемый «Серный рудник», доставивший в XVIII веке 7,6 тонн серы.

щее действие на большинство минералов, слагающих рудную массу и боковые породы. Окисный сульфат к тому же, являясь энергичным окислителем, часто переносит кислород в такие горизонты месторождения, куда свободный атмосферный кислород обычно не проникает. Совершенно противоположными свойствами обладает закисный сульфат $FeSO_4$, оказывающий резко восстановительное действие на целый ряд соединений зоны окисления.

Не надо забывать при этом, что количество свободной серной кислоты, образующейся в результате окисления пирита, гораздо более значительно нежели при окислении других сульфидов. Ведь в случае полного завершения изменения пирита до окислов или гидроокислов железа одна молекула FeS_2 дает две молекулы H_2SO_4, в то время, как например халькопирит в таких же условиях дает лишь одну молекулу. Некоторые сульфиды затем при окислении могут вообще не дать свободной серной кислоты, связывая серу в устойчивые, хорошо растворимые сульфаты. К таким сульфидам например относятся ZnS, CuS, Cu_2S и т. п.

Все это делает понятным столь различный ход развития зоны окисления и зоны вторичного сульфидного обогащения в бедных и богатых пиритом месторождениях.

МАРКАЗИТ

Характер изменений в зоне окисления и продукты, при этом возникающие, ничем принципиально не отличаются от соответственных для пирита. Можно отметить только, что, судя по некоторым наблюдениям, марказит при прочих равных условиях окисляется быстрее нежели пирит.

ПИРРОТИН

Выше мы отмечали уже, что пирротин наиболее легко разлагаемый сульфид. Действительно во всех рассмотренных сериях экспериментов он почти неизменно оказывался на первом месте по легкости разложения теми или иными реагентами. Полностью отвечает это и полевым наблюдениям. Так очень часто в окисленных рудах, заключающих еще сравнительно обильные остаточные сульфиды, не видно ни одного зерна пирротина, в то время как в гипогенных рудах он может быть относительно обильным. Известны случаи, когда пирротин, только день или два пролежавший в отвалах, показывал признаки значительных изменений. «Вообще между обычными сульфидами пирротин занимает положение уника; он понижает кислотность, восстанавливает $Fe_2(SO_4)_3$ и выделяет H_2S гораздо более интенсивно нежели какой-либо из других обычных сульфидов» (В. Эммонс, *1*, 161).

Как следствие, руды, несущие изобильный пирротин, гораздо более универсально обычно окислены чем руды, несущие пирит, халькопирит и т. п. С этой легкой разлагаемостью пирротина необходимо всегда считаться при анализе выходов и рассмотрении остаточных сульфидов.

Окисление его мы можем представить в таком виде:

$$FeS + 2O_2 = FeSO_4$$

плюс небольшое количество свободной серной кислоты, за счет окисления излишка серы (как известно, наиболее часто состав пирротина отвечает формуле Fe_7S_8). Закисный сульфат ($FeSO_4$) в дальнейшем претерпевает изменение до $Fe_2(SO_4)_3$, и последний, гидролизируясь, дает гидроокись железа и серную кислоту. И в общем следовательно окисление пирротина доставляет те же самые продукты, что и окисление пирита, только свободной серной кислоты образуется гораздо меньше.

Легко разлагается пирротин и серной кислотой и окисным железным сульфатом:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$$

$$FeS + Fe_2(SO_4)_3 = 3FeSO_4 + S^1.$$

И здесь мы получаем то же самое, что и выше. Но помимо описанного характера окисления пирротина, весьма часто и в большом масштабе изменение его в зоне окисления идет несколько другим путем. Так чрезвычайно широким развитием пользуется здесь замещение пирротина тем или иным дисульфидом железа (мельниковитом, марказитом, реже пиритом). Это замещение наиболее интенсивно проявляется в нижних горизонтах зоны окисления, встречаясь в то же время и в верхних. Сущность процесса ясна из экспериментов Э. Эллина, получавшего пирит и марказит при действии H_2S на $Fe_2(SO_4)_3$. По Эллину (*30*), в этом случае имеют место следующие реакции:

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = H_2SO_4 + 2FeSO_4 + S$$

$$FeSO_4 + H_2S + S = H_2SO_4 + FeS_2.$$

Или, объединяя обе вышенаписанные реакции:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2S = 2H_2SO_4 + FeS_2 + FeSO_4.$$

Эллин получал этим путем черный кристаллический осадок FeS_2 даже при обыкновенных температурах, хотя и очень медленно. При более же высоких температурах процесс проходил относительно быстро и образовывались кристаллы, достаточно крупные для измерений. Было обнаружено, что осадок в значительной своей части представляет марказит.

Таким образом из этих экспериментов становится совершенно очевидным, что в случае наличия в зоне окисления достаточного количества H_2S и железных сульфатов можно ожидать широкого развития вторичных дисульфидов железа и прежде всего конечно

[1] Сера, как и в аналогичном случае с пиритом, окисляется до SO_3 или SO_2.

марказита, так как он предпочтительно перед пиритом высаживается из кислых растворов. Но такие условия мы как раз имеем при окислении пирротина, всегда доставляющего обильные сероводород и железные сульфаты. И действительно, трудно встретить в зоне окисления пирротин, в той или иной мере не замещенный дисульфидом железа (чаще всего марказитом). Иногда же замещение это носит настолько региональный характер, что о присутствии пирротина в рудах узнают лишь спустившись выработками в достаточно глубокие горизонты.

Так в Ллаллагуа (Боливия), по Альфельду (*31*), универсальное замещение пирротина марказитом и пиритом прослеживается до

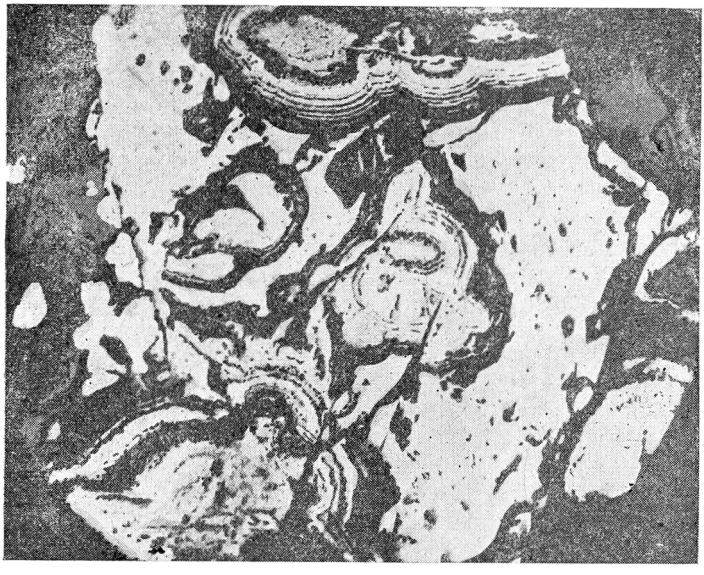


Рис. 7. Супергенный марказит колломорфной текстуры, развивающийся в пирротине. × 45. Хибины. Фото Л. В. Радугиной.

400 *м*, а в некоторых участках и до 600 *м*. В Дактуан (Тенесси) Джильберт (*32*) указывает почти региональное замещение пирротина марказитом, на горизонте, расположенном непосредственно под хорошо выраженной железной шляпой.

В Сухаревском полиметаллическом месторождении в Восточном Забайкалье автор (*24*, 375) настоящей работы, наблюдая региональное развитие кристаллического марказита в полуокисленных рудах и нормальные его соотношения с несомненно гипогенными минералами, пришел к заключению, что и марказит — гипогенное образование [1]. Впоследствии же, после того, как были получены руды из участков ниже зоны окисления, обнаружилось, что весь марказит является вторичным по пирротину.

[1] Тем более, что в Восточном Забайкалье несомненный гипогенный марказит не редкость.

Столь же региональное замещение пирротина супергенным дисульфидом железа (преимущественно марказитом) отмечается Г. Л. Вазбуцким (*33*) для Хапчерангинского месторождения и Уэстон Дэнном для Маунт Бишоф (*34*). Спорадическое же развитие среди пирротина супергенных дисульфидов железа, как уже упоминалось, является можно сказать общим правилом.

В связи со всем этим некоторые даже полагают, что распространенность пирротина гораздо бóльшая нежели обычно думают и что многие месторождения, в верхних частях несущие FeS_2 (пирит или марказит), на глубине, где они являются неизмененными, содержат и пирротин.

Не следует забывать только, что дисульфидизация пирротина может явиться и результатом чисто гипогенных причин[1].

Но как бы там ни было, факт широкого замещения пирротина марказитом и т. п. в зоне окисления бесспорен. И следовательно в общем случае окисление пирротина идет таким образом, что часть пирротина непосредственно окисляется до сульфата, другая же предварительно проходит «дисульфидную стадию».

Формы развития супергенного дисульфида по пирротину чрезвычайно характерны (рис. 7) и в большинстве случаев не доставляют затруднений для диагностирования.

АРСЕНОПИРИТ

Экспериментальных исследований по вопросу об окислении арсенопирита нет. Изучение же окисленных и полуокисленных арсенопиритов приводит к заключению, что процесс его изменения в зоне окисления идет таким путем:

$$2FeAsS + 6H_2O + 7O_2 = 2[FeAsO_4 \cdot 2H_2O] + 2H_2SO_4,$$

иначе говоря арсенопирит замещается скородитом. Последний, хотя и достаточно устойчив, все же в конце концов гидролизируется, давая гидроокись железа и ортомышьяковую кислоту·

$$FeAsO_4 + 3H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + H_3AsO_4.$$

ХАЛЬКОПИРИТ И БОРНИТ

Эти минералы подробно рассматриваются ниже (см. медь), здесь же достаточно будет заметить, что в результате окисления образуются несомненно $CuSO_4$ и $FeSO_4$. Дальнейшая судьба $FeSO_4$ аналогична уже вышеизложенному. Следует отметить только, что по некоторым данным присутствие $CuSO_4$ облегчает переход $FeSO_4$ в $Fe_2(SO_4)_3$.

[1] В частности в вышеупомянутом случае Ллаллагуа есть много оснований думать, что дисульфидизация пирротина связана с гипогенным процессом.

ГЕМАТИТ

Как правило, чрезвычайно устойчив, но в некоторых условиях «лимонитизируется»[1] в той или иной мере. Последнее особенно часто происходит при наличии обильного окисляющегося пирита.

МАГНЕТИТ

Так же, как и гематит, чрезвычайно устойчив, хотя и имеет в составе закисное железо. Обычный и наиболее распространенный минерал шлихов, что свидетельствует о крайней и физической и химической устойчивости.

Весьма нередко крупные аггрегации более или менее сплошного магнетита принимают значительное участие в образовании форм рельефа, обусловливая выхода магнетита на вершинах сопок, на гребнях водоразделов и т. п. В свою очередь это часто ведет малоопытных поисковиков и разведчиков к переоценке площадного распространения магнетитовых руд.

Эта же физическая и химическая устойчивость магнетита определяет повышение качества соответственных руд на выходах за счет выщелачивания менее устойчивых компонентов. Нередко однако наблюдается, и местами в широком масштабе, магхемитизация магнетита, замещение его магхемитом[2], и мартитизация — замещение гематитом. Лимонитизация чистого магнетита, как правило, проявляется в крайне небольшом масштабе. Иное происходит в специфически сульфидной обстановке и особенно при наличии пирита. В этом случае лимонитизация магнетита под действием H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ идет гораздо более энергично. Магнетит при действии на него H_2SO_4 легко даст начало тем или иным основным сульфатам железа, в частности нередко широко развивается копиапит ($2Fe_2O_3 \cdot 5SO_3 \cdot 17H_2O$). Сульфаты эти затем относительно быстро переходят в лимонит. Последний, вместе с лимонитом, образовавшимся за счет изменения пирита и других железосодержащих сульфидов, может давать иногда и значительные скопления на выходах магнетитовых руд, загрязненных сульфидами.

Здесь же конечно развиваются кроме того и лимониты, возникшие за счет разрушения некоторых силикатов, таких например, как гранат и т. п.

КАРБОНАТЫ

Все карбонатные минералы, заключающие железо, при наличии свободного кислорода совершенно неустойчивы и принадлежат к категории наиболее легко окисляющихся минералов. Продукт их

---

[1] Здесь и далее, из чисто технических удобств лимонитом мы будем называть супергенные окислы и гидроокислы железа как гидрогематитового типа — $Fe_2O_3 \cdot (0-1)\ H_2O$, так и собственно лимонитового—$Fe_2O_3 \cdot H_2O \cdot (0-2)H_2O$. В подавляющем большинстве случаев это будут именно собственно лимониты. Ниже приводятся некоторые данные об условиях преимущественного развития той или иной разности.

[2] Кубическая, магнитная Fe_2O_3, с решеткой, идентичной магнетитовой.

окисления в обычных водяно-воздушных условиях неизменно лимонит того или иного типа. Так например окисление сидерита мы можем представить идущим по следующей реакции:

$$4FeCO_3 + 6H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3 + 4CO_2$$[1].

Аналогичное наблюдается и для других железосодержащих карбонатов. Общеизвестно, что сидеритовые, анкеритовые и т. п. руды в зоне окисления дают настоящие «железные шляпы», с трудом отличаемые иногда от шляп, происшедших из сульфидного материала (Бакальское месторождение и другие). Что же касается специфически сульфидной обстановки, то изменение железосодержащих карбонатов идет здесь еще более энергично, так как и H_2SO_4, и $Fe_2(SO_4)_3$, и другие сульфаты легко переводят железо этих карбонатов в $FeSO_4$, претерпевающего в дальнейшем обычные трансформации до лимонита.

СИЛИКАТЫ

Силикаты, заключающие преимущественно закисное железо, в зоне выветривания разлагаются на ряд более простых соединений с освобождением железа, преимущественно в форме того или иного лимонита. В зоне окисления сульфидного месторождения разложение это, в связи с присутствием здесь таких соединений, как H_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ и т. п., происходит еще быстрее, причем несомненно железо силикатов в значительной своей части проходит сульфатную стадию.

МИГРАЦИЯ И ОСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

Схема трансформаций соединений железа в зоне окисления сульфидного месторождения, как совершенно очевидно из всего вышеизложенного материала, может быть представлена в таком виде: железосодержащий сульфид (или другой минерал) $\rightarrow FeSO_4 \rightarrow$ $\rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow$ лимонит. И $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$ — соединения, легко растворимые в водах, омывающих зону окисления, и следовательно вопрос о миграции железа в основном сводится к выяснению условий, при которых железо остается в сульфатной форме. Вопрос же о миграции в виде гидрозоля — $Fe(OH)_3$ или в какой-нибудь другой форме для зоны окисления имеет второстепенное значение. Рассмотрим поэтому условия устойчивости сульфатов железа в обстановке зоны окисления.

Закисный сульфат переходит в окисный при наличии свободного кислорода или при наличии тех или иных окислителей (например псиломелана, пиролюзита и т. п.) и притом в растворах нейтральных или слабо-кислых. Насколько H_2SO_4 препятствует окислению $FeSO_4$, можно видеть из следующих экспериментов, произведенных

[1] Вероятно, что процесс окисления сидерита идет сложнее — с образованием сперва растворимого бикарбоната и последующим его окислением:

$$FeCO_3 + H_2O + CO_2 = Fe(HCO_3)_2$$

$$4Fe(HCO_3)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3 + 8CO_2.$$

Мак Бэйном и Морзом[1]: оба они в течение нескольких дней пропускали воздух через подкисленный H_2SO_4 раствор $FeSO_4$ при комнатной температуре, и в результате лишь ничтожная часть $FeSO_4$ перешла в $Fe_2(SO_4)_3$.

Равным образом серная кислота препятствует также и гидролизу $Fe_2(SO_4)_3$, как совершенно ясно видно из реакции:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightleftarrows 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4.$$

Не нуждается поэтому в дальнейших пояснениях само собою очевидное положение, что чем выше кислотность, тем более благоприятные условия осуществляются для миграции железа.

Повышенную же кислотность мы, как правило, будем иметь при окислении богатых пиритом руд и притом находящихся в инертной или по крайней мере в полуактивной обстановке. В активной среде, как например в случае карбонатных боковых пород или карбонатной жильной массы, вряд ли придется говорить о сколько-нибудь серьезной миграции железа.

Далее очевидно, что при прочих равных условиях, в менее влажных зонах окисления (например в месторождениях, находящихся в областях с сухим климатом) миграция железа будет происходить более интенсивно нежели в зонах окисления более влажных, так как в первом случае растворы сильнее концентрированы, сильнее их кислотность.

Таким образом благоприятствующими миграции железа условиями являются следующие: специфическая пиритность руд, химическая инертность боковых пород и жильной массы, сухость климата и разумеется благоприятные условия для циркуляции вод. При наличии подобных особенностей может осуществиться почти полный вынос железа из зоны окисления, и такие случаи, вообще говоря, хотя и редки, но не неизвестны.

В подавляющем же большинстве случаев, принимая во внимание, что кислотность вод зоны окисления, как правило, невысока и что слишком много потребителей кислоты находится и в рудной массе и в боковых породах, преобладающая часть железа садится в зоне окисления в виде тех или иных соединений и преимущественно и окончательно в виде лимонита.

Образуются столь хорошо известные и столь широко распространенные специфически лимонитовые зоны окисления — железные шляпы, как их часто называют. При этом надо иметь в виду, что лимониты являются так сказать великолепными «красителями» и придают типичную окраску рудам зоны окисления, даже в случае относительно небогатого содержания ими лимонита.

Соединения, в виде которых железо фиксируется в зоне окисления, различны на различных стадиях ее развития, но совершенно ясно, что среди них постепенно все более и более увеличивается роль лимонита, и в более поздние стадии развития он замещает все остальные формы фиксации железа. Последние мы можем таким образом рассматривать как промежуточные, малоустойчивые формы. Среди них

[1] Приводятся А. Локком (*3*, 38—40).

наиболее широким развитием пользуются конечно сульфаты, особенно обильно возникающие в начальные стадии окисления, когда кислотность еще достаточно высока.

Прекрасная растворимость большинства сульфатов железа, узкие пределы устойчивости в отношении степени кислотности, все это обусловливает чрезвычайную краткость существования многих из них в пределах зоны окисления. Это в буквальном смысле слова «временные гости» окисляющегося сульфидного месторождения. Исключение составляют минералы группы ярозита и прежде всего сам ярозит — $3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot (K, Na)_2O \cdot 6H_2O$. Минерал этот плохо растворим в воде и устойчив в сравнительно очень слабо-кислых растворах (см. рис. 6). Образуется он в результате многообразных реакций H_2SO_4 и железных сульфатов с различнейшими минералами зоны окисления, и в частности весьма нередко возникает путем осаждения из соответственных растворов.

По своему количественному развитию он занимает второе место (после лимонита) среди минералов железа в окисленных рудах, и очень редко можно встретить железную шляпу, в которой отсутствовал бы ярозит. Известны даже случаи достаточно хорошо проработанных зон окисления с резко преобладающим ярозитом. Возникая на самых ранних стадиях развития зоны окисления, он «доживает» часто до самых поздних, в конце концов переходя в лимонит, так как в нейтральных или крайне слабо-кислотных водах он все же неустойчив (см. рис. 6).

Помимо лимонитовой и резко в общем подчиненной сульфатной (специфически ярозитовой) форм осаждения железа, некоторое значение имеют и другие формы.

Из них заслуживают упоминания фиксации железа в пределах зоны окисления в виде фосфатов, арсениатов и силикатов. Сколько-нибудь широкое развитие минералы эти получают лишь в специфических случаях. Так например при изобилии мышьяка в гипогенных рудах уместно ждать и относительно большого распространения арсениатов железа. Гранатовая жильная масса, обусловливающая богатство вод зоны окисления кремнеземом, может вызвать соответственно и значительное образование например нонтронита и т. п.

Опуская теперь другие, совсем уже третьестепенные формы фиксации железа, в том числе и сульфидную [1], упомянем здесь лишь о крайне частом, но имеющем обычно ничтожное количественное развитие, осаждении железа в виде карбоната, преимущественно в виде сидерита. Последний легко образуется из $FeSO_4$ при условии отсутствия свободного кислорода или других окислителей и H_2SO_4. А так как в зоне окисления, в различное время и в различных пунктах, могут осуществляться подобные условия, то понятно, что сидерит нередко образуется в окисленных рудах. Само собою очевидно затем, что главная и преимущественная область его развития лежит все же за пределами зоны окисления, на горизонтах ниже уровня грунтовых вод. Здесь при наличии карбонатной обстановки и при обычном обилии в циркулирующих водах $FeSO_4$ создаются чрезвычайно благо-

[1] Осаждение вторичных дисульфидов железа действием H_2S на сульфаты рассматривалось выше.

приятные условия для образования значительных масс супергенного сидерита. И действительно например в Бисби (Аризона) окисляющиеся аггрегированные халькопирито-пиритовые руды, залегающие в известняках, дают начало образованию больших залежей супергенного сидерита. Последние здесь являются даже хорошим поисковым признаком.

Все вышеприведенные данные по вопросу о формах фиксации железа могут быть сведены в следующую схему, иллюстрирующую временную последовательность развития отдельных минералов и минеральных групп.

Начальные стадии развития зоны окисления	Сульфиды и другие гипогенные минералы железа ↓ Сульфаты, лимонит
Срединные стадии	↓ Сульфаты, лимонит, фосфаты, арсениаты, карбонаты, силикаты и т. п.
Конечные стадии	↓ Лимонит и небольшие количества силикатов, сульфатов (ярозита) и некоторых других минералов ↓ Лимонит

Эта схема конечно отображает только основную тенденцию и в ней опущены все многочисленные усложнения и уклонения. Арсениаты например могут образовываться и непосредственно из сульфидов, лимонит, омываясь кислотными водами, может вновь дать начало сульфатам и т. д. Останавливаться на всех этих уклонениях здесь нет необходимости, и к тому же многие из них разбираются ниже в супергенной минералогии железа.

В заключение же, в дополнение к общим положениям об условиях миграции и осаждения железа, рассмотрим случай выщелачивания последнего лишь из определенных горизонтов зоны окисления, что обусловливает возникновение более или менее хорошо выраженной подзоны выщелачивания.

В частности, в Уральских колчеданных месторождениях мы как раз встречаемся с подобным случаем. Здесь (рис. 8) очень часто под типичной железной шляпой, сложенной лимонитом, идут совершенно свободные и от лимонита и от сульфидов рыхлые кварцево-баритовые пески, сменяющиеся затем сульфидными рудами (вначале так называемой «сыпучкой» и далее плотными сульфидами). Кварцево-баритовые пески, занимающие вообще различное положение относительно современного уровня грунтовых вод и чаще находящиеся в значительной своей части под ним, представляют не что иное, как резко выщелоченную руду, в которой остались лишь стойкие «жильные» минералы — барит и кварц [1].

Нокс (*36*) объясняет этот случай следующим образом.

В длинной истории развития зоны окисления рассматриваемых

[1] В связи с этим мощность залежи в участках, сложенных кварцево-баритовыми песками, гораздо меньшая по сравнению с нормальной. Часто это обусловливает даже резкую осадку висячего бока.

месторождений, начальные периоды характеризовались влажным климатом, что вызывало сильное разбавление растворов, циркулировавших в зоне окисления, а следовательно и облегчало переход $FeSO_4$ в $Fe_2(SO_4)_3$, гидролиз последнего и соответственное осаждение железа в виде лимонита. И именно в эти-то периоды и сформирована была сложенная лимонитом зона окисления. В дальнейшем влажный климат сменился сухим, в связи с чем стал опускаться уровень грунтовых вод, и в сферу окисляющего действия поверхностных вод вошли новые порции сульфидного материала. Окисление последнего шло уже в иных условиях — растворы, благодаря сухости климата, обладали значительной кислотностью, гидролиз не мог происходить, и железо выносилось в бока за пределы месторождения. Таким образом и возникли кварцево - баритовые участки, подстилающие лимонитовые. В еще более поздние периоды (уже так сказать современные) климат вновь изменился в сторону более влажного, уровень грунтовых вод поднялся различно в различных пунктах области, и теперь верхняя граница кварцево-баритовых песков, в зависимости от степени сопутствовавшей всем описанным периодам эрозии, занимает безразличное положение по отношению к современному уровню грунтовых вод, находясь и под ним, и над ним, и иногда даже непосредственно выходит на поверхность [1].

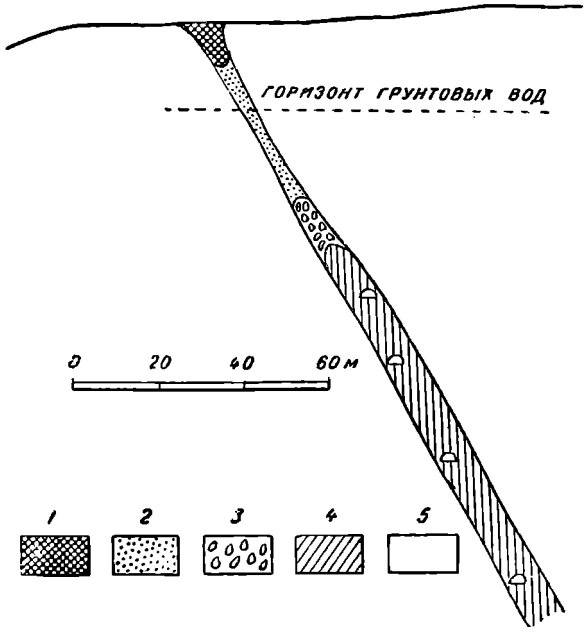


Рис. 8. Вертикальный поперечный разрез Конюховской линзы Кыштымского месторождения. По А. Стикнею (*35*).

1 — лимонит; *2* — кварцево-баритовые пески; *3* — рыхлые сульфидные руды («сыпучка»); *4* — плотные сульфидные руды; *5* — хлоритовые сланцы.

Объяснения Нокса кажутся достаточно убедительными, но к сожалению они не аргументированы палеофизиографически.

Уместно будет поэтому привести здесь и следующее общего типа рассуждение.

[1] А. Локк (*3*, 52—54) дает иное объяснение уральскому случаю, связывая выщелачивание с особыми условиями окисления под уровнем грунтовых вод при условии долгой стабильности последнего. Его объяснения, не приводимые здесь за недостатком места, мало доказательны, и кроме того им не вполне точно указывается положение верхней границы кварцево-баритовой подзоны относительно уровня грунтовых вод.

Миграция железа тем более облегчается, чем долее оно будет заключаться в форме $FeSO_4$. Скорость же окисления $FeSO_4$ в $Fe_2(SO_4)_3$ зависит от целого ряда факторов — количества свободного кислорода, концентрации $FeSO_4$, H_2SO_4, $CuSO_4$ и т. п. Наибольшее значение в нашем случае имеют — количество свободного кислорода и концентрации $FeSO_4$ и H_2SO_4. И вполне вероятно, что в некоторые периоды развития зоны окисления соотношения отдельных факторов могут быть таковы, что в верхних горизонтах, обильно снабжаемых кислородом, $FeSO_4$ перейдет в $Fe_2(SO_4)_3$ и далее в $Fe(OH)_3$, а в нижних, при ограниченном доступе кислорода, железо, даже при более низких концентрациях $FeSO_4$ и H_2SO_4, будет выноситься в бока. Иначе говоря, в противоположность объяснению Нокса, мыслимо такое положение, когда одновременно в верхних горизонтах происходит фиксация железа, а в нижних оно выщелачивается.

МИНЕРАЛОГИЯ ЖЕЛЕЗА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ [1]

Материал предыдущих глав со всей очевидностью показывает, что преобладающими минералами железа в окисленных рудах являются гидроокислы и окислы. Следующее место несомненно занимают сульфаты, как правило, резко подчиненные в своем количественном развитии гидроокислам и окислам, но в некоторых случаях, и особенно в начальные стадии развития зоны окисления могущие давать крупные скопления. И совсем уже третьестепенное значение имеют разнообразные силикаты, арсениаты, фосфаты и отчасти карбонаты и сульфиды, лишь в редких, специальных случаях получающие большое распространение. Резкое преобладание гидроокислов и окислов в окисленных рудах налагает на минералогию железа последних отпечаток некоторой монотонности.

Действительно лимонит и в меньшей мере ярозит, вот в сущности главные и часто почти единственные минералы железа в сколько-нибудь проработанной зоне окисления. И хотя общее число минералов, известных для железа в окисленных рудах, достаточно велико и грубо определяется цифрой свыше 100 минералов, но подавляющее большинство из них принадлежит или к категории очень редких, или характерно лишь для самых ранних стадий развития зоны окисления.

После этих общих замечаний перейдем теперь к систематическому обзору минералогии железа в окисленных рудах [2].

---

[1] Остаточные гипогенные минералы, содержащие железо, очень часто в тех или иных количествах присутствующие в окисленных рудах, здесь не рассматриваются.

[2] В этом обзоре, равно как и в обзорах минералогии других элементов, за немногими исключениями упоминаются лишь те минералы, которые бесспорно констатированы были в зоне окисления сульфидных месторождений. Приводимые списки затем претендуют в известной мере на исчерпывающую полноту минералогии соответственных элементов в условиях зоны окисления. В них жирным шрифтом напечатаны названия минералов, наиболее важных, наиболее распространенных; обычным шрифтом обозначены минералы средней и относительно малой распространенности и наконец мелким—редкие и очень редкие минералы.

СУЛЬФИДЫ

Пирит . . . . . FeS_2
Марказит . . . . . FeS_2
Мельниковит . . . . . FeS_2 (коллоидный дисульфид)
Борнит . . . . . $Fe_2S_3 \cdot (3-5)\,Cu_2S$
Халькопирит . . . . . $Fe_2S_3 \cdot Cu_2S$

Супергенные дисульфиды железа развиваются в сколько-нибудь значительных количествах лишь в нижних горизонтах зоны окисления и при условии наличия обильного пирротина. Их образование в основном связано с действием H_2S на сульфаты железа. Борнит же и халькопирит в ничтожных количествах возникают иногда при взаимодействии $CuSO_4$, в условиях отсутствия свободного кислорода и сильных окислителей, с теми или иными железосодержащими сульфидами.

ОКИСЛЫ И ГИДРООКИСЛЫ

Гематит . . . . . Fe_2O_3
Магхемит . . . . . Fe_2O_3
Гидрогематит . . . . . $Fe_2O_3 \cdot (0-1)H_2O$
Гетит . . . . . $Fe_2O_3 \cdot H_2O$
Лимонит . . . . . $Fe_2O_3 \cdot H_2O \cdot (0-2)H_2O$

И сюда же надо отнести разнообразные железистые опалы, алюмолимониты, манганолимониты и т. п. [1]

Эта группа, как неоднократно указывалось, является самой важной группой в минералогии железа окисленных руд. Больше того, в сколько-нибудь хорошо проработанной зоне окисления минералы-группы составляют вообще главную массу рудного материала, обусловливая даже специальное название этой части месторождения — железная шляпа. Понятно поэтому, почему современное учение о выходах сульфидных месторождений придает такое большое значение исследованию разнообразных особенностей специфически железистых продуктов зоны окисления. Ниже мы рассмотрим некоторые результаты соответственных исследований, ценные для интерпретации выходов, здесь же остановимся лишь на отдельных узко минералогических особенностях окислов и гидроокислов железа.

Общеизвестно, что до опубликования в 1919 году классической работы Э. Позняка и Х. Мервина *(37)* среди гидроокислов железа выделялась довольно обширная серия минералов, и именно следующая:

гидрогематит, турьит . . . . . $Fe_2O_3 \cdot {}^1/_2H_2O$
гетит, лепидокрокит, рубиновая слюдка, бархатная обманка, игольчатая железная руда . . . . . $Fe_2O_3 \cdot H_2O$

---

[1] Сюда же принадлежит стейнерит — $(Co, Fe, Al)_2O_3 \cdot H_2O$, констатированный в железной шляпе одного из месторождений в Катанго (Бельгийское Конго).

сложный, полиминеральный состав того или иного кажущегося однородным аггрегата.

Весьма важен, но к сожалению совершенно еще не разрешен вопрос об условиях, благоприятствующих преимущественному развитию гидрогематитовых (гематитовых) или лимонитовых (гетитовых) разностей. Последние наиболее часты в окисленных рудах, но в то же время нередки случаи преобладающего развития гидрогематитовых разностей. Так в железных шляпах уральских колчеданных залежей гидрогематиты пользуются весьма широким распространением, а в Моренси (Аризона) по Тюнеллю (*3*, 106) гидрогематит составляет около 75% всего количества железосодержащих минералов.

Исследования Позняка и Мервина *(29)* системы Fe_2O_3 — SO_3 — — H_2O показали правда, что гетит образовывался из разбавленных растворов (см. рис. 6) при температурах до 130°, далее до 150° устойчивой формой был гидрогематит и выше 150° — гематит, но результаты эти неприложимы к нашим условиям. Можно было бы думать затем, что сухость климата и более высокие годовые температуры благоприятствуют образованию маловодных разностей, и действительно это часто имеет место, но однако и исключений слишком много, чтобы вывести какое-нибудь правило. Чисто эмпирический же вывод, что гидрогематиты особенно распространены в шляпах, происшедших от окисления специфически пиритовых руд, мало подкреплен фактами и не находит достаточно удовлетворительного физико-химического объяснения [1].

КАРБОНАТЫ

Сидерит . . . . . $FeO \cdot CO_2$
Монгеймит . . . . . $(Zn, Fe)O \cdot CO_2$

Вполне вероятно затем, что в зоне окисления могут образовываться и другие железосодержащие карбонаты, типа например анкерита и т. п.

Как уже указывалось выше, условия зоны окисления совершенно неблагоприятны для образования карбонатов железа. Возникновение последних здесь, равным образом как и сульфидов, в своем роде представляет явление аномальное. Но в некоторых специальных случаях и особенно при наличии карбонатных боковых пород или специфически карбонатной жильной массы, в ряде участков зоны окисления и преимущественно в участках нижних горизонтов железосодержащие карбонаты могут получать широкое развитие.

Мы ознакомимся более подробно с этим процессом при описании цинка, здесь же ограничимся упоминанием об уже отмечавшемся интенсивном развитии супергенного сидерита в медном месторождении Бисби (Аризона). Насколько велик масштаб образования су-

[1] В дальнейшем изложении мы, принимая во внимание преимущественное развитие в зонах окисления лимонитовых разностей и невозможность во многих случаях отграничить лимонит от гидрогематита, будем, как уже указывалось выше, называть супергенные окислы и гидроокислы железа вообще лимонитами.

пергенного сидерита в этом месторождении показывает следующий факт, приводимый Тришка и др. *(38)* — «один неполностью разведанный участок, сложенный супергенным сидеритом и расположенный под большим халькозиновым рудным телом, имел площадь не менее 20 000 кв. футов и мощность до 50 футов». Интересно отметить кстати, что в данном месторождении настолько часто рудные тела сопровождались с лежачего бока скоплениями супергенного сидерита, что это даже служило поисковым признаком при подземных разведках.

В описанном случае правда бо́льшая часть сидерита отложена была ниже зоны окисления (путем взаимодействия железистых сульфатных растворов с известняком).

ТЕЛЛУРИТЫ

Эммонсит . . . . . водный теллурит окисного железа

Очень редкий минерал, встречающийся в окисленных рудах лишь при наличии в сульфидном материале теллуридов. В подобных условиях например обнаружен он в зоне окисления в Крипиль-Крик (Колорадо).

СУЛЬФАТЫ

Самая обширная группа железосодержащих минералов окисленных руд. Для большей простоты обзора мы разобьем ее на шесть подгрупп, из которых первые три будут включать сульфаты одного железа — закисные, закись-окисные и окисные, и остальные три — соответственные сульфаты, содержащие помимо железа и другие металлы. В пределах каждой подгруппы затем перечисление минералов идет в последовательности возрастающей основности и гидратированности сульфатов.

Закисные чисто железные сульфаты

Ферропаллидит . . . . . $FeO \cdot SO_3 \cdot H_2O$
Сидеротил . . . . . $FeO \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$
Мелантерит . . . . . $FeO \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$
Тауризит[1] . . . . . $FeO \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$

Закись-окисные чисто железные сульфаты

Рэмерит . . . . . $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 14H_2O$
Билинит . . . . . $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SO_4 \cdot 24H_2O$
Волтаит . . . . . $3FeO \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 6SO_3 \cdot 9H_2O$

Окисные чисто железные сульфаты

Лейкоглаусит . . . . . $Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 5H_2O$
Ромбоклаз . . . . . $Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$

---

[1] Ромбическая модификация $FeO \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$.

Лаузенит[1]	$Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 6H_2O$
Корнелит	$Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 7^1/_2H_2O$
Кокимбит	$Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 9H_2O$
Паракокимбит[2]	$Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 9H_2O$
Квенштетит	$Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 10H_2O$
Илеит	$Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 12H_2O$
Копиапит	$2Fe_2O_3 \cdot 5SO_3 \cdot 17H_2O$
Амарантит	$Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 7H_2O$
Кастанит	$Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 8H_2O$
Фиброферрит	$Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 10H_2O$
Раймондит[3]	$2Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 7H_2O$?
Карфосидерит[3]	$3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 1 \cdot H_2O$?
Утахит[3]	$Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 1^1/_3H_2O$?
Бэргстремит[4]	$Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 3H_2O$
Планоферрит[5]	$Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 15H_2O$
Глокерит[5]	$2Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 6H_2O$?
Гидроглокерит[5]	$2Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 8H_2O$?

Закисные сложные сульфаты

Илезит	$(Mn, Zn, Fe)O \cdot SO_3 \cdot 4H_2O$
Fe—Cu—халькантит	$(Fe, Cu)O \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$
Zn—Cu—халькантит	$(Zn, Cu, Fe)O \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$
Люцкит	$(Fe, Mn)O \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$
Соммэрит	$(Fe, Zn)O \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$
Пизанит[6]	$(Fe, Cu)O \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$
Zn—Cu—Мелантерит	$(Zn, Cu, Fe)O \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$
Бианкит	$FeO \cdot 2ZnO \cdot 3SO_3 \cdot 18H_2O$
Галотрихит	$FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 22H_2O$
Диетрихит	$(Zn, Fe, Mn)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 22H_2O$

Закись-окисные сложные сульфаты[7]

Кноксвиллит[8]	$2(Fe, Mg, Ni)O \cdot 7(Fe, Cr, Al)_2O_3 \cdot 16SO_3 \cdot 17H_2O$
Рединґтонит	$(Fe, Mg, Ni)O \cdot (Cr, Al, Fe)_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 21H_2O$

---

[1] Обнаружен после пожара в одном из пиритовых рудников в Аризоне. Ранее был получен Повняком и Мервином при исследовании системы Fe_2O_3—SO_3—H_2O (*29*).

[2] Разновидность кокимбита с двумя спайностями по $(10\bar{1}0)$ и $(0\bar{1}12)$.

[3] П. Грот (*39*) полагает, что утахит и раймондит идентичны с карфосидеритом. Позняк и Мервин (*29*) вообще сомневаются в существовании основных сульфатов подобного состава.

[4] Повняк и Мервин приписывают бэргстремиту состав $3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$ и предполагают, что анализированный природный бэргстремит был загрязнен.

[5] Позняк и Мервин оспаривают возможность существования основных сульфатов подобного типа. Глокерит же в частности ряд авторов рассматривает как гидроокись железа с адсорбированной H_2SO_4.

[6] Разновидность состава $FeSO_4 \cdot 7H_2O \cdot 2(CuSO_4 \cdot 7H_2O)$ называется сальвадоритом и по П. Гроту (*39*) возможно является двойной солью.

[7] Входящие в эту группу кноксвиллит, рединґтонит, плагиоцитрит и клинофэит встречены в условиях, несколько отличных от условий типичной зоны окисления сульфидного месторождения.

[8] Идентичен или крайне близок к нему так называемый склероспатит.

Плагиоцитрит . . . . . $2(K, Na)_2O \cdot 2(Fe, Mg, Ni, Co)O \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot 10SO_3 \cdot 18H_2O$
Клинофэит[1] . . . . . $4(K, Na)_2O \cdot (Fe, Mg, Ni, Co)O \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot 10SO_3 \cdot 18H_2O$
Лаудэрбэкит[2] . . . . . $2FeO \cdot 3(Fe, Al)_2O_3 \cdot 10SO_3 \cdot 35H_2O$
Гильдит . . . . . $3(Cu, Fe)O \cdot 2(Fe, Al)_2O_3 \cdot 7SO_3 \cdot 17H_2O$

Окисные сложные сульфаты

Краузит . . . . . $K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 2H_2O$
Ферринатрит . . . . . $3Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 6SO_3 \cdot 6H_2O$
Сидеронатрит . . . . . $2Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 7H_2O$
Амариллит . . . . . $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 12H_2O$
Кубеит (рубрит) . . . . . $MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 18H_2O$
Рэнсомит[2] . . . . . $CuO \cdot (Fe, Al)_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 7H_2O$
Ботриоген . . . . . $2MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 15H_2O$
Кветенит . . . . . $MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 13H_2O$
Идризит[3] . . . . . $MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 15H_2O$
Бутлерит[2] . . . . . $(Fe, Al)_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 5H_2O$
Метаволтин . . . . . $5K_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 12SO_3 \cdot 19H_2O$
Славикит . . . . . $(Na, K)_2O \cdot 5Fe_2O_3 \cdot 13SO_3 \cdot 66H_2O$
Биверит . . . . . $CuO \cdot PbO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 4H_2O$
Вегазит[4] . . . . . $PbO \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 4H_2O$?
Ципрусит[5] . . . . . $3(Fe, Al)_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$?
Ярозит[6] . . . . . $K_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$
Натроярозит . . . . . $Na_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$
Аргентоярозит . . . . . $Ag_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$
Плюмбоярозит . . . . . $PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$

Подавляющее большинство всех перечисленных выше сульфатов обладает прекрасной растворимостью в воде и очень малыми полями устойчивости (см. например рис. 6). В частности, как уже неоднократно указывалось, кислотность вод является первым и необходимым условием их возникновения и дальнейшего существования.

Все это делает понятным обычное отсутствие в пределах зоны окисления сколько-нибудь значительных скоплений сульфатных минералов железа. И лишь при наличии специфически пиритовых руд, большой сухости климата и, если можно так выразиться, «молодости» данной зоны окисления, следует ожидать широкого развития сульфатов.

Для иллюстрации можно привести месторождение Чиквикамата (Чили), где согласно М. Бэнди *(40)*, в условиях крайне сухого климата в зонах окисления сплошных пиритовых жил развивается обширная серия разнообразных сульфатов. Среди последних наибольшее значение имеют кастанит и амарантит, наряду с которыми встречаются копиапит, кокимбит, рэмерит, мелантерит, пизанит, квенштетит, фиброферрит и минерал, близкий к карфосидериту. Затем у нас, в Ачек-Ташском пиритовом месторождении (Средняя Азия) отмечается Н. К. Разумовским *(41)* широкое развитие в зоне окисле-

---

[1] К клинофэиту очень близок клинокрокит, отличающийся лишь отсутствием FeO.

[2] Обнаружен после пожара в одном пиритовом руднике в Аризоне.

[3] Вероятно идентичен с кветенитом.

[4] По П. Гроту (*39*) вегазит идентичен плюмбоярозиту.

[5] По П. Гроту (*39*) ципрусит идентичен с карфосидеритом.

[6] Обычно мы встречаем изоморфные смеси калиевого ярозита с натровым — $(K, Na)_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$.

ния таких минералов, как мелантерит, рэмерит, галотрихит и копиапит. Эти и целый ряд других примеров характеризуют в частности обычное сонахождение целой серии сульфатов железа, обстоятельство, понятное из смежности и в то же время узости полей устойчивости отдельных сульфатов [1].

Следует отметить еще, что столь распространенные «выцветы» на стенках выработок в специфически пиритовых месторождениях, выцветы на отвалах пиритсодержащих руд и т. п., все они в большинстве случаев представляют смеси тех или иных сульфатов железа [2].

Для нас из всей описываемой группы наиболее важным минералом является ярозит и на его характеристике уместно будет несколько задержаться.

По распространенности, в силу ряда причин, уже отмечавшихся выше, он занимает следующее место после лимонита и гидрогематита, и трудно встретить зону окисления, которая была бы полностью от него свободна. В некоторых же случаях, как например в Блявском месторождении (Ю. Урал) или в Бингхэм (Юта) ярозит оказывается даже одним из важнейших минералов зоны окисления. Чрезвычайно легко диагностируемый под микроскопом, в поле ярозит очень часто ускользает от внимания исследователя, так как и окраска его и формы проявления близки к соответственным свойствам лимонита. Кроме того, переходя в конце концов в лимонит, ярозит весьма нередко образует с ним тесные смеси, что еще более затрудняет диагностику[3]. В то же время факт констатации ярозита в данной зоне окисления и выяснение характера его количественного развития в ней, в ряде случаев является обстоятельством достаточно важным. Ведь очень часто, встретив тот или иной лимонитовый выход, полностью освобожденный от сульфидов и характерных, бросающихся в глаза минералов зоны окисления сульфидного материала, мы можем быть поставлены в затруднительное положение, так как лимонитовые выхода помимо сульфидов дают и чисто карбонатные и чисто силикатные минералы.

В этом случае обнаружение сколько-нибудь значительного развития ярозита совершенно однозначно решает вопрос в пользу специфически сульфидного исходного материала. Больше того, широкое развитие ярозита в рудах, слагающих выход, определенно, в подавляющем большинстве случаев, говорит за богатое содержание сульфидов железа в гипогенном материале [4]. В указанной связи

---

[1] Упомянутая особенность между прочим затрудняет часто точную идентификацию сульфатных минералов железа, встречающихся обычно в виде порошковатых, землистых масс, представляющих смеси нескольких сульфатов.

[2] Мервин и Позняк, исследовавшие например подобные выцветы в одном из рудников Бисби (Аризона), нашли в них рэмерит, волтаит, кокимбит, копиапит, халькантит (Локк *3*, 59—60).

[3] Б. Бэтлер (*42*) дает такое правило для отличения более или менее чистых ярозитов (и близких к нему других основных сульфатов — плюмбоярозита, биверита и т. п.) от лимонита. При растирании между пальцами ярозит дает ощущение жирного, салящего вещества, лимонит же — жесткое, песчанистое.

[4] Очевидно конечно, что обратного значения это положение не имеет, так как в конечных стадиях развития зона окисления даже сплошного пиритового месторождения может быть вовсе освобождена от ярозита.

мы можем рассматривать ярозит как «сульфидный индикатор» и как один из тех минералов, которые приносят большую помощь в работе по оценке выходов.

По составу ярозит наиболее часто относится к специфически калиевым разностям, но нередки и специфически натровые ярозиты и особенно изоморфные смеси, содержащие в достаточных количествах и натрий и калий. Небезынтересно отметить затем присутствие в некоторых ярозитах селена; так например алтайские ярозиты содержат по П. П. Пилипенко (*23*, 596—603) до 0,41 % SeO_3.

МОЛИБДАТЫ И ВОЛЬФРАМАТЫ

Молибдит	$Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7^1/_2H_2O$
Ферритунгстит	$Fe_2O_3 \cdot WO_3 \cdot 6H_2O$

Характерны лишь для месторождений, заключающих в рудах Mo и W, при описании которых и рассматриваются.

ФОСФАТЫ

Шафарцикит	$nFeO \cdot P_2O_5$
Вивианит	$3FeO \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$
Фосфофиллит	$3(Fe, Mn, Zn)O \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$
Керчинит	$(Fe, Mn, Mg)O \cdot Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 7H_2O$
Воксит	$FeO \cdot Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O$
Метавоксит	$FeO \cdot Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$
Паравоксит	$FeO \cdot Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$
Фосфосидерит	$Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3^1/_2H_2O$
Штренгит	$Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$
Бераунит	$3Fe_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 3H_2O$
Дюфренит	$2Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$
Людламит	$4Fe_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 9H_2O$
Какоксен	$2Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 9H_2O$
Халькосидерит	$3Fe_2O_3 \cdot CuO \cdot 2P_2O_5 \cdot 8H_2O$
Дельвоксит	$7Fe_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 2P_2O_5 \cdot 24H_2O$
Дестинэзит	$2Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 13H_2O$
Коркит	$3Fe_2O_3 \cdot 2PbO \cdot 2SO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O$

Все поименованные фосфаты не играют никакой серьезной роли в минералогии железа в зоне окисления. Повышенная фосфористость (обилие апатита) в боковых породах или в рудной массе в редких случаях может обусловить относительно значительное их развитие. В частности, в Боливийских оловянных месторождениях, в зоне окисления, по Альфельду *(43)*, очень часто встречается вивианит, никогда правда не давая значительных скоплений. Интересна затем по обилию фосфатов железная шляпа своеобразных марганцовых месторождений (несущих и разнообразные сульфиды) в восточной Богемии. По Ф. Славику *(44)* здесь обнаружены: дестинэзит [1], дельвоксит, фукерит [2], какоксен и вивианит.

---

[1] Из железных шляп было выбрано до 1000 *m* этого фосфата.

[2] Аморфный, состава — $6(Fe, Al)_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot 33H_2O$; быть может идентичен дельвокситу.

АРСЕНИАТЫ

Симплезит . . . . . $3FeO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Скородит[1] . . . . . $Fe_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 4H_2O$
Фармакосидерит . . . . . $3Fe_2O_3 \cdot 2As_2O_5 \cdot 13H_2O$
Феррисимплезит . . . . . $3Fe_2O_3 \cdot 2As_2O_5 \cdot 16H_2O$
Мазапилит . . . . . $2Fe_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 2As_2O_5 \cdot 6H_2O$
Дюссертит . . . . . $3Fe_2O_3 \cdot 6CaO \cdot 2As_2O_5 \cdot 9H_2O$
Арсениосидерит . . . . . $4Fe_2O_3 \cdot 6CaO \cdot 3As_2O_5 \cdot 9H_2O$
Лискердит . . . . . $3(Al, Fe)_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 16H_2O$
Дженевиксит . . . . . $Fe_2O_3 \cdot 2CuO \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Карминит . . . . . $5Fe_2O_3 \cdot 3PbO \cdot 6As_2O_5$
Бэдантит . . . . . $3Fe_2O_3 \cdot 2PbO \cdot 2SO_3 \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O$
Лоссенит . . . . . $9Fe_2O_3 \cdot 4PbO \cdot 4SO_3 \cdot 6As_2O_5 \cdot 33H_2O$

Подробности об арсениатах железа приводятся ниже в описании мышьяка. Здесь же достаточно будет отметить, что серьезное развитие в окисленных рудах арсениаты железа получают лишь при значительном содержании мышьяка сульфидными рудами, и что наибольшим распространением пользуется скородит, в специальных случаях являющийся даже главным минералом зоны окисления.

ФЕРРИТЫ

Магнетит . . . . . $FeO \cdot Fe_2O_3$

В литературе имеется целый ряд не вполне убедительных данных об образовании магнетита в зоне окисления. В частности Альфельд *(43)* указывает, что в зоне окисления одного из Боливийских оловянных месторождений, при изменении пирротина получился аггрегат пирита и магнетита в мирмекитовом срастании[2].

СИЛИКАТЫ

Нонтронит . . . . . $(Fe, Al)_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + aq$
Канбит . . . . . $Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$
Хизингерит[3] . . . . . $Fe_2O_3, FeO, MgO, SiO_2, H_2O$...

Силикаты железа указанного типа вероятно достаточно часты в зонах окисления сульфидных месторождений, но ускользают от внимания исследователя, будучи внешне очень похожи на разнообразные лимониты и особенно на так называемые глинистые лимониты. Значение их в смысле интерпретации исходного (гипогенного) продукта еще неясно. В практике автора изобильный нонтронит встречался в железных шляпах, связанных с окислением материала, богатого гранатом. Последний, представляя легко разлагаемый в условиях зоны окисления минерал, доставляет в раствор обильные количества кремнекислоты. Но и в обычных случаях, принимая во внимание серьезнейшее участие супергенного SiO_2 в составе окислен-

---

[1] К скородиту же мы относим и питтицит (см. ниже в описании мышьяка).
[2] Рамдор (*4*) считает образование магнетита при дисульфидизации пирротина явлением обычным.
[3] Возможно гелевый (аморфный) эквивалент канбита.

ных руд (см. выше о примесях в лимонитах), следует ожидать гораздо более широкое развитие нонтронитового типа минералов в зонах окисления сульфидных месторождений. Необходимо помнить только, что нонтронит чрезвычайно типичен для продуктов выветривания обычного, не сульфидного материала.

О ЛИМОНИТАХ ИЛИ ТАК НАЗЫВАЕМЫХ ЖЕЛЕЗНЯКАХ ЗОН ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В связи с тем, что сульфидные руды всегда почти содержат те или иные количества железосодержащих минералов (и прежде всего пирита) и что все эти минералы в результате окисления и последующих изменений дают лимонит, последний оказывается постоянным компонентом зоны окисления сульфидных месторождений. Более того, являясь одним из наиболее устойчивых минералов в этих условиях, лимонит в случае далеко зашедшего окисления и выщелачивания становится очень часто преобладающим минералом, даже если в сульфидных рудах железо и не имело соответственного резкого преобладания над другими элементами.

Действительно, возьмем например карбонаты меди, цинка и свинца, представляющие самые распространенные минералы этих элементов в зоне окисления.

Подвергаясь действию $Fe_2(SO_4)_3$[1], перечисленные карбонаты постепенно будут замещаться лимонитом по реакции:

$$3RCO_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3RSO_4 + 3CO_2$$

и в конце концов полностью перейдут в лимонит.

В результате описанного процесса и аналогичных, а также обычного выщелачивания большинства других менее устойчивых нежели лимонит рудных минералов, зона окисления может оказаться сложенной специфически лимонитовым материалом, и по особенностям последнего приходится судить о характере сульфидных руд.

Все это делает понятным, почему лимониты зоны окисления или, как их часто называют, железняки шляп, всегда привлекали, и привлекают самое обостренное внимание исследователей сульфидных месторождений. До самого последнего времени правда сколько-нибудь детальному изучению железняки эти не подвергались, и лишь с 20-х годов текущего столетия группа геологов США, возглавляемая А. Локком (Блэнчард, Босуэлл, Уайт, Тюнелл, Морз и др.), приступила к достаточно тщательному исследованию особенностей лимонитового материала зон окисления. Конечная цель этих исследований — получить возможность по характеру лимонита судить о характере сульфидных руд, замещенных данным лимонитом.

Мы ознакомимся ниже с результатами работ группы Локка, сейчас же остановимся несколько на вопросе о том, что мы будем

[1] А это как раз очень часто имеет место, так как пирит, запаздывая обычно (см. выше) в своем окислении по сравнению с другими сульфидами, снабжает воды зоны окисления $Fe_2(SO_4)_3$ и в такие стадии, когда медь, цинк, свинец и т. п. находятся уже преимущественно в карбонатных формах.

понимать под определением лимонит или железняк шляпы. Дело в том, что в своей повседневной практике поисковики и разведчики часто называют лимонитом сравнительно разнообразный по минералогическому составу материал, но внешне более или менее однородный и по своей окраске и некоторым текстурным особенностям ближе всего напоминающий лимонит. Последний как известно обладает исключительными красящими способностями и замаскировывает благодаря этому очень многое в окисленном материале. И весьма нередко в лимониты шляп попадают и боковые породы, в той или иной мере пропитанные лимонитом, и монгеймиты, скородиты, церусситы и т. п., частично лишь замещенные им. Эти, если можно так выразиться, «псевдолимониты, псевдожелезняки» шляп иногда ведут малоопытных поисковиков и разведчиков к целой серии ошибок. Их отличение, как правило, совершается очень просто, и они дают исключительно много для интерпретации резко окисленного материала. В дальнейшем, при описании соответственных металлов мы ознакомимся с целой серией подобных «псевдолимонитов».

Здесь же речь будет итти о специфически лимонитовом материале, т. е. преобладающе состоящем из тех или иных гидроокислов (и реже окислов) железа, с обычной и иногда значительной примесью различных форм SiO_2.

Именно такими лимонитами слагается преимущественно рудная масса зон окисления, достигших конечных стадий развития, и именно их интерпретация доставляет наибольшие трудности. Ведь очевидно, что когда в зоне окисления достаточно еще неразложенных сульфидов или достаточно минералов «индикаторов» отдельных металлов, таких например, как каламин, церуссит, скородит, малахит и т. п., интерпретация зоны окисления в общем случае не представит больших трудностей. Но когда все сульфиды окислены и почти все минералы «индикаторы» выщелочены или замещены лимонитом, последний оказывается главнейшим источником понимания данного выхода, данной зоны окисления.

Необходимо сразу же подчеркнуть большую трудность задачи, так как в зависимости от общих и частных факторов, определяющих ход развития данной зоны окисления, лимониты, ее слагающие, могут получить и при одном и том же исходном материале совершенно различные качества. Их минералогические и структурно-текстурные особенности, окраска и т. п., вообще все, что может служить к отличению одного лимонита от другого, варьируют в зависимости от меняющихся условий. Но несомненно, что в ряде случаев преобладающее значение в серии факторов приобретает характер исходного материала, и тогда реконструкция последнего по особенностям лимонита, из него происшедшего, становится осуществимой. Кроме того в пределах одного и того же района или области, при тождественности общих факторов, регулирующих ход окисления, лимониты различных выходов особенно часто могут показать различия, обусловленные прежде всего различием исходного материала. И в этом «районном масштабе» изучение особенностей железняков зон окисления весьма нередко оказывается чрезвычайно плодотворным. Оно тем более надежно, что в пределах района исследователь может в ряде

месторождений наблюдать всю цепь переходов от сульфидных руд различного качества к различным типам лимонитов и получает таким образом в свое распоряжение достаточно надежные критерии для решения трудных случаев совершенно лимонитизированных зон окисления.

После этих замечаний перейдем теперь к результатам работ группы Локка. Два из участников этой группы, особенно много занимавшиеся лимонитами выходов, а именно Блэнчард и Босуэлл указывают *(50)*, что толчком к соответствующим исследованиям послужила практика одного проспектора из Калифорнии. «Насколько нам известно, пишут они, Клайд Уордлоу, проспектор из округа Плюмас (Калифорния), был первым, отметившим значительные отличия в лимонитах, отличия, могущие послужить к определению исходных продуктов. Его критерии базировались скорее на «мертвом виде» (dead look) лимонитов, происшедших из пирита, и «живом» (live look) лимонитов из медных минералов, нежели на каких-либо более или менее точно сформулированных их отличиях и особенностях. Но столь верны были в ряде случаев его оценки некоторых выщелоченных выходов в округе Плюмас, что это побудило начать соответственные исследования».

Последние проводились преимущественно над выходами вкрапленных медных руд, типа porphyry copper, и пожалуй лишь здесь были достигнуты вполне определенные и значительные успехи.

В рамках настоящей работы нет возможности изложить все полученные результаты, и мы ограничимся здесь отдельными наиболее характерными и важными [1].

Из всей совокупности особенностей лимонитов выходов главное внимание было обращено на их текстуры, в меньшей мере исследованию подверглись — минералогический состав лимонитов, их окраска и некоторые другие физические свойства.

Несколько схематизируя и отчасти утрируя, результаты изучения текстур можно представить в таком виде. Прежде всего выделяются два типа лимонитов. Один — это лимониты, образовавшиеся путем заполнения той или иной полости (назовем их лимонитами заполнения), и другой — лимониты, образовавшиеся за счет замещения того или иного материала (назовем их лимонитами замещения) [2].

Совершенно очевидно, что лимониты заполнения в своих текстурах не будут заключать никаких особенностей, позволяющих определить их первоисточник, и столь же несомненно, что в текстурах

---

[1] Полный перечень соответственных работ приведен в списке литературы (см. № *3*, *45*, *46*, *47*, *48*, *49*, *50*, *51*, *52*, *53*, *122*).

[2] Блэнчард и Босуэлл на несколько иных основаниях выделяют три типа лимонитов — indigenous (местный, туземный), transported (перенесенный, но на небольшое расстояние от первоисточника) и exotic (чуждый, принесенный издалека). При этом несовсем правильно местными туземными лимонитами называются иногда и такие, которые образовались за счет замещения и не содержащих железо минералов, например галенита, тетраэдрита и т. п.

В связи с этим и в целях большей простоты мы заменяем их классификацию вышеприведенной. Отметим только, что наши лимониты замещения целиком отвечают местным, туземным лимонитам Блэнчарда и Босуэлла.

лимонитов замещения могут найти отображение некоторые структурно-текстурные свойства замещенного минерала или аггрегата минералов.

Для первых, как это явствует из условий их образования, особенно распространенными будут разнообразные колломорфные, корковые, землистые и т. п. текстуры, для вторых, помимо упомянутых, как показали исследования Блэнчарда и Босуэлла, могут наблюдаться и некоторые специфические текстуры, обусловленные в известной мере характером замещенного минерала.

Среди этих специфических текстур особенно выделяется группа ячеистых, сотовых текстур, детально изученная для халькопирита,

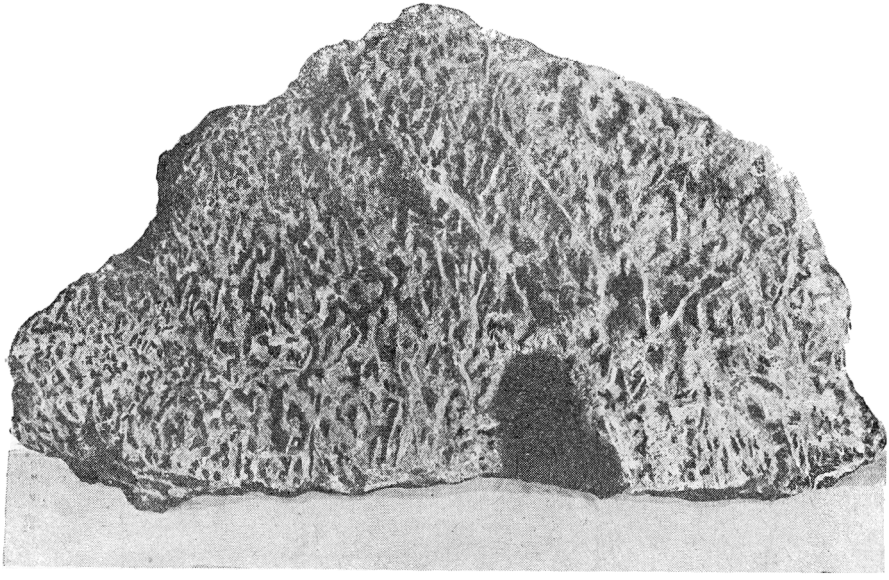


Рис. 9. Лимонит «ящичной» текстуры, образовавшийся при окислении сплошного халькопирита. ×3. Месторождение Лас Паломас, Жалиско, Мексика. Фото Блэнчарда-Босуэлла.

борнита, пирита, тетраэдрита, галенита и сфалерита. «Основой» подобной текстуры является своеобразный ячеистый, более или менее устойчивый каркас, ячейки которого могут быть или пустыми, или полупустыми, или целиком заполненными лимонитом. Сами стенки ячеек обычно сложены тем же лимонитом в тесной смеси с той или иной формой кремнезема; реже стенки ячеек имеют специфически кремнеземистый характер.

Эти ячеистые текстуры Блэнчард и Босуэлл в свою очередь разделяют на две подгруппы, в пределах каждой из которых выделяется ряд отдельных типов, характерных для тех или иных замещенных лимонитом минералов.

Первая подгруппа, наиболее важная и наиболее специфичная, это подгруппа «ящичных» (boxwork) текстур. Ячейки имеют более

или менее одинаковую форму, обычно резко угловатую (что особенно характерно), и нерезко отличаются по размерам одна от другой (рис. 9). Различные типы текстур в пределах этой подгруппы выделяются по форме ячеек, их размерам и толщине стенок. Так наиболее специфичными формами для изученных сульфидов оказались следующие (рис. 10).

Характерно, что пирит не дает, как правило, подобных ящичных текстур. Но надо отметить, что и другие сульфиды не всегда их дают и в частности в обстановке быстрой нейтрализации (в активной среде) ящичные текстуры обычно не развиваются [1].

Причины возникновения всех этих текстур не вполне ясны. В простейших случаях, например в случае лимонита, происшедшего из сидерита, очевидно, что легко может быть законсервирована ромбоэдрическая спайность сидерита в виде ромбоэдрической ящичной текстуры. И даже в случае галенита, где заме-

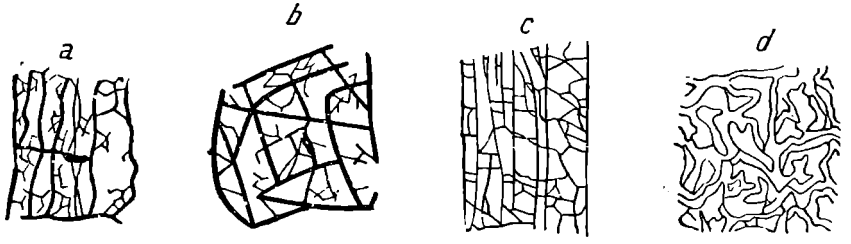


Рис. 10. Схемы некоторых, наиболее характерных ящичных текстур. По Блэнчарду и Босуэллу.

a — схема, показывающая характер ячеек лимонита, образовавшегося из халькопирита. × 5. Месторождение Крестон Верд, Мексика; *b* — то же самое для лимонита, образовавшегося из борнита. ×5. Месторождение Лукаут, Новая Мексика; *c* — то же самое для лимонита, образовавшегося из галенита. × 3. Месторождение Лаун Хилл, Квинсленд; *d* — то же самое для лимонита, образовавшегося из тетраэдрита. × 5. Месторождение Жиллеспай, Новая Мексика.

щение лимонитом обычно не прямое, а через англезит или чаще через церуссит, можно ожидать некоторого отображения системы спайных трещин в конечном продукте (рис. 10). Но почему халькозин [2], борнит, халькопирит и т. п. дают столь специфичные текстуры, понять нелегко. Не объясняют этого вполне и сами авторы. Вероятно все же, что различные сульфиды дают при тех или иных механических деформациях различные системы трещин и что именно эта трещиноватость консервируется так или иначе в лимонитах, из них происшедших.

Вторая подгруппа ячеистых текстур, гораздо менее важная, хотя и не менее распространенная, это подгруппа губковых текстур. Здесь ячейки имеют округлую форму, размеры их колеблются чрез-

---

[1] В этих условиях по Блэнчарду и Босуэллу, наиболее часто вне зависимости от характера первоисточника, развиваются своеобразные рыхлые «fluffy» (пушистые) лимониты, близко напоминающие описываемый ниже «рельефный лимонит».

[2] Замещение халькозина и других не содержащих железа минералов лимонитом может происходить при действии например: $Fe_2(SO_4)_3$.

вычайно резко на коротком протяжении, и в общем не создается тех характерных рисунков каркаса, какие мы имели в предыдущей подгруппе (рис. 11). Подобные губковые текстуры дают некоторые из упоминавшихся уже сульфидов [1], и особенно характерны они для пирита. Блэнчард и Босуэлл приводят ряд тонких отличий губок, происшедших из различных сульфидов, но отличия эти не слишком конкретны.

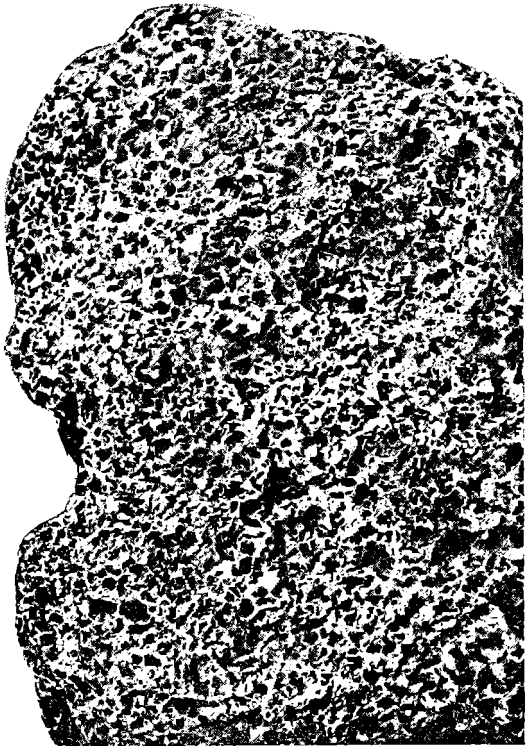


Рис. 11. Губковая текстура лимонита, образовавшегося при окислении сплошного сфалерита. × 1,2. Месторождение Эмпайр Цинк Майн, Новая Мексика. Фото Блэнчарда-Босуэлла.

И наконец помимо группы ячеистых текстур (ящичных и губковых) для лимонитов замещения наблюдаются не ячеистые, более или менее плотные текстуры различного характера. Среди них наиболее важной является текстура так называемого «рельефного лимонита», особенно характерная для халькозина, но развивающаяся и из других сульфидов. Дать о ней понятие словами довольно трудно. Это внешне порошкообразная, но слегка устойчивая масса, под лупой своей поверхностью напоминающая тонко истолченный сахар.

В общем же наиболее «однозначными», если можно так выразиться, текстурами являются вышеописанные ящичные текстуры. Все другие чаще всего могут давать ряд решений.

Коснемся теперь условий, благоприятствующих возникновению всех перечисленных выше текстур. Условия эти многообразны, но главные из них — неактивность или полуактивность среды и вкрапленный, не аггрегативный характер распределения сульфидов в жильной массе. Влияние первого фактора уже рассматривалось, что же касается второго, то и без объяснений понятно, что в более или менее сплошной сульфидной руде и особенно в богатой пиритом происходит такое тесное взаимодействие между продуктами окисления отдельных соседствующих зерен различных минералов, что

[1] Например сфалерит, борнит, халькопирит, галенит.

трудно ожидать значительного развития специфических текстур. Но конечно реликты последних могут остаться и здесь [1].

Для иллюстрации использования при оценке резко выщелоченных выходов текстурных и иных особенностей лимонитов, разберем здесь наиболее благоприятный случай — оценку выхода месторождения медных руд типа porphyry copper.

Гипогенная сульфидная руда указанного типа, как известно, представляет чаще всего серицито-полевошпатово-кварцевую массу с более или менее равномерной вкрапленностью и «просечками» пирита и халькопирита. Встречаются и другие минералы, рудные и нерудные, но они обычно сколько-нибудь серьезного значения не имеют. Количество сульфидов, среди которых почти всегда резко преобладает пирит, колеблется от нескольких процентов до десятков процентов. Очень часто затем руда описанного состава подвергается вторичному сульфидному обогащению, в связи с чем и пирит и халькопирит в той или иной мере замещаются различными специфически медными сульфидами. Среди последних преобладающее развитие имеет халькозин и подчиненное — ковеллин и борнит.

Представим теперь себе, что руда подобного типа резко окислена и кроме того резко выщелочена, так что на выходе медные минералы (малахит, хризоколла и т. п.) имеют очень скудное распространение, совершенно не отвечающее содержанию меди в сульфидной руде. Каким образом подойти к определению этого «бывшего содержания» или иначе говоря, как оценить возможности данного выхода? Проследим для этого судьбу железа в рассматриваемой руде.

Если взять изолированный вкрапленник пирита (одиночное зерно или аггрегат зерен), совершенно свободный от замещения халькозином, то в среде неактивной или полуактивной (а наш случай именно таков) несомненно при окислении обнаружится тенденция к более или менее полному выносу железа из того пункта, где находится вкрапленник. Тенденция эта ясна из того, что при окислении пирита, серы, содержащейся в нем, достаточно не только для перевода всего железа в сульфатную форму, но образуется даже некоторый излишек свободной серной кислоты. В результате на месте окисляющегося пиритового вкрапленника останется пустота, лишь в незначительной мере заполненная лимонитом, а иногда и вовсе от него свободная. Расстояние, на которое мигрирует железо, зависит от ряда условий и прежде всего от характера среды. Оно может фиксироваться непосредственно вокруг окисляющегося вкрапленника, образуя так называемое halo или ореол в полуактивной среде, и может уйти достаточно далеко в среде неактивной.

При окислении халькопиритового вкрапленника, при тех же самых условиях, количество вынесенного железа будет уже гораздо меньшим, и еще меньшим оно будет в случае пиритового или халькопиритового вкрапленников, в значительной мере замещенных халькозином. Очевидность этого ясна из рассмотрения соотношения серы и металлов в халькопирите и халькозине. Чем меньше это соотношение, тем при прочих равных условиях меньше возможностей

[1] Особенно, когда в руде встречаются местные мономинеральные скопления.

для миграции железа. К тому же, как показывает ряд исследований, присутствие медного катиона облегчает окисление $FeSO_4$ до $Fe_2(SO_4)_3$, а значит способствует и быстрой фиксации железа.

Таким образом при более или менее одинаковых жильной массе и других условиях, более богатая медью руда даст и большее количество лимонитов, «оставшихся на месте» (лимонитов замещения), нежели руда более бедная. И мы можем следовательно сделать вывод, что одно уже рассмотрение соотношений лимонитов, «оставшихся на месте», и лимонитов так сказать транспортированных (в значительной своей части — лимонитов заполнения), дает много ценного при интерпретации резко окисленных и резко выщелоченных от меди выходов порфировых руд. Различить же эти два сорта лимонитов в разбираемом случае, вообще говоря, не так уже трудно.

Лимонит, «оставшийся на месте», представляет своего рода псевдоморфозу по сульфидам и воспроизводит и общий характер первичной вкрапленности и общий рисунок расположения отдельных сульфидных просечек и скоплений и т. п. Наблюдатель, знакомый с общим характером руд данного района, в большинстве случаев может разобраться, в какой мере сохранились все эти особенности сульфидных руд в данном, резко окисленном, материале.

И кроме того именно в этих лимонитах, «оставшихся на месте», развиваются все те специфичные текстуры, о которых говорилось раньше. А это позволит не только выделить интересующие нас лимониты, а и распознать, и это самое главное, сульфиды, замещенные лимонитом.

В итоге, детально изучая текстурные особенности отдельных штуфов, взятых с выхода по той или иной системе (например по сетке), исследователь может реконструировать более или менее точно характер сульфидной руды.

Такова в грубой схеме сущность тех специфических, дополнительных к общераспространенным, приемов, применявшихся работниками группы Локка при оценке выходов порфировых медных руд.

В ряде случаев были получены прекрасные результаты, и в частности Блэнчард и Босуэлл *(50)* следующим образом оценивают успешность применения этих новых методов.

«В интерпретации выщелоченных выходов много более сделано чем обычно представляют. Десять лет назад выхода рудных тел Миами[1] были для нас полной тайной (were a mistery and an act of God), и никакой особой разницы не усматривали мы в выходах богатых и бедных участков.

Теперь же, после краткого изучения поверхности, мы очерчиваем рудные тела различных качеств с полной достоверностью и оцениваем первоначальное содержание с точностью до немногих десятых процента. Это действительно представляет прогресс, даже если принять во внимание, что Миами является одним из простейших соответственных случаев».

Следует отметить однако, что большая субъективность приме-

---

[1] Месторождение типа порфировых медных руд.

нявшихся приемов, сугубая их эмпиричность, значительная нечеткость выделяемых текстурных особенностей и т. п. — все это препятствует еще широкому распространению несомненно крайне плодотворного метода.

Помимо текстур известное внимание группой Локка уделялось и минералогическим особенностям лимонитов зон окисления, но в этом направлении сколько-нибудь определенных результатов получено не было. И мы не можем еще судить по соотношению гематита (гидрогематита) и гетита (лимонита), по степени водности отдельных разновидностей, по характеру и количеству примесей и т. п., даже при учете обстановки, об особенностях сульфидной руды, давшей рассматриваемый лимонит.

Больше результатов получено было при изучении окрасок лимонитов различного происхождения, но и эти результаты имеют лишь второстепенное значение по сравнению с результатами изучения текстур лимонитов.

Здесь уместно будет коснуться вопроса о факторах, регулирующих колебания окрасок различных лимонитов. Прежде всего громадное значение имеют разнообразные примеси. Одни из них, такие например, как кварц, серицит, каолинит ослабляют окраску, делают ее более светлой, другие, например, соединения марганца усиливают, делают более темной, третьи наконец, такие, как минералы меди, мышьяка и т.п. резко изменяют иногда общий характер окраски, придавая последней несвойственные лимониту тона. Если же исключить влияние примесей и обратиться к чистым лимонитам, то здесь мы можем выделить следующие факторы, определяющие характер окраски.

Минералогический характер данного лимонита, иными словами говоря, гидрогематит ли это или собственно лимонит. Первые обладают чаще, но далеко не всегда, красной и красно-бурой окраской, вторые — более бурой, охряно-желтой.

Количество адсорбированной и капиллярной воды, причем, как общее правило, чем больше воды, тем более усиливаются охряно-желтые тона.

Размер лимонитовых зерен в данном аггрегате — чем меньше лимонитовые кристаллиты, тем при прочих равных условиях светлее окраска.

Характер аггрегации лимонитовых зерен — более плотные имеют более темную, более рыхлые — более светлую окраску.

Для иллюстрации влияния последних двух факторов можно привести следующий пример.

Красноватый или оранжевый лимонит, достаточно растолченный, приобретает красновато-желтую окраску, а при дальнейшем измельчении почти чисто желтую.

Теперь, если принять во внимание, что величина кристаллитов, характер аггрегации, количество воды и наконец характер примесей зависят от вариаций в кислотности и концентрации растворов, скорости нейтрализации, адсорбционных явлений и т. п., следовало бы ожидать исключительной изменчивости окрасок лимонитов, даже в пределах одного и того же выхода. И действительно в общем случае

это как раз и наблюдается, но вместе с тем весьма примечательным является тот факт, что по исследованиям Блэнчарда, Босуэлла, Тюнелля и др. *(50)* — «в отдельных округах и в известной мере во всей западной части Северной Америки некоторые цвета лимонитов являются достаточно характерными. Так например лимонит кирпично-красного цвета ни разу не был найден в выходах более или менее хороших медных руд. Где он встречался, сульфидные руды состояли обычно из преобладающего пирита, и меди было мало или она вовсе отсутствовала. Каштановый, до сургучно-коричневого, цвет оказался типичным, но не универсально, для лимонитов, происшедших из халькозиновых вкрапленников в монцоните, оранжево-охряной цвет для лимонитов галенитового и борнитового происхождения и т. д.».

В своих работах затем по текстурам лимонитов Блэнчард и Босуэлл приводят целый ряд данных по окраске лимонитов различного происхождения, и несомненно, что следует обращать самое серьезное внимание на окраски лимонитов зоны окисления.

Подытоживая теперь все вышеизложенное, мы должны сказать, что в результате работ группы Локка намечается возможность расшифровки даже наиболее трудных выходов, выходов, где рудный материал представлен почти исключительно лимонитом. И хотя в настоящее время сколько-нибудь значительный успех достигнут лишь для вкрапленных медных руд, несомненно, что в дальнейшем улучшатся приемы оценки резко выщелоченных выходов и других типов сульфидных месторождений. И этот прогресс будет тем более быстрым, чем больше внимания будут обращать исследователи рудных месторождений на лимонитовый материал зоны окисления. Не надо забывать, что даже в самом общем случае, когда зона окисления заключает еще достаточное для грубой интерпретации количество характерных минералов, изучение лимонитов может дать очень много. И главное, в таких условиях, при наличии многих так сказать переходных к лимониту аггрегатов, с особенным успехом можно интерпретировать чисто уже лимонитовые разности.

2. МАРГАНЕЦ

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ МАРГАНЦА

В рассматриваемых нами месторождениях марганец преимущественно представлен разнообразными карбонатами, отчасти силикатами и в гораздо меньшей мере сульфидами. Родохрозит и марганец-содержащие сидерит, анкерит и кальцит среди карбонатов; родонит и марганец-содержащие гранаты, оливины, пироксены и амфиболы среди силикатов, вот в сущности главные гипогенные минералы, носители марганца в специфически сульфидных месторождениях.

Иначе говоря марганец в основной своей части приурочивается к так называемым жильным минералам сульфидных месторождений.

В специфически же сульфидной части роль его, как правило, совершенно ограниченная.

Марганцевые сульфиды — алабандин и в особенности гауэрит принадлежат к довольно редким минералам[1], и пожалуй главная часть марганца в сульфидной форме присутствует в соответственных месторождениях в качестве изоморфной подмеси к другим не марганцовым сульфидам. Общеизвестно например обычное и иногда достаточно высокое содержание марганца в сфалеритах, некоторая марганцовистость отдельных фальэрцов и т. п. Даже в галените, как показали исследования Нишихары, очень часто наблюдается ничтожная примесь марганца.

Следует резко подчеркнуть относительно широкую распространенность тех или иных марганец-содержащих минералов в сульфидных рудах. И если специфически марганцовые минералы, такие, как родохрозит, родонит, алабандин и т. п. сравнительно редки, то разнообразные манган-сидериты, манган-анкериты, манган-кальциты являются довольно частыми жильными минералами сульфидных руд.

Особенно же широким развитием пользуются марганцовые минералы в свинцово-цинковых месторождениях. Достаточно вспомнить Ледвилль (США) с его изобильнейшим манган-сидеритом, Брокен-Хилл (Австралия) с родонитом, родохрозитом и спессартитом, полиметаллические месторождения Бьютт (США) с родонитом и родохрозитом, Тетюхэ с манган-геденбергитом и Восточно-Забайкальские месторождения со столь частыми манган-анкеритами и манган-сидеритами.

Кроме отмеченного частого присутствия марганца в гипогенных сульфидных рудах, необходимо иметь в виду, что он, являясь обычным, хотя и третьестепенным элементом боковых пород, может и из последних попадать в зону окисления того или иного сульфидного месторождения.

В связи со всем этим вряд ли подлежит сомнению значительная роль марганца в общей геохимии рассматриваемых зон окисления. А если добавить сюда, что в вопросах миграции и осаждения ряда металлов и прежде всего золота и серебра соединения марганца имеют первостепенное значение, то естественным будет вывод о необходимости всегда обращать самое серьезное внимание на соединения марганца и их количественное развитие в исследуемой зоне окисления.

ПРОЦЕССЫ ИЗМЕНЕНИЯ ГИПОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ МАРГАНЦА В УСЛОВИЯХ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ

Марганец в состав гипогенных минералов, перечисленных выше, входит как двухвалентный марганец. Совершенно очевидно, что в условиях зоны окисления, при наличии свободного кислорода эти минералы оказываются неустойчивыми и переходят в соединения с трех- и четырехвалентным марганцом. Указанный переход даже в усло-

[1] Есть основания думать, что алабандин более распространен, чем это обычно предполагается, но легкая окисляемость его и известная трудность идентификации обусловливают пропуск алабандина в ряде случаев (см. например Д. Хьюитт и О. Ров — *54*).

виях общего выветривания совершается достаточно быстро, и трудно встретить на выходе более или менее свежий минерал, содержащий двухвалентный марганец. В зоне же окисления сульфидного месторождения, при наличии таких сильнейших растворителей, как H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$, изменение гипогенных минералов марганца протекает еще более быстро. И очень часто можно наблюдать, как по прошествии сравнительно короткого времени куски совершенно свежего рудного материала на поверхности (в отвалах и рудных штабелях) со всех сторон покрываются пленками гидроокислов марганца, сообщающими столь специфичные черные окраски соответственным рудам.

Процессы изменения отдельных гипогенных минералов марганца схематически представляются в таком виде.

СУЛЬФИДНЫЕ МИНЕРАЛЫ

Алабандин принадлежит к числу наиболее легко окисляющихся сульфидов и в условиях зоны окисления быстро переходит в легко растворимый сульфат $MnSO_4$. Аналогичную судьбу имеет и марганец, в качестве изоморфной примеси присутствующий в тех или иных сульфидах, как например в сфалерите.

Образовавшийся сульфат устойчив более или менее только в кислых растворах, в слабо же кислых и особенно нейтральных и щелочных он быстро гидролизируется и окисляется, давая золь гидроокиси трех- и четырехвалентного марганца [1]. Этот золь в дальнейшем претерпевает те же самые изменения, что и описывавшийся выше золь гидроокиси железа.

КАРБОНАТНЫЕ МИНЕРАЛЫ

И серная кислота, и окисный железный сульфат, и целый ряд других сульфатов, действуя на карбонаты, содержащие марганец, дают $MnSO_4$, дальнейшие изменения которого аналогичны уже указывавшимся. Но даже и в случае отсутствия H_2SO_4 и тех или иных сульфатов, в условиях простого водяно-воздушного окисления, марганец-содержащие карбонаты, проходя обычно бикарбонатную стадию, легко заменяются гидроокисями трех- и четырехвалентного марганца.

СИЛИКАТНЫЕ МИНЕРАЛЫ

Гидролитический распад силикатов, а в особенности действие специфических реагентов зоны окисления (H_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ и т. п.) приводят в конце концов к тем же самым результатам, что и при сульфидах и карбонатах, и можно отметить лишь бо́льшую устойчивость силикатов.

---

[1] Присутствует и двухвалентный марганец и вообще золь гидроокиси, равно как и возникающий из него гель, имеют достаточно сложный состав.

МИГРАЦИЯ И ОСАЖДЕНИЕ МАРГАНЦА

Общее поведение марганца в зоне окисления чрезвычайно близко к соответственному для железа. Следует подчеркнуть только, что согласно ряда экспериментов марганец более легко переходит в раствор и более трудно из него высаживается по сравнению с железом.

Пониженное снабжение кислородом, повышенная кислотность, отсутствие активных минералов и т. п., все эти условия, благоприятствующие миграции железа, равным образом благоприятны и для миграции марганца. Сульфат его — $MnSO_4$ обладает прекрасной растворимостью (393 *г/л* при температуре 25°C) и в подходящей обстановке может обусловить значительные перемещения марганца в пределах зоны окисления, а в отдельных случаях даже и вынести его из последней. Но, как и для железа, соответственные условия осуществляются сравнительно редко, и в подавляющем большинстве случаев марганец фиксируется в зоне окисления в виде тех или иных, обычно крайне уже трудно подвижных соединений. Вполне аналогичен железу и основной путь превращений соединений марганца, определяющийся тем же рядом — сульфид (или другой гипогенный минерал) — сульфат — гидроокись.

Гидролиз и окисление сульфата ведут к образованию золя гидроокиси, быстро обычно высаживающегося в виде соответственного геля теми или иными электролитами, а равно и другими золями. В частности следует отметить нередкую взаимную коагуляцию различно заряженных золей гидроокисей железа и марганца, обусловливающую часто возникновение т. н. «марганцовистых железняков», столь типичных для некоторых зон окисления.

Последующая жизнь геля, его дегидратизация, явления адсорбции, раскристаллизация и т. д. дают начало появлению разнообразнейших представителей группы псиломелана и отчасти пиролюзита и различных манганитов и манганатов. Здесь заслуживает упоминания исключительно резко проявленная у гелей гидроокисей марганца способность адсорбировать целый ряд катионов, таких например, как Cu, Co, Ba, Li, Zn, Pb и т. п., и весьма нередко этим путем создаются значительные местные концентрации отдельных элементов.

По сравнению с описанной, преобладающе развитой в зонах окисления фиксацией марганца в виде тех или иных гидроокисей, совершенно второстепенное, скорее даже третьестепенное значение имеют другие формы его осаждения. Среди них можно отметить пользующуюся ничтожным развитием и чисто временную фиксацию марганца в виде закисных сульфатов и более распространенную, но столь же временную, в виде изоморфной подмеси к разнообразным супергенным карбонатам, таким, как монгеймит, сидерит и т. п. [1]. Наконец можно упомянуть о спорадической фиксации марганца в виде некоторых водных силикатов.

И эти силикаты, и карбонаты, и сульфаты, и все другие возможные формы фиксации марганца в конце концов все же перейдут в гидро-

[1] Разумеется вполне возможно и образование супергенного родохрозита. В литературе все же отсутствуют сколько-нибудь определенные указания на образование родохрозита в условиях зоны окисления.

окислы, которые являются наиболее устойчивыми соединениями марганца в зоне окисления [1].

Их устойчивость вполне может быть сравнима с соответственной устойчивостью окислов и гидроокислов железа. В связи с этим резко окисленные специфически марганцовистые сульфидные месторождения дают аналогичные железным шляпам — марганцовые или марганцово-железные шляпы, сложенные по преимуществу гидроокислами марганца, одними, или чаще в тесной смеси с гидроокислами железа, кремнеземом и т. п.

Прекрасной иллюстрацией подобных шляп может служить зона окисления Акатуевского месторождения (В. Забайкалье). Здесь гипогенные руды состоят из преобладающих олигонита (ферро-родохрозита) и кварца с убогой вкрапленностью арсенопирита, сфалерита, пирита, галенита и тетраэдрита. В зоне окисления все это превращено в тесную смесь псиломелана с лимонитом и кварцем и редкой примесью минералов мышьяка, цинка и свинца. Преобладание псиломелана и его резкая черная окраска придают соответственные характерные черные цвета и всей рудной массе.

В заключение отметим, что прослеженная нами эволюция соединений марганца в зоне окисления — от гипогенного минерала через сульфат в гидроокислы, вполне идентична другой — от гипогенного минерала через бикарбонат в гидроокислы, получающей главное развитие в условиях общего выветривания, но имеющей некоторое значение и в отдельных случаях зоны окисления сульфидных месторождений. Бикарбонат — $Mn(HCO_3)_2$, так же, как и сульфат — $MnSO_4$, гидролизируясь и окисляясь, дает начало золю гидроокиси, в дальнейшем претерпевающем те же изменения что и описанные выше.

МИНЕРАЛОГИЯ МАРГАНЦА В УСЛОВИЯХ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В супергенной минералогии марганца, как совершенно ясно из предыдущего материала, главное значение имеют гидроокислы типа псиломелана и частью пиролюзиты. Все остальные, могущие возникнуть здесь минералы, такие, как некоторые манганиты и манганаты, сульфаты, карбонаты и силикаты обладают обычно совершенно ничтожным развитием. Кроме того в конечные стадии развития зоны окисления они замещаются теми же самыми псиломеланом и пиролюзитом. В связи с этим именно последние минералы единственно и могут считаться характерными, специфичными для марганца минералами в зонах окисления и выходах. С них мы и начнем обзор супергенной минералогии марганца.

ОКИСЛЫ И ГИДРООКИСЛЫ

Пиролюзит . . . . . MnO_2
Манганит . . . . . $Mn_2O_3 \cdot H_2O$
Псиломелан (вад) . . . . . $mMnO \cdot nMnO_2 \cdot pH_2O$.

[1] Можно предполагать только, что в условиях зоны окисления псиломеланы и аналогичные соединения окисляются окончательно до пиролюзита.

Псиломелан является самым важным и самым распространенным минералом марганца в зонах окисления. Как известно, названием псиломелан или вад обозначается в сущности не один определенный минеральный вид, а обширная малоизученная и достаточно сложная группа природных соединений марганца, состав которых грубо выражается вышеприведенной схематической формулой. А. К. Болдырев (*55*, 116—117) следующим образом резюмирует представления о химической конституции чистых псиломеланов и вадов. «Их можно рассматривать — 1) или как кислые манганиты марганца; 2) или как механическую смесь различных окислов и гидроокислов марганца и может быть его манганитов; 3) или как твердые растворы этих веществ друг в друге и воды в них. Возможно, что в природе встречаются все эти случаи. При этом все же главными компонентами по большей части являются MnO_2, $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ и H_2O...».

Кроме окислов марганца и воды в состав псиломеланов и вадов часто входят и другие окислы, такие, как BaO, CuO, PbO, CoO, Li_2O, K_2O, Na_2O, CaO, Fe_2O_3, Al_2O_3, еще более усложняющие состав минералов группы. Главной причиной, обусловливающей все эти колебания состава, несомненно является то, что рассматриваемые минералы образовались из коллоидных растворов и что гель гидроокиси марганца обладает исключительно сильно выраженной адсорбционной способностью по отношению к ряду катионов.

По текстурным особенностям различают—псиломеланы, плотные разности с ярко обычно проявленной колломорфной текстурой и вады — рыхлые, землистые, порошковатые.

По характеру же примесей, помимо более или менее чистых псиломеланов и вадов, выделяют еще целую серию разновидностей, главнейшими из которых являются следующие:

Эбельменит	псиломелан-вад, богатый			калием
Литиофорит	»	- »	»	литием
Ранселит	»	- »	»	кальцием
Асболан	»	- »	»	кобальтом
Лампадит	»	- »	»	медью

В рассматриваемую группу затем включаются обычно лишь аморфные или криптокристаллические разности, ясно же кристаллические выделяются как специальные минералы (см. ниже манганиты). Минераграфические и в особенности рентгеноскопические исследования, не внося еще полной ясности, вместе с тем определенно говорят за то, что под наименованием псиломелан и вад объединяются вещества с различной кристаллической решеткой.

Кроме минералов группы псиломелана и вада, являющихся, как уже указывалось, самыми главными минералами для марганца зон окисления, относительно широким развитием пользуется здесь пиролюзит (чаще быть может даже гидропиролюзит), связанный рядом переходов с псиломеланом и возможно часто представляющий продукт дальнейшего окисления последнего [1].

[1] Можно заметить кстати, что из 50 образцов «псиломелана» и «вада» (взятых из различных месторождений), исследованных рентгеноскопически Л. Рамсделлом (*56*), многие оказались пиролюзитами. Вообще следует подчеркнуть, что отличение минералов группы псиломелана и вада от пиролюзита в большинстве случаев доставляет значительные затруднения.

МАНГАНИТЫ

Браунит[1] . . . . . Mn_2O_3
Ситапарит . . . . . $9Mn_2O_3 \cdot MnO_2 \cdot 4Fe_2O_3 \cdot 3CaO$
Вреденбургит . . . . $3Mn_3O_4 \cdot 2Fe_2O_3$
Коронадит . . . . . $2MnO_2 \cdot PbO$
Цезаролит . . . . . $3MnO_2 \cdot PbO \cdot H_2O$
Голландит[2] . . . . . $MnO_5(Mn, Ba, K_2, H_2) \cdot n[(MnO_5)_3(\overset{\cdot\cdot\cdot}{Mn}, \overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe})_4]$
Халькофанит . . $2MnO_2 \cdot (Mn, Zn)O \cdot 2H_2O$
Гетеролит . . . . $2Mn_2O_3 \cdot 2ZnO \cdot H_2O$
Креднерит . . . . $Mn_2O_3 \cdot CuO$?

Большинство перечисленных манганитов образуется вероятно за счет раскристаллизации соответствующих псиломеланов, представляя своего рода ясно-кристаллические эквиваленты последних. В некоторых же случаях их образование несомненно связано с переработкой гидроокисей марганца растворами, содержащими соли соответственных металлов. Распространенность всех их в зонах окисления, как правило, совершенно незначительная, хотя возможно, что мы их часто не замечаем в основной массе псиломеланового или пиролюзитового материала.

В частности, в Ледвилле известны довольно крупные скопления гетеролита и халькофанита среди специфически смитсонитовых руд. Сравнительно изобилен затем халькофанит в зоне окисления месторождения Франклин Фэрнэс.

КАРБОНАТЫ

Вполне достоверно сюда можно отнести лишь:

Монгеймит . . . . . $(Zn, Fe, Mn)O \cdot CO_2$
Сидерит . . . . . $(Fe, Mn)O \cdot CO_2$,

часто содержащие в качестве изоморфной примеси марганец[3].

Условия их образования освещаются в описании цинка.

СУЛЬФАТЫ

Змикит . . . . . $MnO \cdot SO_3 \cdot H_2O$
Илезит . . . . . $(Mn, Zn, Fe)O \cdot SO_3 \cdot 4H_2O$
Люцкит . . . . . $(Fe, Mn)O \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$
Маллярдит . . . . $MnO \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$
Апжонит . . . . . $MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 22H_2O$
Диетрихит . . . . . $(Zn, Fe, Mn)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 22H_2O$.

---

[1] По преимуществу гипогенный минерал, но вероятно в некоторых условиях образуется и в зоне окисления. Хьюитт и Ров (*54*) указывают например широкое развитие браунита в зонах окисления алабандино-родохрозитовых рудных тел в Бисби (Аризона).

[2] Близок к нему так называемый романешит, более богатый барием и бедный железом.

[3] Хьюитт и Ров (*54*, 46—47) отмечают развитие среди продуктов окисления алабандина из Гумбольдт-Майн какого-то ближе не изученного безводного карбоната марганца, зеленого цвета.

Все легко растворимы в воде и устойчивы лишь в сильно кислотных растворах. Оба эти обстоятельства обусловливают ничтожное их развитие в зонах окисления.

СИЛИКАТЫ

Неотокит . . . . . $MnO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$?
Бементит . . . . . $8MnO \cdot 7SiO_2 \cdot 5H_2O$?

Известны лишь как продукты изменения марганцовых силикатов — родонита и тефроита.

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ О ЗНАЧЕНИИ МАРГАНЦА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ЗОН ОКИСЛЕНИЯ

Специфическая черная окраска наиболее распространенных в зоне окисления минералов марганца позволяет обычно без большого труда констатировать его присутствие и даже характер количественного развития. Установление же факта присутствия марганца в исследуемом выходе иногда важно во многих отношениях.

Так в целом ряде рудных районов чрезвычайно специфичной оказывается ассоциация марганца в сульфидных месторождениях с медью, свинцом, цинком и т. п. И вполне очевидно, что в случае резко проработанной зоны окисления, сложенной преимущественно кремнеземом, лимонитом и псиломеланом, присутствие последнего будет рассматриваться как благоприятный показатель на нахождение в глубине руд меди, свинца и т. п. В качестве иллюстрации можно привести Бисби (Аризона), где по свидетельству Блэнчарда *(57)* выхода окислов и гидроокислов марганца в ассоциации с кварцем, среди известняков, являются весьма важным указателем на присутствие медных руд в глубине. В Восточном Забайкалье все шляпы, несущие марганцовые минералы, почти без исключения говорят за присутствие руд свинца и цинка.

Кроме того минералы марганца в зоне окисления очень часто так сказать «консервируют» некоторые металлы, давно уже выщелоченные из остальной части рудного материала. Поэтому исследование их нередко дает ценные указания на состав гипогенных руд [1].

Но особенно важна роль минералов марганца, таких, как псиломелан, вад, пиролюзит в миграции золота и серебра. Ниже мы более подробно остановимся на этом обстоятельстве, здесь же укажем лишь, что присутствие марганца весьма благоприятствует перемещению в зоне окисления золота и серебра, тем самым обусловливая отдельные местные концентрации.

3. МЕДЬ

Медь занимает особое положение среди других металлов сульфидных месторождений благодаря исключительно резко проявлен-

[1] Вполне возможно затем, что избирательная адсорбционная способность гидроокислов марганца ведет часто к образованию местных обогащений такими металлами, как серебро, золото и особенно кобальт.

ной способности к образованию вторичных, супергенных сульфидов, обусловливающих развитие так называемой зоны вторичного сульфидного обогащения, непосредственно подстилающей зону окисления.

И именно эта зона вторичного сульфидного обогащения, ее размеры и качество ее руд определяют во многих случаях промышленную ценность того или иного месторождения меди. Понятно поэтому, что первый вопрос, возникающий при исследовании окисленного выхода медного месторождения, это вопрос о том, имеется ли здесь зона супергенных сульфидов и каковы ее качества.

Ответить же на этот вопрос можно лишь, зная историю развития зоны окисления.

Кроме того медь обладает настолько большой подвижностью в условиях зоны окисления, что иногда поверхностные части месторождения почти вовсе освобождаются от медных минералов, и в таких случаях, при недостаточном знакомстве с особенностями выходов медных руд, можно легко пропустить промышленно ценные месторождения. И вообще эта подвижность меди в пределах зоны окисления, многообразие минералогии окисленных медных руд, резкие вариации в содержаниях руд отдельных участков и т. п. создают очень много трудностей при исследовании и оценке выходов и зон окисления медных месторождений.

Здесь наиболее ярко и часто, наиболее полно проявляются все те изменения, какие претерпевают сульфидные месторождения в своих приповерхностных частях. В частности, именно для медных месторождений нередко наблюдается то обилие отдельных зон и подзон, о котором говорилось выше.

Все сказанное делает естественным чрезвычайно повышенный интерес к процессам поверхностных изменений медных сульфидных руд.

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ МЕДИ

Медь является специфически халькофильным элементом, и ее гипогенная минералогия представлена почти исключительно сульфидами.

Среди этих гипогенных сульфидов, составляющих в общем довольно большой список, широким развитием пользуется лишь халькопирит, все же остальные имеют совершенно подчиненное распространение. Из них относительно еще важными являются борнит, энаргит и возможно халькозин, дающие нередко крупные местные концентрации. Все другие многочисленные сульфиды, содержащие медь, оказываются или очень редкими или встречаются хотя и часто, но в ничтожных количествах. К последним можно отнести такие минералы, как разнообразные фальэрцы и бурнонит, обнаруживающиеся в качестве второстепенной примеси во многих сульфидных месторождениях.

Характерными особенностями гипогенных руд меди, особенностями, имеющими большое значение в процессах их окисления, являются обычная специфическая «пиритность» и относительно слабо выраженная тенденция к образованию значительных, более или

менее сплошных скоплений медных сульфидов. Последние, в противоположность например свинцовым и цинковым сульфидам, наиболее часто развиваются в виде отдельных зерен или небольших скоплений, рассеянных в массе других минералов.

Гипогенный сульфидный материал, совершенно не затронутый процессами вторичного обогащения, попадает в зону окисления лишь в самые первые моменты вхождения данного рудного тела в область окисляющего действия поверхностных вод, а также в случаях резкого колебания уровня грунтовых вод. В обычном же случае в зоне окисления перерабатывается сульфидный материал в той или иной мере, и иногда очень сильно, замещенный вторичными супергенными сульфидами меди[1]. Среди последних наибольшее значение имеет халькозин, резко подчиненное — ковеллин и обычно совершенно ничтожное — борнит.

Таким образом халькозин в гипогенных рудах, как правило, имеющий подчиненное развитие или даже вовсе отсутствующий, в материале, подвергающемся окислению, очень часто является наиболее важным после халькопирита, а иногда и более важным чем халькопирит медным сульфидом. Обстоятельство это всегда следует иметь в виду.

ОКИСЛЕНИЕ ГИПОГЕННЫХ (И СУПЕРГЕННЫХ) СУЛЬФИДОВ МЕДИ

ХАЛЬКОПИРИТ

В условиях водяно-воздушного окисления и растворения, изменение халькопирита идет с умеренной быстротой (см. выше) и получаются следующие продукты:

$$CuFeS_2 + 4O_2 = CuSO_4 + FeSO_4.$$

Гораздо более быстро окисляется и растворяется халькопирит окисным железным сульфатом, давая те же самые сульфаты меди и железа:

$$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2S,$$

или, так как действие $Fe_2(SO_4)_3$ обычно имеет место при наличии свободного кислорода, получается вместо серы серная кислота и реже сернистый ангидрид:

$$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + 3O_2 = CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

$$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2O_2 = CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2SO_2.$$

Серная кислота, в тех концентрациях, какие обычно бывают в водах зоны окисления, почти не действует на халькопирит и реакция:

$$CuFeS_2 + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + FeSO_4 + 2H_2S$$

имеет самое ничтожное развитие.

[1] Мы предполагаем разумеется самый общий случай и именно тот, когда эрозия, срезая слой за слоем, вводит в область окисления все новые и новые, более глубоко залегающие части месторождения.

Таким образом, не касаясь других, совершенно уже второстепенных путей изменения халькопирита, мы можем сказать, что в начальные стадии его окисления и растворения возникают $CuSO_4$ и $FeSO_4$.

Дальнейший ход процесса может быть различным в связи с различием условий, и здесь могут быть выделены следующие наиболее обычные случаи. Но прежде всего отметим, что окисление халькопиритового зерна или скопления зерен идет преимущественно по неправильной сети мельчайших трещин, рассекающих рассматриваемое зерно или скопление зерен, и отчасти с краев и по контактам отдельных зерен.

Возьмем теперь одну из трещинок, вдоль которой проникли воды, содержащие кислород. Скорость их движения, как правило, совершенно ничтожная, и следовательно возникшие в первые моменты окисления $CuSO_4$ и $FeSO_4$ достаточно долго могут оставаться в пределах рассматриваемой трещинки.

Теперь, если приток кислорода достаточный и отсутствует свободная H_2SO_4, закисный железный сульфат окисляется до $Fe_2(SO_4)_3$, и при этом окислении, а главным образом путем гидролиза $Fe_2(SO_4)_3$ образуется лимонит, постепенно замещающий окисляющееся зерно халькопирита. Медный сульфат в присутствии достаточного количества кислорода не реагирует с халькопиритом и, или постепенно удаляется из данной трещинки, или путем взаимодействия с CO_2, $Ca(HCO_3)_2$, SiO_2 и т. п. дает начало образованию малахита, хризоколлы и т. п. минералов, распределяющихся тем или иным путем среди лимонита.

Иначе пойдет процесс при недостаточном снабжении кислородом. В этом случае $CuSO_4$ может, взаимодействуя с $CuFeS_2$, дать начало образованию целой серии медных сульфидов, таких, как халькозин, ковеллин и реже борнит, по следующим реакциям, специфическим для зоны вторичного сульфидного обогащения:

$$5CuFeS_2 + 11CuSO_4 + 8H_2O = 8Cu_2S + 5FeSO_4 + 8H_2SO_4$$

или

$$CuFeS_2 + CuSO_4 = 2CuS + FeSO_4.$$

В результате халькопирит по краям трещинки будет замещаться теми или иными из упомянутых вторичных сульфидов или совокупностью их, а в центре трещинки расположится лимонит (рис. 12).

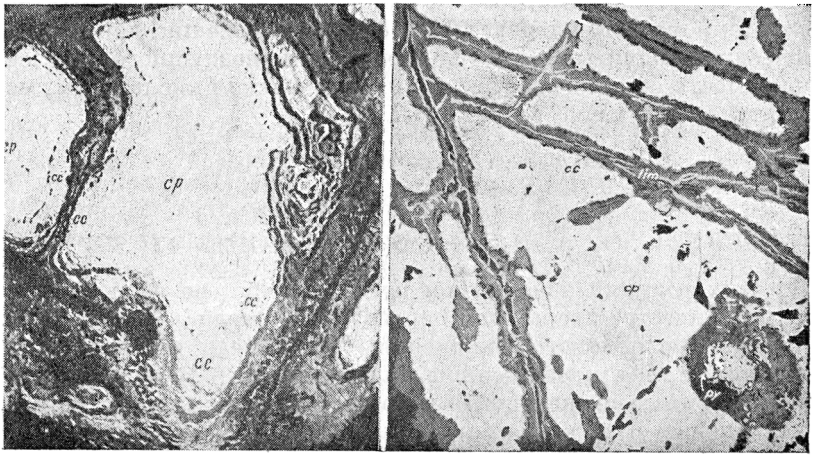
Подобный ход окисления халькопирита не менее распространен чем первый и неоднократно описывался (см. например: Г. Шнейдерхöн и П. Рамдор —*4*, 356; Г. Швартц —*58*; Г. Фрэболд —*59*; Р. Браунс —*60*; И. Парди и Ф. Шредер —*61*; А. В. Пуркин —*62*).

Здесь таким образом окисление халькопирита идет через своеобразный промежуточный продукт, которым чаще всего оказывается халькозин. Окисление же последнего, как увидим ниже, дает целый ряд минералов и прежде всего куприт.

И если в первом разобранном случае окисляющийся халькопирит непосредственно переходил в лимонит, то здесь могут наблюдаться гораздо более сложные парагенетические соотношения.

В частности довольно распространенным будет очевидно замещение халькопирита по следующей схеме: халькопирит—халькозин (и лимонит) — куприт (и лимонит) — лимонит с малахитом. Схема эта может усложняться еще более, так как нередко окисление халькозина в куприт сопровождается образованием ковеллина, самородной меди, тенорита и основных сульфатов; окисление куприта дает часто сначала смесь окислов и гидроокислов меди и т. д.

Обычно однако мощность перемещающегося по мере прогресса окисления «слоя» вторичных медных сульфидов настолько незначительна, что наблюдать все эти переходы не удается. И очень часто парагенезис начальных стадий изменения халькопирита опреде-



а б

Рис. 12. Характер развития халькозина при окислении халькопирита.

а — уцелевшие от окисления зерна халькопирита (*cp*), включенные в массу, состоящую из лимонита, куприта и малахита (темносерый цвет различных тонов). Халькопирит с краев замещается халькозином (*cc*). ×35. Фото Рамдора—Эренберга.

b — халькопирит (*cp*), замещаемый лимонитом (*lim*) и халькозином (*cc*). Халькозин развивается в зальбандах лимонитовых жилок. × 70. Фото Ф. Шредера.

ляется в этом случае следующей схемой: халькопирит — вторичные медные сульфиды — лимонит в смеси с купритом, теноритом, малахитом и т. п. Место этого лимонита нередко занимает так называемая «смоляная медная руда», представляющая неопределенного состава аморфное вещество, заключающее по преимуществу гидроокислы железа и гидроокислы (?) меди.

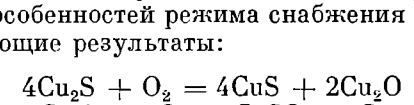
Помимо разобранных двух случаев начальных стадий изменения халькопирита, являющихся пожалуй наиболее типичными, возможны еще многие другие. Из них следует упомянуть случай кислотной обстановки и случай достаточно большой скорости циркуляции вод, омывающих данную трещину. В этих условиях оба сульфата и $CuSO_4$ и $FeSO_4$ будут удаляться и на месте окисляющегося халькопиритового зерна может остаться лишь пустота, ничем или почти ничем не заполненная.

Все случаи, разобранные выше, касались лишь самых начальных стадий изменения халькопирита. В дальнейшем продукты, при этом возникающие, могут подвергнуться и обычно подвергаются значительной переработке, сильно маскирующей последовательность их образования.

И можно заметить, что наиболее частым результатом этой переработки оказывается лимонит, вовсе или почти вовсе освобожденный от тех или иных медных минералов.

ХАЛЬКОЗИН

Этот сульфид, как показывают и полевые наблюдения и эксперименты, принадлежит к числу наиболее легко окисляемых и доставляет кроме того, в начальные стадии изменения, довольно специфические продукты. Так в условиях водяно-воздушного окисления, в зависимости от особенностей режима снабжения кислородом, могут получиться следующие результаты:

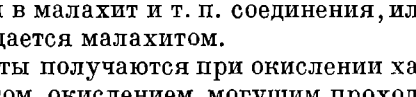


$$4Cu_2S + O_2 = 4CuS + 2Cu_2O$$
$$Cu_2S + 2O_2 = CuSO_4 + Cu$$
$$4Cu_2S + 9O_2 = 4CuSO_4 + 2Cu_2O$$
$$2Cu_2S + 5O_2 + 4H_2O = CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 + H_2SO_4^{1}.$$

Из этих реакций ясно видно, что халькозин не обладает достаточным количеством серы для перевода всей меди в раствор в условиях водяно-воздушного окисления. Часть меди остается в самородном виде и преимущественно в виде куприта.

И действительно, как показывают исследования полуокисленных халькозиновых руд, куприт принадлежит к числу наиболее частых продуктов изменения халькозина, причем крайне характерна обычная примесь к куприту самородной меди в виде вкрапленности мелких зерен. Куприт в дальнейшем может перейти в окислы и гидроокислы меди, а эти в малахит и т. п. соединения, или же куприт непосредственно замещается малахитом.

Иные результаты получаются при окислении халькозина окисным железным сульфатом, окислением, могущим проходить по следующим схемам:



$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2FeSO_4 + CuS$$
$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 + 2O_2 = 2CuSO_4 + 2FeSO_4$$
$$8Cu_2S + 4Fe_2(SO_4)_3 + 19O_2 + 6H_2O = 16CuSO_4 + 4FeSO_4 + 4Fe(OH)_3.$$

И в связи с тем, что пирита почти всегда бывает более или менее достаточно, а равным образом имеется обычно в наличии и свободный кислород, очень часто, даже в начальные стадии халькозин непосредственно может замещаться лимонитом с переводом всей меди в раствор.

Оба описанные «способа» изменения халькозина являются наиболее распространенными и с ними по преимуществу приходится считаться.

---

[1] $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ — брошантит.

Что же касается действия H_2SO_4 и $CuSO_4$, то при обычных небольших концентрациях этих соединений в водах зоны окисления, их действием на халькозин можно пренебречь, так как эксперименты (см. выше) достаточно ясно показывают устойчивость халькозина в разбавленных растворах и H_2SO_4 и $CuSO_4$.

Заслуживает упоминания лишь изменение халькозина в условиях богатого снабжения углекислотой или бикарбонатами. В подобной обстановке не невероятно непосредственное замещение его основными карбонатами меди, например по такой схеме:

$$2Cu_2S + 2CO_2 + 4H_2O + 5O_2 = 2[CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2] + 2H_2SO_4,$$

при условии нейтрализации тем или иным путем свободной серной кислоты.

Таким образом в начальные стадии своего окисления халькозин, в зависимости от обстановки, дает различные продукты и можно следующими схемами охарактеризовать главнейшие пути его изменения.

В чисто водяно-воздушных условиях: халькозин — куприт с самородной медью и иногда ковеллином — (смесь гидроокислов и окислов меди)[1] — малахит, хризоколла и т. п.

В условиях окисления путем действия $Fe_2(SO_4)_3$: халькозин—лимонит. И наконец в условиях специфически карбонатных: халькозин—малахит.

Очень часто конечно изменение идет под совокупным влиянием целого ряда факторов и особенным распространением пользуется окисление халькозина $Fe_2(SO_4)_3$ при наличии свободного кислорода.

В результате халькозин замещается смесью лимонита и куприта, давая так называемые кирпичные руды[2]. Эти кирпичные руды, претерпевая в дальнейшем ряд изменений, идущих в общем случае по линии выноса меди, перейдут в конце концов в лимонит.

БОРНИТ [3]

Аналогично халькозину борнит не имеет достаточного количества серы для перевода всей меди в раствор, в условиях водяно-воздушного окисления и, как видно из следующих грубых схем, его изменения в этих условиях:

$$2Cu_5FeS_4 + 18O_2 + 3H_2O = 8CuSO_4 + Cu_2O + 2Fe(OH)_3$$

или

$$Cu_5FeS_4 + 9O_2 = 3CuSO_4 + FeSO_4 + Cu_2O$$

или

$$2Cu_5FeS_4 + 15O_2 + 6H_2O = 2CuSO_4 + 2[CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2] + 2FeSO_4,$$

---

[1] Часто выпадает.

[2] В состав последних помимо лимонита и куприта могут входить и окислы и гидроокислы меди, самородная медь, малахит и т. п. продукты начальных стадий изменения халькозина.

[3] Его состав, здесь и в дальнейшем, для упрощения принимаем, как Cu_5FeS_4.

часть меди останется в виде куприта или какого-нибудь другого нерастворимого соединения, типа например CuO или брошанита.

Из этих же схем видно, что продуктами начальных стадий изменения борнита в водяно-воздушных условиях, помимо обычного $CuSO_4$, могут быть $FeSO_4$, куприт и лимонит. Действительно нередко можно наблюдать замещение борнита лимонитом в смеси с купритом. Если обратиться теперь к окислению борнита под влиянием $Fe_2(SO_4)_3$ и кислорода, то очевидно, что в этом случае вся медь легко может быть переведена в раствор —

$$Cu_5FeS_4 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 8O_2 = 5CuSO_4 + 5FeSO_4$$

или

$$4Cu_5FeS_4 + 4Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 35O_2 = 20CuSO_4 + 8FeSO_4 + \\ + 4Fe(OH)_3$$

и борнит, в зависимости от кислотности вод, или будет нацело выщелочен, или, и это обычно бывает, заместится лимонитом.

Что касается серной кислоты, то в разбавленных растворах она действует на борнит очень слабо и влиянием ее можно почти пренебречь.

Наконец относительно действия $CuSO_4$ можно сказать почти то же самое, что говорилось выше для соответственного случая с халькопиритом, заметив лишь, что для борнита влияние $CuSO_4$ не вносит каких-либо серьезных изменений в качестве продуктов начальных стадий изменения.

В общем можно заключить, что в результате окисления борнита образуются, помимо $CuSO_4$ и $FeSO_4$, лимонит или лимонит с купритом (или с другим каким-либо окислом меди). Куприт в дальнейшем претерпевает те же изменения, что описывались выше при халькозине.

ЭНАРГИТ

Здесь серы более или менее достаточно, чтобы и в условиях водяно-воздушного окисления перевести всю медь в раствор, но присутствие образующейся при этом мышьяковой кислоты несколько усложняет обстановку.

Так можно предполагать, что в этих условиях окисление энаргита идет по такой схеме:

$$2Cu_3AsS_4 + 21O_2 + 7H_2O = 2CuSO_4 + Cu_3(AsO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2 + \\ + 6H_2SO_4.$$

Иначе говоря часть меди может перейти в раствор и другая часть остаться на месте в виде того или иного[1] нерастворимого основного арсениата меди. Но так как эти арсениаты разлагаются серной кислотой, то если последняя ничем не нейтрализуется, арсениаты не образуются и вся медь перейдет в раствор, что можно изобразить следующей схемой:

$$4Cu_3AsS_4 + 35O_2 + 10H_2O = 12CuSO_4 + 4H_3AsO_4 + 4H_2SO_4.$$

[1] В данном случае в качестве примера взят оливенит — $Cu_3(AsO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$.

Таким образом результаты изменения энаргита в водяно-воздушной обстановке могут быть двоякими: он может или нацело быть удален (в неактивной среде) или будет замещен тем или иным арсениатом меди (в полуактивной или активной среде).

Другие случаи его изменения за недостатком места мы здесь разбирать не будем, отметив лишь, что $Fe_2(SO_4)_3$ переведет всю медь в раствор и заместит энаргит лимонитом, и что в условиях пониженного снабжения кислородом особенно широко развиваются процессы замещения энаргита халькозином и ковеллином.

ФАЛЬЗРЦ

Разберем здесь лишь случай тетраэдрита и для упрощения примем его состав отвечающим формуле —$4Cu_2S \cdot Sb_2S_3$.

В водяно-воздушных условиях серы для перевода всей меди в раствор не хватит и, в начальные стадии изменения, тетраэдрит будет замещаться смесью сурьмяных окислов с купритом или какими-нибудь другими кислородными соединениями меди.

Следующая грубая схема может иллюстрировать процесс окисления тетраэдрита:

$$4(4Cu_2S \cdot Sb_2S_3) + 63O_2 = 28CuSO_4 + 2Cu_2O + 4Sb_2O_3.$$

Куприт или тенорит в дальнейшем легко переходят например в малахит или азурит, и смесь последних с сурьмяными «охрами» весьма нередко замещает окисляющийся тетраэдрит. Действием $Fe_2(SO_4)_3$, как это понятно и без пояснений, вся медь будет переведена в раствор, а тетраэдрит заместится или лимонитом в смеси с сурьмяными окислами или одними последними, в случае повышенной кислотности.

Крайне трудно подвижные окислы сурьмы часто переживают все стадии изменения тетраэдрита и сохраняются иногда, даже в конечных этапах развития зоны окисления. Как и при энаргите, следует отметить нередко значительное развитие замещения тетраэдрита в процессе окислений халькозином под действием $CuSO_4$.

И наконец можно упомянуть о сравнительно сильном растворяющем действии на тетраэдрит серной кислоты, переводящей при доступе свободного кислорода всю медь в раствор, но оставляющей обычно на месте окислы сурьмы.

КОВЕЛЛИН

Схема его окисления может быть выражена следующими реакциями:

$$CuS + 2O_2 = CuSO_4$$

$$2CuS + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + 3O_2 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + 2H_2SO_4.$$

В последнем случае, при окислении путем действия $Fe_2(SO_4)_3$ и при наличии нейтрализаторов H_2SO_4 ковеллин может заместиться лимонитом.

Серная кислота в условиях зоны окисления на ковеллин почти не действует. Медный же сульфат при отсутствии кислорода может вызвать замещение ковеллина халькозином.

В заключение обзора процессов изменения некоторых главнейших сульфидов меди подчеркнем следующие характерные моменты.

Сульфиды меди могут быть разбиты на две группы:

группа сульфидов с недостаточным количеством серы для перевода всей меди в раствор в условиях водяно-воздушного окисления, состоящая из халькозина, борнита и фальэрцев;

группа сульфидов с достаточным количеством серы, заключающая халькопирит, энаргит и ковеллин.

Без дальнейших пояснений очевидно, что при прочих равных условиях миграция меди в зоне окисления, в случае руд, заключающих этот металл преимущественно в виде минералов первой группы, будет гораздо более затруднена нежели в случае руд, заключающих медь в минералах второй группы.

И наконец следует подчеркнуть, что в результате действия $Fe_2(SO_4)_3$ на медные сульфиды, последние могут заместиться лимонитом. А так как пирита, снабжающего зону окисления этим сульфатом, медные руды заключают, как правило, достаточно много, и окисление медных сульфидов заканчивается до полного завершения изменения пирита, то можно думать, что явление замещения медных сульфидов лимонитом должно иметь широкое развитие.

МИГРАЦИЯ И ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

Во всех случаях окисления медных сульфидов, разобранных выше, главным продуктом оказывался неизменно почти $CuSO_4$.

Сульфат этот обладает прекрасной растворимостью (172 *г/л* при 20°С) и вполне устойчив. Он не окисляется и не гидролизируется подобно рассмотренным уже $MnSO_4$, $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$, и в потоке растворов, заключающих обычные компоненты вод зоны окисления — $Fe_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 и отчасти $FeSO_4$, медный сульфат, не изменяясь, может быть вынесен достаточно далеко.

Правда есть данные (исследования Циса, Эллина и Мервина — *18*), что сульфатная пара $CuSO_4$ и $FeSO_4$, взаимодействуя, дает Cu_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ по реакции:

$$2CuSO_4 + 2FeSO_4 \rightleftarrows Cu_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3.$$

И если условия благоприятствуют нейтрализации H_2SO_4, образующейся при гидролизе Cu_2SO_4 (при этом возникают куприт и самородная медь) и $Fe_2(SO_4)_3$, то реакция может далеко пройти в направлении направо. Но с достоверностью реакция эта констатирована лишь при температурах свыше 40° и в обычных условиях зоны окисления вряд ли имеет сколько-нибудь широкое развитие, тем более, что здесь роль $FeSO_4$, как правило, незначительна.

Во всяком случае анализы соответственных рудничных вод на закисный ион меди показывают его отсутствие.

Таким образом мы можем принять, что в потоке специфически сульфатных растворов $CuSO_4$ вполне устойчив.

И очевидно, что если никаких осадителей в пределах зоны окисления не имеется, последняя достаточно скоро может совершенно освободиться от меди и такие случаи вообще не редки. В качестве иллюстрации можно взять случай специфически пиритной медной руды в неактивной обстановке, случай, соответствующий примерно уральским колчеданным месторождениям. В этих условиях, в сколько-нибудь проработанной зоне окисления, трудно ожидать сохранения даже небольших количеств меди.

Основным фактором, благоприятствующим рассеянию меди в пределах и за пределы зоны окисления, без сомнения является та же самая кислотность растворов, которая благоприятствует миграции и почти всех других элементов, входящих в состав сульфидных руд. Следует подчеркнуть только, что устойчивость медного сульфата значительно снижает требуемую степень кислотности, по сравнению например с железом и марганцем.

Кислотность же вод зоны окисления в общем случае тем выше, чем больше серы в рудах, чем менее активна обстановка и чем менее влажен климат[1]. Чем более таким образом в рудах пирита, чем более представлена медь сульфидами, богатыми серой, тем большей подвижностью обладает она в зоне окисления.

Можно даже несколько видоизменить формулировку условий, благоприятствующих миграции меди, и представить их в таком виде: миграция меди, при прочих равных условиях, тем более облегчается, чем выше в рудах соотношение серы к меди, чем менее активна обстановка и чем менее влажен климат.

Не останавливаясь теперь на условиях циркуляции вод, так как и без пояснений понятно, что чем больше скорость просачивания вод, тем больше шансов на перенос и выщелачивания меди, перейдем к условиям, благоприятствующим осаждению ее в зоне окисления.

Факторов, обусловливающих осаждение меди из сульфатных растворов, очень много. Главным из них, как и всегда, является активность обстановки и особенно наличие карбонатов. Карбонаты, нейтрализуя серную кислоту, в дальнейшем взаимодействуют с $CuSO_4$ и высаживают медь в виде тех или иных основных карбонатов, а равным образом облегчают возникновение разнообразных фосфатов, арсениатов, силикатов и т. п., в кислотной обстановке неустойчивых. Давно уже замечено было (Д. Бард —*63*), что в общем случае, зоны вторичного сульфидного обогащения, для образования которых необходима значительная миграция меди, в карбонатной обстановке не развиваются вовсе, или развиваются слабо и крайне неправильно.

Другим важным путем фиксации меди в зоне окисления является адсорбция ее разнообразными, столь обильными здесь, высоко дисперсными веществами. Лимониты, кремнезем, каолин, псиломелан,

---

[1] Разумеется случай крайне сухого климата с эпизодическими выпадениями осадков здесь исключается, так как в этих условиях окисление вообще прогрессирует очень слабо (см. выше) и к тому же влаги может быть настолько мало, что не придется и говорить о какой-либо миграции.

глинистые продукты и т. п., все они стремятся удалить медь из раствора. Г. Шнейдерхён (*2*,132) предполагает даже, что именно этим надо объяснить тот факт, что в месторождениях, заключенных среди основных пород или пород, богатых фельдшпатидами (лейцитом, нефелином), зоны вторичного обогащения развиваются обычно очень слабо, так как образующиеся в условиях зоны окисления из основных силикатов и фельдшпатидов пермутитоподобные минералы адсорбируют медь и препятствуют ее миграции [1].

Не отрицая всей важности в рассматриваемом случае явлений адсорбции, следует подчеркнуть однако, что неменьшую роль играет конечно и сильно нейтрализующее действие таких силикатов, как нефелин, оливин и т. п.

Далее следует отметить как значительный фактор осаждения меди в зоне окисления — взаимодействие $CuSO_4$ с различными сульфидами, ведущее к образованию супергенных медных сульфидов — халькозина, ковеллина, борнита.

Редко достигая сколько-нибудь широкого развития, осаждение этим путем все же сильно замедляет иногда передвижение меди вниз и в бока.

Наконец в отдельных случаях значительное распространение получает фиксация меди в результате взаимодействия с фосфорнокислыми, мышьяковокислыми, галоидными, кремнекислыми и т. п. соединениями, высаживающими медь в виде разнообразных фосфатов, арсениатов, оксихлоридов, силикатов.

Среди последних наибольшим развитием пользуются силикаты группы хризоколлы, и редко можно встретить зону окисления, в которой бы они не присутствовали в том или ином, и иногда очень значительном количестве.

Во многих случаях правда образование хризоколл связано с отмеченными уже явлениями адсорбции меди гелями кремнезема, но несомненно, что возникновение их нередко обусловлено взаимодействием растворов. В этой связи особенно следует подчеркнуть широкое развитие хризоколл в зонах окисления месторождений, богатых гранатом. Последний легко сравнительно разлагается и обильно снабжает кремнеземом воды, омывающие зону окисления.

Несколько слов затем надо сказать о многочисленных сульфатных минералах меди, в особых, специальных условиях получающих обширное распространение. Большинство из них (исключая основные сульфаты) прекрасно растворимо в воде. В связи с этим типично их образование в виде выцветов на стенках выработок и отдельных пустот, на отвалах и рудных штабелях и т. п. В некоторых же случаях, в условиях например крайне сухого климата, в зоне окисления могут образоваться большие их скопления.

Все перечисленные формы фиксации меди в виде карбонатов, сульфидов, фосфатов и т. п. не являются достаточно прочными, и в частности и H_2SO_4, и $Fe_2(SO_4)_3$ легко разлагают их, переводя медь снова в раствор в виде сульфата.

---

[1] В сущности не вполне ясно, имеет ли здесь место адсорбция в тесном смысле слова или здесь происходит обмен катионами между пермутитоидами и растворами, несущими медь.

И в общем случае, при обилии пирита в рудах и обычном запаздывании его окисления по сравнению с медными сульфидами, зона окисления, снабжаемая еще достаточно обильно и H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$, полностью почти может освободиться от медных минералов.

Но даже если медные минералы сохраняются и до таких стадий, когда воды принимают характер обычных грунтовых вод, выщелачивание меди, хотя и замедленными темпами, все же совершается.

Действительно, малахит например, а также и минералы группы хризоколлы, обладают некоторой (точно не определенной) растворимостью в бикарбонатных[1] и щелочных водах и постепенно могут быть целиком вынесены из пределов зоны окисления при обработке последней обычными грунтовыми водами. Еще более растворимы галоидные соединения меди (один литр воды например растворяет 435 грамм $CuCl_2$ при 20°C), и очевидно, что несмотря на малое содержание галоидов в грунтовых водах они, действуя на кислородные соединения меди, могут играть значительную роль в выщелачивании ее из зоны окисления в конечные стадии развития последней.

Вообще надо подчеркнуть еще раз сравнительно большую неустойчивость почти всех соединений меди, образующихся в зоне окисления.

В связи с этим, вполне естественным является столь частое резкое выщелачивание меди из окисленных выходов. Последнее проходит иногда настолько полно, что трудно бывает даже предполагать происхождение данного окисленного материала из сколько-нибудь богатых медных руд.

МИНЕРАЛОГИЯ МЕДИ В УСЛОВИЯХ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Большое разнообразие минералогического состава и большое разнообразие парагенетических соотношений являются характерными особенностями окисленных руд медных месторождений. Список минералов, встреченных в последних, заключает около ста названий, не считая целой серии ближе не изученных неопределенных соединений варьирующего состава.

Самыми распространенными минералами меди, встречающимися буквально почти в каждой зоне окисления медного месторождения, если исключить случаи полного выщелачивания, являются следующие: малахит (и отчасти азурит), минералы группы хризоколлы (и близкие к ним), куприт, мелаконит, супергенные сульфиды (халькозин, ковеллин) и самородная медь.

Перечисленные минералы, как правило, представляют шаблонный список, бесконечно повторяемый при характеристике минералогии меди в окисленных рудах того или иного медного месторождения.

Количественное преобладание при этом отдельных минералов чаще всего отвечает той последовательности, в которой они выше перечислены.

---

[1] Эммонс (*1*, 143) приводит старинные (1848 г.) данные Ж. Ляссэня, по которым одна часть карбоната меди растворяется в 3333 частях воды, насыщенной CO_2 при 10°C и давлении в 755 *мм*.

Все остальные многочисленные супергенные медные минералы являются или второстепенными примесями, или получают широкое развитие лишь в редких специальных случаях.

В парагенезисе окисленных медных руд наблюдается та же большая пестрота, что и в их составе. И если исключить из рассмотрения парагенезис аггрегатов, образовавшихся путем заполнения пустот, из-за его обычных, часто незакономерных колебаний, и обратиться лишь к аггрегатам, возникшим путем последовательного замещения, то здесь возможно сделать следующие замечания общего характера.

Мы уже видели выше, характеризуя начальные стадии изменения отдельных сульфидов, что парагенетические ряды вторичных продуктов, их замещающих, а равно и характер последних вообще говоря различны для различных сульфидов и меняются кроме того в зависимости от обстановки. Нельзя поэтому дать сколько-нибудь компактной и сколько-нибудь универсальной схемы парагенезиса окисленных медных руд.

И лишь следующие обобщения пожалуй здесь возможны. Так богатые медью и бедные серой сульфиды при окислении чаще всего в первую очередь замещаются купритом, обычно в смеси с лимонитом. А если принять во внимание, что эти сульфиды нередко развиваются как промежуточный продукт при окислении и бедных медью сульфидов, то очевидно, что куприт будет очень часто одним из первых продуктов окисления. Изменение же куприта идет или в направлении замещения его неопределенного состава смесью, заключающей окись меди (мелаконитом, смоляной медной рудой), или он непосредственно переходит в малахит и реже в хризоколлу.

Таким образом ряд: сульфид — куприт, лимонит (кирпичная медная руда) — (мелаконит, смоляная медная руда)[1] — малахит (хризоколла), будет одним из распространенных рядов в окисленных медных рудах.

Особенно он типичен для халькозина, для которого может даже считаться наиболее распространенным. И если учесть еще некоторые второстепенные продукты, возникающие при окислении халькозина, то вышеупомянутый ряд представится в следующем виде: халькозин — куприт, лимонит, самородная медь (ковеллин, сульфаты)[2] — (мелаконит, смоляная медная руда) — малахит (хризоколла, азурит).

Для халькопирита, согласно данных, изложенных при рассмотрении процессов его изменения, наиболее типичными будут вероятно такие ряды:

халькопирит — лимонит;

халькопирит — лимонит — малахит (хризоколла, азурит);

халькопирит — халькозин (ковеллин, борнит) — куприт, лимонит (кирпичная медная руда) — (мелаконит, смоляная медная руда) — малахит (хризоколла, азурит) [3].

---

[1] Часто выпадает.

[2] Особенно основные, типа например брошантита.

[3] Г. Шварц (*58*), изучавший детально парагенезис медных руд, считает самым распространенным такой ряд: сульфид—куприт—мелаконит (смоляная медная руда) — малахит, и менее распространенным, но все же довольно частым,

Не касаясь теперь парагенетических рядов других медных сульфидов [1], а равным образом положения в вышеприведенных рядах остальных многочисленных минералов окисленных медных руд[2], перейдем к систематическому обзору минералогии последних.

САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Самородная медь . . . . . Cu

Обычнейший минерал окисленных медных руд, но всегда развивается в количествах, совершенно незначительных. Образование самородной меди связано преимущественно с окислением халькозина (см. выше), и потому крайне характерно развитие ее в виде мелких зерен, рассеянных в куприте. Нередко затем она образуется при взаимодействии медных растворов и прежде всего $CuSO_4$ с окислами и гидроокислами железа, в связи с чем в пустотах лимонита довольно часто встречаются скопления кристаллов самородной меди.

Другие способы ее образования, как например восстановление куприта органическими соединениями или $FeSO_4$ и т. п. скорее имеют подчиненное значение.

СУЛЬФИДЫ

Халькозин . . . . . Cu_2S
Ковеллин . . . . . CuS
Борнит . . . . . $Fe_2S_3 \cdot (3—5)Cu_2S$
Халькопирит . . . . . $Fe_2S_3 \cdot Cu_2S$

Все эти сульфиды сколько-нибудь широкое развитие получают лишь в отдельных участках зоны окисления и именно таких, где вовсе или почти вовсе отсутствует свободный кислород. Их образование затем обычно связано с начальными стадиями развития зоны окисления, когда они нередко являются промежуточным продуктом при окислении тех или иных сульфидов. Главная же область развития супергенных сульфидов меди — это так называемая зона вторичного сульфидного обогащения, совпадающая в общем случае с нижними горизонтами зоны просачивания и верхними застойной.

Именно в этих участках, в условиях полного почти отсутствия свободного кислорода и крайне слабой циркуляции вод, осуществляется возможность регенерации медных сульфидов.

Процессы образования последних в условиях зоны обогащения изучались многими авторами, но особенно детально освещены они классическими исследованиями Э. Циса, Э. Эллина и Х. Мервина

ряд: сульфид—малахит. Оба эти ряда, по нашему мнению, относятся не вообще к медным сульфидам, а преимущественно к халькозину, и кроме того ряд сульфид—малахит вряд ли является достаточно частым, приурочиваясь специфически к резко карбонатной обстановке.

[1] Соответственные данные приведены при характеристике процесса окисления этих сульфидов.

[2] Целый ряд данных излагается ниже при описании отдельных групп минералов.

(*18*). И в виду того, что аналогичные процессы имеют некоторое развитие в зоне окисления, будет небесполезным изложить здесь основные результаты работ упомянутых авторов[1]. Последними проведены были следующие эксперименты.

Разбавленными растворами $CuSO_4$, при температурах от 30° до 200°, без доступа воздуха обрабатывались различные естественные сульфиды — халькозин, ковеллин, борнит, халькопирит, пирротин, пирит, сфалерит и галенит.

Во всех случаях получены были продукты обогащения, представленные преимущественно сульфидами меди и в некоторых специальных условиях — самородной медью и куприпитом.

Во всех случаях также получались сульфаты металлов, содержавшихся в исходных сульфидах и обычно H_2SO_4. Последняя образовывалась в результате окисления серы сульфидов медным сульфатом, который в общем обладает окисляющими свойствами, и не только при высоких температурах, но и при низких.

Эксперимент с пиритом показал, что замещение его халькозином идет следующим образом:

$$5FeS_2 + 14CuSO_4 + 12H_2O = 7Cu_2S + 5FeSO_4 + 12H_2SO_4^{2}.$$

И замещение ковеллином:

$$4FeS_2 + 7CuSO_4 + 4H_2O = 7CuS + 4FeSO_4 + 4H_2SO_4.$$

Последняя реакция, вполне возможно, имеет место и при замещении пирита халькозином, как промежуточная, первоначальная стадия.

Пирротин под действием $CuSO_4$ изменялся в халькопирит и вероятно в борнит, но в связи с тем, что пирротин имеет варьирующий состав и на него действует один из продуктов реакции (H_2SO_4), последняя не могла быть точно рассчитана.

Халькопирит изменялся в халькозин и ковеллин по следующим реакциям:

$$5CuFeS_2 + 11CuSO_4 + 8H_2O = 8Cu_2S + 5FeSO_4 + 8H_2SO_4$$

$$CuFeS_2 + CuSO_4 = 2CuS + FeSO_4,$$

и также вероятно, как и в случае пирита, что последняя реакция имеет место и при изменении халькопирита в халькозин.

Борнит изменялся в халькозин и смесь халькозина с ковеллином по реакциям:

$$5Cu_5FeS_4 + 11CuSO_4 + 8H_2O = 18Cu_2S + 5FeSO_4 + 8H_2SO_4$$

$$Cu_5FeS_4 + CuSO_4 = 2Cu_2S + 2CuS + FeSO_4.$$

---

[1] Ниже приводится с небольшими сокращениями резюме статьи Циса, Эллина и Мервина.

[2] Это уравнение, а равно и все нижеприводимые, разработаны авторами на базе точного определения характера и количества полученных продуктов как твердых, так и жидких.

Ковеллин в халькозин:

$$5CuS + 3CuSO_4 + 4H_2O = 4Cu_2S + 4H_2SO_4.$$

При этом получены были данные, что реакция протекает в две стадии:

$$CuS + 7CuSO_4 + 4H_2O = 4Cu_2SO_4 + 4H_2SO_4$$

$$CuS + Cu_2SO_4 = Cu_2S + CuSO_4.$$

И не исключена возможность, что эти две реакции имеют место, когда и другие сульфиды, реагируя с $CuSO_4$, дают халькозин.

Сфалерит и галенит изменялись сначала в ковеллин и затем в халькозин:

$$ZnS + CuSO_4 = CuS + ZnSO_4$$

$$5CuS + 3CuSO_4 + 4H_2O = 4Cu_2S + 4H_2SO_4$$

$$PbS + CuSO_4 = CuS + PbSO_4$$

$$5CuS + 3CuSO_4 + 4H_2O = 4Cu_2S + 4H_2SO_4.$$

Было установлено затем, что порядок устойчивости продуктов сульфидного обогащения по отношению к растворам медного сульфата таков: халькопирит — ковеллин — халькозин; каждый из них изменяется в последующий при дальнейшем действии $CuSO_4$. Халькозин, наиболее устойчивый из всех, в конце концов действием $CuSO_4$ может быть превращен в медь и серную кислоту, хотя и очень медленно, даже при температуре в 200°.

Сравнение результатов экспериментов, проведенных с одними и теми же исходными продуктами при различных температурах, показало, что в основном изменяется лишь скорость реакции, но не их сущность. При высоких температурах правда имеют место некоторые второстепенные реакции, почти не заметные при низких. Так $FeSO_4$ частично изменяется в $Fe_2(SO_4)_3$ при действии $CuSO_4$:

$$2CuSO_4 + 2FeSO_4 \rightleftarrows Cu_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 \qquad (A)$$

и при температурах в 100° и особенно в 200° гидролиз обусловливает образование значительных количеств гематита, куприта и самородной меди.

Относительно влияния на ход процессов обогащения H_2SO_4 и $FeSO_4$ были добыты такие данные.

Обогащение пирита и халькопирита заметно замедлялось при повышении содержания H_2SO_4, что очевидно связано с ослаблением или даже прекращением гидролиза $Fe_2(SO_4)_3$, образующегося при взаимодействии $CuSO_4$ и $FeSO_4$ (см. выше реакцию А). А это в свою очередь уменьшало количество Cu_2SO_4, ускоряющего значительно ход обогащения. В случае же галенита, сфалерита, пирротина и борнита повышение концентрации H_2SO_4 ускоряло ход обогащения,

так как «растворимость» этих сульфидов значительно увеличивается в присутствии H_2SO_4. Повышение содержания $FeSO_4$ для всех сульфидов увеличивало скорость обогащения, так как увеличивалось количество Cu_2SO_4, но эффект этот вскоре же пропадал, если не принималось мер к удалению образующегося $Fe_2(SO_4)_3$.

В заключение интересно отметить, что все полученные продукты обогащения были кристалличны и развивались в исходных сульфидах так же, как это наблюдается в естественных рудах зоны вторичного сульфидного обогащения.

ОКИСЛЫ И ГИДРООКИСЛЫ

Куприт . . . . . Cu_2O
Тенорит (Мелаконит) . . . . . CuO

Оба эти минерала, и в особенности куприт имеют широкое развитие в зонах окисления, являясь по преимуществу промежуточными продуктами, при окислении богатых медью сульфидов, таких, как халькозин, борнит, ковеллин. В гораздо меньшем количестве развиваются они при окислении халькопирита. В связи с этим более или менее региональное распространение окислов меди в зоне окисления, как правило, служит указанием, что изменению подверглись руды, богатые такими сульфидами, как халькозин, борнит, энаргит, ковеллин. Иначе говоря окислы меди являются часто индикаторами окисленных, вторично обогащенных медных руд.

Куприт встречается в окисленных рудах, образуя разнообразной формы и величины зернистые скопления, реже в виде кристаллов и кристаллических корок и особенно часто в виде тесной смеси с другими продуктами изменения сульфидов.

Так широким развитием пользуются тесные смеси его с окислами и гидроокислами железа, известные под названием кирпичных медных руд. Последние представляют лимонито-подобные аггрегации с яркой коричнево-красной или красной окраской. Помимо куприта и лимонита в состав их могут входить и другие минералы, и вполне возможно даже, что некоторые кирпичные руды, достаточно богатые медью, заключают последнюю не в купритовой форме, а в виде каких то иных, ближе не изученных соединений. Так исследования Алмалыкских кирпичных медных руд, произведенные А. В. Пуркиным (*62*), показали, что куприт в их составе играет совершенно подчиненную роль и что главная часть меди связана с еще совершенно недифференцированной смесью лимонита с какими-то медными соединениями. Смесь эта возможно представляет разновидность нижеописываемых смоляных медных руд.

Куприт, как уже указывалось, является промежуточным продуктом и сравнительно быстро замещается другими соединениями, особенно часто малахитом. При этом по исследованиям Г. Швартца (*58*) часто куприт переходит сначала в мелаконитоподобное вещество и последнее уже замещается малахитом, реже азуритом или хризоколлой.

В противоположность куприту, окись меди (тенорит—мелаконит) крайне редко встречается в окисленных рудах в сколько-

нибудь индивидуализированном виде. И особенно редка кристаллическая разность — тенорит. Землистая же, или массивная разность — мелаконит, хотя и встречается чаще, но развивается преимущественно в виде разнообразных, иногда крайне слабо дифференцированных смесей с окислами и гидроокислами марганца и железа, кремнеземом, карбонатами и т. п. Именно к подобного рода смесям относится так называемая медная чернь и многие из смоляных медных руд.

Медная чернь обнимает землистые порошковатые разности черного цвета, колеблющиеся в составе от вадов с тем или иным количеством адсорбированной меди (см. выше лампадиты) до почти чистых мелаконитов.

Смоляная же медная руда, представляющая плотные аггрегаты с типичным раковистым изломом, смоляным блеском и темнокоричневым до черного цветом, имеет состав, колеблющийся, по исследованиям Ф. Гильда (*64*), от коллоидальных смесей железных и медных гидроокислов до довольно чистых хризоколл.

Условия возникновения всех этих медных черней и смоляных руд чрезвычайно разнообразны, и здесь важно отметить лишь, что разности, наиболее богатые CuO, наиболее близкие к мелакониту, развиваются чаще всего при непосредственном замещении куприта, а также богатых медью сульфидов[1]. Весьма специфично затем замещение халькопирита той разностью смоляных руд, которая преимущественно состоит из смеси лимонита с CuO, Cu_2O и возможно $CuO \cdot H_2O$.

Мелаконит, так же как и куприт, обладает малой устойчивостью и легко переходит в малахит, азурит и т. п.

ГАЛОИДЫ И ОКСИГАЛОИДЫ

Нантокит[2]	$CuCl$
Марчит	CuI
Купроиодаргирит	$CuI \cdot AgI$
Мирсит	$CuI \cdot 4AgI$
Атакамит[3]	$CuCl_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$
Меланоталлит[4]	$CuCl_2 \cdot CuO \cdot H_2O$
Гидромеланоталлит[4]	$CuCl_2 \cdot CuO \cdot 2H_2O$
Ателит[4]	$CuCl_2 \cdot 2CuO \cdot 3H_2O$
Таллингит[4]	$CuCl_2 \cdot 4CuO \cdot 8H_2O$
Футеит	$CuCl_2 \cdot 8CuO \cdot 12H_2O$
Перцилит	$PbCl_2 \cdot CuO \cdot H_2O$
Куменгеит	$4PbCl_2 \cdot 4CuO \cdot 5H_2O$
Псевдоболеит	$5PbCl_2 \cdot 4CuO \cdot 6H_2O$
Хлороксифит	$PbCl_2 \cdot PbO \cdot CuO \cdot H_2O$
Диаболеит	$PbCl_2 \cdot PbO \cdot CuO \cdot 2H_2O$
Болеит	$9PbCl_2 \cdot 8CuO \cdot 3AgCl \cdot 9H_2O$

[1] Возможно, что на ряду с CuO здесь образуется и $CuO \cdot H_2O$, гидрат, известный пока только как искусственный продукт.

[2] Известен еще несколько сомнительный минеральный вид — эриохальцит — $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

[3] К атакамиту же относится и паратакамит, имеющий тот же состав, но обладающий псевдотригональными формами.

[4] Известен только в сплошном виде.

За исключением атакамита все галоиды меди относятся к очень редким минералам окисленных руд. Атакамит же, в небольших количествах сравнительно нередок в зонах окисления, образуясь преимущественно за счет замещения куприта и самородной меди и в свою очередь легко замещаясь малахитом (и отчасти азуритом). Характерно, что в парагенетических сериях тех или иных ассоциаций минералов окисленных медных руд атакамит обычно является более ранним образованием нежели карбонаты.

НИТРАТЫ

Герхардтит	$3CuO \cdot N_2O_5 \cdot 2H_2O$
Буттгенбахит	$17CuO \cdot 2CuCl_2 \cdot N_2O_5 \cdot 19H_2O$

Чрезвычайно редкие минералы, констатированные в 2—3 пунктах в совершенно ничтожном развитии.

КАРБОНАТЫ

Малахит	$2CuO \cdot CO_2 \cdot H_2O$
Азурит	$3CuO \cdot 2CO_2 \cdot H_2O$
Аурихальцит[1]	$5(Zn, Cu)O \cdot 2CO_2 \cdot 3H_2O$
Розазит	$2(Cu, Zn)O \cdot CO_2 \cdot H_2O$?
Плюмбомалахит	$3CuO \cdot PbO \cdot 3CO_2 \cdot H_2O$?
Фоглит	водный карбонат U, Ca, Cu

Один из минералов этой группы — малахит — является самым распространенным медным минералом в соответственных окисленных рудах. Азурит, резко уступая ему в количественном развитии, также присутствует почти в каждой зоне окисления медных месторождений. Все остальные принадлежат к категории редких, и лишь аурихальцит местами довольно изобильно образуется в свинцово-цинковых месторождениях, несущих и медные сульфиды. Малахит и азурит развиваются в зоне окисления и путем замещения тех или иных минералов и не менее часто путем заполнения полостей. И именно в последнем случае нередко возникают столь специфичные для малахита разнообразные колломорфной текстуры аггрегаты, часто представляющие тонкослоистую чередуемость малахита и других минералов, таких, как фосфаты, хризоколлы, кварц, халцедон и т. п. Как уже указывалось, в подобных случаях трудно говорить о каких-либо закономерных парагенетических соотношениях малахита и азурита с другими минералами.

Что же касается ассоциаций, возникших преимущественно путем замещения, то здесь и малахит и азурит почти неизменно оказываются одними из наиболее поздних медных минералов, конкурируя в этом отношении пожалуй лишь с хризоколлой.

Условия, благоприятствующие преимущественному образованию малахита или азурита, совершенно не выяснены, так как в сущности все эксперименты по искусственному их получению отличны от

[1] Аморфный аналог аурихальцита называется параурихальцитом

условий возникновения этих карбонатов в зоне окисления. Очень мало дает в этом отношении и изучение их парагенетических соотношений, где они от пункта к пункту меняются местами в парагенетических сериях[1].

Наиболее широко, как это само собою понятно, карбонаты меди развиваются в карбонатной обстановке, где взаимодействие $CuSO_4$ с $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$ и т. п., а равным образом богатство вод CO_2, обусловливают иногда значительные местные концентрации меди. При этом реакции между $CuSO_4$ и теми или иными карбонатами можно представить в таком виде:

$$2CuSO_4 + 2CaCO_3 + H_2O \rightleftarrows CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2CaSO_4 + CO_2$$

$$3CuSO_4 + 3CaCO_3 + H_2O \rightleftarrows 2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 3CaSO_4 + CO_2.$$

Или с бикарбонатными растворами:

$$2CuSO_4 + 2Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2CaSO_4 + 3CO_2 + H_2O$$

$$3CuSO_4 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows 2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 3CaSO_4 + 4CO_2 + 2H_2O.$$

И если в первом случае (при взаимодействии $CuSO_4$ с $CaCO_3$ и т. п.) воды, омывающие карбонатный материал, приносят все новые и новые порции $CuSO_4$ и удаляют $CaSO_4$, реакция совершенно очевидно будет прогрессировать направо[2].

Аналогично и во втором случае, омывание бикарбонатными водами окисляющегося медного сульфида, непрерывно отдающего в раствор $CuSO_4$, может повести к образованию карбонатов меди.

Относительно аурихальцита более подробные данные приводятся ниже при описании цинка, и здесь можно ограничиться лишь упоминанием, что этот минерал обычно образуется за счет переработки малахита или смитсонита соответственными растворами.

МАНГАНИТЫ, СЕЛЕНИТЫ

Креднерит . . . . . $CuO \cdot Mn_2O_3$?
Халькоменит . . . . . $CuO \cdot SeO_2 \cdot 2H_2O$

---

[1] Небезынтересно отметить, что по наблюдениям Г. Швартца *(58)*, изучавшего парагенезис окисленных медных руд из различнейших месторождений, азурит чаще моложе малахита, а по П. П. Пилипенко (*23*, 501) в Алтайских рудах азурит почти неизменно старше малахита. Вполне вероятно, что многие неопределенности возрастных соотношений малахита и азурита проистекают из-за того, что не проводится достаточно четкой разницы между ассоциациями, возникшими путем замещения, и ассоциациями, возникшими путем заполнения полостей.

[2] В условиях же застойных, не обновляющихся вод, быстро вероятно наступающее равновесие не позволит образоваться сколько-нибудь значительным количествам карбонатов меди. В связи с этим следует упомянуть о результатах экспериментов Спенсера и Нишихара, приводимых Эммонсом (*1*,164). Оба эти исследователя помещали кальцит в раствор $CuSO_4$ и $FeSO_4$, причем никаких карбонатов меди на кальците получено не было. Интересно, что помещенные в тот же раствор в присутствии кальцита пирит и халькопирит через некоторое время покрылись пленками вторичных сульфидов меди.

Халькантит	$CuO \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$
Zn—Cu—халькантит	$(Zn, Cu, Fe)O \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$
Fe—Cu—халькантит	$(Fe, Cu)O \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$
Бутит	$CuO \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$
Пизанит	$(Fe,Cu)O \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$
Zn—Cu—мелантерит	$(Zn, Cu, Fe)O \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$
Серпьерит	$(Cu, Zn, Ca)O \cdot SO_3 \cdot 3H_2O$
Антлерит	$3CuO \cdot SO_3 \cdot 2H_2O$
Камарезит	$3CuO \cdot SO_3 \cdot 8H_2O$
Брошантит[1]	$4CuO \cdot SO_3 \cdot 3H_2O$
Коннелит	$17CuO \cdot 2CuCl_2 \cdot SO_3 \cdot 19H_2O$
Коннелит-буттгенбахит	$17CuO \cdot 2CuCl_2 \cdot (SO_3, N_2O_5) \cdot 19H_2O$
Крэнкит	$CuO \cdot Na_2O \cdot 2SO_3 \cdot 2H_2O$
Натрохальцит	$4CuO \cdot Na_2O \cdot 3SO_3 \cdot 3H_2O$
Герренгрундит	$4CuO \cdot CaO \cdot 2SO_3 \cdot 6H_2O$
Рэнсомит[2]	$CuO \cdot (Fe, Al)_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 7H_2O$
Гильдит	$3(Cu, Fe)O \cdot 2(Fe, Al)_2O_3 \cdot 7SO_3 \cdot 17H_2O$
Халькоалюмит	$CuO \cdot 2Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$
Цианотрихит	$4CuO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 8H_2O$
Глаукокеринит	$13ZnO \cdot 4Al_2O_3 \cdot 7CuO \cdot 2SO_3 \cdot 34H_2O$
Спанголит	$11CuO \cdot CuCl_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 18H_2O$
Каледонит	$2(Pb, Cu)O \cdot SO_3 \cdot CO_2 \cdot H_2O$?
Линарит	$2(Pb, Cu)O \cdot SO_3 \cdot H_2O$
Биверит	$CuO \cdot PbO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 4H_2O$
Уранохальцит	CuO, UO_3, SO_3, H_2O
Иоганнит	$CuO \cdot 3UO_3 \cdot 3SO_3 \cdot 4H_2O$

Как уже указывалось, прекрасная растворимость в воде многих сульфатов меди не создает условий, благоприятствующих образованию значительных скоплений. И в общем случае сульфатные минералы меди играют лишь роль примесей и притом совершенно второстепенных.

В специальных же условиях, например в ранние стадии изменения специфически пиритовых руд или в условиях очень сухого климата, возможны значительные накопления сульфатного материала. Так в Блявском месторождении (Ю. Урал), окисляющиеся почти сплошные пиритовые руды (с халькозином, халькопиритом и т. п.), несут местами большие скопления пизанита. В Верингтоне (Невада), в зоне окисления халькопирито-пиритовых руд, связанных со скарнами, халькантит в отдельных участках даже эксплоатировался. Его широкое развитие здесь связывается А. Нопфом *(66)* с крайне сухим климатом области. И той же сухостью климата обусловлена исключительно большая распространенность брошантита (и отчасти антлерита) в зоне окисления одного из крупнейших медных месторождений мира Чиквикамата (Чили). Характерно, что в этом место-

---

[1] Близкий по составу к брошантиту лангит — $4CuO \cdot SO_3 \cdot 4H_2O$, нередко упоминаемый как минерал окисленных медных руд, по исследованиям Э. Позняка и Г. Тюнелля *(65)* оказался смесью и потому здесь не приводится.

[2] Обнаружен после пожара в одном из пиритовых рудников в Аризоне

рождении основные сульфаты образуются главным образом за счет окисления специфически халькозиновых руд.

МОЛИБДАТЫ, ВОЛЬФРАМАТЫ, УРАНАТЫ

Линдгренит	$3CuO \cdot 2MoO_3 \cdot H_2O$
Купротунгстит	$2CuO \cdot WO_3 \cdot H_2O$
Ванденбрандит	$2CuO \cdot 2UO_3 \cdot 5H_2O$

ФОСФАТЫ

Либетенит	$4CuO \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$
Тагилит	$4CuO \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$
Дигидрит	$5CuO \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$
Элит	$5CuO \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$
Фосфорохальцит	$6CuO \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$
Тзумебит	$5(Pb, Cu)O \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$
Халькосидерит	$CuO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 8H_2O$
Бирюза	$CuO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 9H_2O$
Везелиит	$7(Zn, Cu)O \cdot (P, As)_2O_5 \cdot 9H_2O$
Аракавaит (кипушит)	$4CuO \cdot 2ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 6^1/_2H_2O$
Розьерезит[1]	водный фосфат Al, Pb, Cu
Торбернит	$CuO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 1\ H_2O$
Метаторбернит	$CuO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$

Все это обычные, но, как правило, второстепенные и чаще третьестепенные примеси в окисленных медных рудах. Сколько-нибудь обильно развиваются лишь при богатом содержании апатита или других фосфатов в боковых породах и жильной массе.

АРСЕНИТЫ И АРСЕНИАТЫ

Триппкеит	CuO, As_2O_3
Трихальцит	$3CuO \cdot As_2O_5 \cdot 5H_2O$
Оливенит	$4CuO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Лейкохальцит	$4CuO \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Эухроит	$4CuO \cdot As_2O_5 \cdot 7H_2O$
Эринит	$5CuO \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
Корнваллит	$5CuO \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Тиролит[2]	$5CuO \cdot As_2O_5 \cdot 9H_2O$
Клиноклаз	$6CuO \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Халькофиллит[3]	$8CuO \cdot As_2O_5 \cdot 12H_2O$
Хиггинсит	$2CuO \cdot 2CaO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Конихальцит	$8(Cu, Ca)O \cdot 2As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Фрейринит	$6(Cu, Ca)O \cdot 3Na_2O \cdot 2As_2O_5 \cdot 5H_2O$
Дженевиксит	$2CuO \cdot Fe_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Лавендулан	$3(Cu, Co, Ni)O \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Лицдакерит	$6CuO \cdot 3NiO \cdot SO_3 \cdot 2As_2O_5 \cdot 7H_2O$
Керулеит	$CuO \cdot Al_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Лироконит	$18CuO \cdot 4Al_2O_3 \cdot 5As_2O_5 \cdot 55H_2O$

---

[1] Быть может это Pb- и Cu-содержащий эвансит — $3Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 18H_2O$.
[2] В состав возможно входит и SO_3.
[3] Анализы показывают также содержание Al_2O_3, SO_3.

Купроадамин . . . . . $4(Zn, Cu)O \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Сташицит . . . . . $5(Ca, Cu, Zn)O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
Бартит . . . . . $3ZnO \cdot CuO \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
Байлдонит . . . . . $4(Pb, Cu)O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
Дуфтит . . . . . $2CuO \cdot 2PbO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Миксит . . . . . $20CuO \cdot Bi_2O_3 \cdot 5As_2O_5 \cdot 22H_2O$
Цейнерит . . . . . $CuO \cdot 2UO_3 \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$

Перечисленные арсениты и арсениаты, так же как и фосфаты, не играют значительной роли в составе окисленных медных руд, развиваясь более или менее изобильно лишь в случае богатого содержания мышьяка рудами. Эти минералы характерны в частности для зон окисления энаргитовых месторождений, где некоторые из них нередко являются первыми продуктами окисления энаргита (см. выше). Мало устойчивы и замещаются сравнительно быстро малахитом и т. п.

АНТИМОНИТЫ И АНТИМОНИАТЫ

Тромболит . . . . . $10CuO \cdot 3Sb_2O_3 \cdot 19H_2O$?
Ривотит . . . . . CuO, CO_2, Sb_2O_5?

Редкие продукты изменения тетраэдрита, возможно представляющие смеси окислов сурьмы с теми или иными обычными медными минералами.

ВАНАДАТЫ

Тангеит . . . . . $2CuO \cdot 2CaO \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$
α - узбекит . . . . . $3CuO \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$
β - узбекит . . . . . $3CuO \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$
Калькфольбортит . . . . . $4(Cu, Ca)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$
Фольбортит . . . . . $6(Cu, Ca, Ba)O \cdot V_2O_5 \cdot 15H_2O$

Перечисленные ванадаты меди до настоящего времени встречены лишь в условиях несколько отличных от условий типичных зон окисления медных сульфидных месторождений. Упомянуть их здесь все же следует, так как возможность нахождения этих минералов в разбираемых нами условиях вполне бесспорна.

СИЛИКАТЫ

Группа хризоколлы . . . . $mCuO \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$

К этой группе, помимо большого количества мало изученных разностей, относятся следующие более или менее индивидуализированные минералы:

Диоптаз . . . . . $CuO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (гексагональный)
Бисбиит . . . . . $CuO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (ромбический)
Планчеит . . . . . $2CuO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ (моноклинный)

Ряд авторов кроме того выделяет без достаточных оснований, под специальными наименованиями, такие разности: собственно хризоколла — $CuO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$; корнуит — $mCuO \cdot nSiO_2 \cdot H_2O$; катан-

гит — $CuO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$; траверсоит — $2(Cu,Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 12H_2O$; пиларит — $5CuO \cdot 2Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 12SiO_2$; демидовит — CuO, SiO_2, P_2O_5, H_2O.

Описываемая группа имеет большое значение в минералогии окисленных руд, так как медные силикаты принадлежат к одним из распространеннейших минералов зон окисления медных месторождений. Изучена она еще очень слабо и в обычной практике к хризоколлам относят часто разнообразные минералы, от опалов и каолинов с небольшим количеством адсорбированной меди до более или менее чистых водных силикатов меди. Сюда же затем попадают нередко и различные смеси, внешне близкие к хризоколлам. Для большинства минералов группы чрезвычайно характерно ярко выраженное обычно образование из гелей, в связи с чем они аморфны или крипто кристалличны и обладают типичными колломорфными текстурами[1].

Оптические свойства отдельных разностей исключительно разнообразны. Так коэфициент преломления варьирует от 1,46 до 1,81 и двупреломление от 0,00 до 0,070. Различна затем и окраска, колеблющаяся от голубого до зеленого цветов, и степень плеохроизма.

В составе, помимо CuO, SiO_2 и H_2O, по всей вероятности нередко принимает участие и Al_2O_3, присутствие которого не всегда можно объяснить явлениями адсорбции или механического характера примесями.

Изучение минералов группы наталкивается на значительные затруднения в связи с тем, что в подавляющем большинстве случаев отдельные разности встречаются совместно и вдобавок еще несут обычно тонкую подмесь малахита, халцедона и других минералов. Как правило, шлиф, приготовленный из материала, кажущегося внешне однородным, заключает две, три и более разностей, находящихся в тесном срастании. В. Шэллер *(67)*, изучавший описываемую группу, полагает, что уже при имеющихся сведениях можно выделить как определенные минеральные виды не менее восьми разностей[2]. Вряд ли однако эти последние исчерпывают все разнообразие природных медных силикатов.

Г. Швартц *(58)* со своей стороны считает следующие три «хризоколлы» наиболее часто встречающимися в окисленных медных рудах:

1) весьма похожая на опал, светлозеленого цвета, с раковистым изломом, изотропная до слабо анизотропной, коэфициент преломления близок к 1,46;

2) с резкой сферолитовой текстурой, синего цвета, с высоким двупреломлением, погасание прямое, коэфициент преломления близок к 1,50;

3) напоминает в штуфе первую разность, но обладает высоким двупреломлением, и кроме того коэфициент преломления около 1,53.

---

[1] Исключение составляет диоптаз, прекрасно обычно окристаллизованный

[2] За определенные минеральные виды он считает — бисбиит, корнуит, диоптаз, планчеит, шаттукит (состав идентичен планчеиту) и еще три достаточно индивидуализированные, но не получившие специальных названий «хризоколлы».

А каковы бывают уклонения от этих типичных (по Швартцу) разностей — иллюстрируют результаты оптических исследований А. Шёном *(68)* планчеитов и катангитов из Бельгийского Конго. Планчеит, развитый в виде сферолитов, показал вдоль волоконец коэфициент преломления, равный 1,811, и поперек их — 1,730. Разность переходная от планчеита к катангиту, вдоль волоконец—1,770—1,715 и поперек 1,665 — 1,645. И наконец типичные катангиты дали различные значения, меньшие 1,70.

Условия образования хризоколл связаны с обработкой растворами, несущими SiO_2 различных медных минералов, с взаимодействием растворов соответственного состава и очевидно с явлениями адсорбции.

Первый способ образования вряд ли имеет достаточно широкое развитие, так как отложение хризоколл путем замещения других минералов распространено сравнительно мало. Главная масса их отлагается путем заполнения полостей.

Положение хризоколл в парагенетических рядах довольно типично. Это обыкновенно последние члены парагенетических серий, одновременные малахиту или даже более поздние.

В заключение обзора супергенной минералогии меди подчеркнем некоторые общие особенности развития зоны окисления медного месторождения.

Изменение медных сульфидов в условиях зоны окисления ведет сначала к образованию сульфатов, окислов и гидроокислов, параллельно с которыми непрерывно образуется лимонит. В дальнейшем эти ранние продукты преобразуются преимущественно в карбонаты и силикаты и в меньшей мере в фосфаты, арсениаты и т. п.

Не являясь достаточно устойчивыми, карбонаты, силикаты и т. п. под действием H_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ и даже обычных грунтовых вод растворяются и выносятся, переотлагая свою медь в других пунктах зоны окисления в виде тех же карбонатов, силикатов и т. п. В конечном итоге все они могут исчезнуть из зоны окисления, оставив пустоты выщелачивания или заместившись под действием например $Fe_2(SO_4)_3$ лимонитом.

Таким образом, если начальные стадии развития зоны окисления медных месторождений характеризуются широким распространением окислов, гидроокислов и сульфатов, срединные стадии — карбонатов и силикатов, то в конечные стадии, как и следовало ожидать, преобладающее развитие получит лимонит, даже если пирит и другие железосодержащие сульфиды не играли соответственной преобладающей роли в сульфидных рудах.

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ЗОНЫ ВТОРИЧНОГО СУЛЬФИДНОГО ОБОГАЩЕНИЯ

Медь окисляющейся сульфидной руды может иметь и обычно имеет различную судьбу. Часть ее на известный и иногда довольно

значительный срок фиксируется в виде тех или иных минералов в зоне окисления и постепенно эрозией удаляется за пределы месторождения.

Другая часть обычной циркуляцией просачивающихся вод выносится в растворах в боковые породы и или фиксируется здесь, давая ничтожные обычно местные скопления, или рассеивается в общем кругообороте грунтовых вод. И наконец третья часть может, постепенно опускаясь вниз, достигнуть горизонта сульфидных руд и отложиться здесь в виде вторичных медных сульфидов, таких, как халькозин, ковеллин, борнит. В результате в верхних горизонтах сульфидных руд будет происходить постепенное накопление меди, образуется так называемая зона вторичного сульфидного обогащения, часто составляющая главную и нередко единственно ценную часть месторождения. И очевидно, чем больше меди будет попадать сюда, чем меньше ее будет фиксироваться в зоне окисления или уноситься за пределы месторождения, тем более богатой может быть зона обогащения.

Из этих общих и достаточно элементарных рассуждений становится ясным, что развитие хорошо выраженной зоны вторичного обогащения должно определяться сложной совокупностью факторов.

Действительно необходимо, чтобы бо́льшая часть меди в зоне окисления перешла в раствор, необходимо затем, чтобы эта медь, пусть в длинной серии переотложений и перерастворений, достигла гипогенных сульфидов и наконец необходимо, чтобы растворы, несущие медь, имели возможность прореагировать с сульфидами и отложить свою медь в виде тех или иных вторичных сульфидов. Первое условие требует интенсивного и более или менее универсального окисления, второе условие — свободную миграцию меди по направлению к сульфидным рудам нижних горизонтов месторождения и третье — достаточную концентрацию растворов и отсутствие или крайне слабое проявление боковой циркуляции вод в упомянутых горизонтах (в зоне истечения), так как иначе растворы могут и не успеть прореагировать с сульфидами и значительная часть меди рассеется в бока.

Не останавливаясь на факторах, обусловливающих осуществление первого условия, так как они уже разбирались выше, отметим только, что чем лучше проработана зона окисления, тем при прочих равных условиях лучше будет выражена зона обогащения.

Факторы, определяющие второе условие, также уже разбирались, и в частности было сформулировано такое положение — миграция меди тем более облегчается, чем выше в рудах отношение серы к меди, чем менее активна обстановка, чем менее влажен климат [1] и чем более водопроницаема рудная масса. И так как для нас особенно важна миграция меди вниз и в пределах месторождения, то очевидно, что случай залегания хорошо водопроницаемого рудного тела среди трудно проницаемых боковых пород может создать особенно хорошую обстановку для образования зоны вторичного обогащения. В этом случае потери меди в бока могут свестись до минимума и главная масса ее будет спускаться вниз. Не без влияния в отношении потерь в бока

---

[1] Как уже указывалось, этот фактор необходимо учитывать с известными оговорками.

остаются и форма месторождения, его размеры и угол падения, так как и без объяснений понятно, что в случае например крутопадающего, крупного, штокообразного рудного тела большая часть меди имеет шансы достигнуть гипогенных сульфидных руд.

Наконец, что касается факторов, определяющих осуществление третьего условия, то некоторые из них совпадают с уже указанными (как например сухость климата, богатство пиритом и т. п., обусловливающие более высокую концентрацию меди в растворах), другие же, влияющие на характер циркуляции вод в зоне истечения, определяются особенностями гидрологии участка, заключающего месторождение. И чем меньше например разница в высотном положении между уровнем грунтовых вод и ближайшими пунктами истечения, чем меньше скорость боковой циркуляции, тем, вообще говоря, при прочих равных условиях более благоприятна обстановка для образования хорошо выраженной зоны обогащения.

Вышеприведенный схематический обзор показывает, насколько внимательно необходимо отнестись к оценке обстановки, чтобы правильно решить вопрос о характере зоны обогащения, подстилающей данную зону окисления.

Не надо забывать к тому же, что многие из перечисленных факторов меняются во времени и потому палеофизиографические данные имеют громадное значение при решении вопросов, связанных с оценкой зоны обогащения.

О ПОДЗОНАХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ В ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ МЕДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Еще в первой части работы упоминалось о том, что в некоторых медных месторождениях в пределах зоны окисления обособляется своеобразная подзона выщелачивания, содержание меди в которой значительно более низкое нежели в участках, расположенных выше и ниже. В частности у нас в Союзе подобный случай наблюдался в Коунрадском и Алмалыкском месторождениях медных руд типа «porphyry copper». Здесь с поверхности и до глубины, в среднем в несколько десятков метров, зона окисления сложена сравнительно богатыми (1,0—1,5% Cu) окисленными рудами обычного пестрого состава, кой-где заключающими еще уцелевшие от окисления сульфиды.

Далее руды эти резко или постепенно сменяются убогими окисленными, содержащими всего несколько десятых процента меди, слагающими так называемую подзону или зону выщелачивания. Мощность выщелоченных руд также порядка нескольких десятков метров. В глубине они переходят в более богатые руды, сливающиеся с зоной вторичного сульфидного обогащения. Содержание меди в этой зоне порядка в среднем 1,0—1,5%, а в сменяющих их глубже гипогенных сульфидных рудах — менее одного процента[1].

[1] Надо отметить, что приведенный разрез является идеализированным, так как например выщелоченные руды в некоторых участках вовсе не наблюдаются, в других они могут непосредственно выходить на поверхность. Встречается затем перемежаемость богатых и выщелоченных руд и т. д.

Изучение минералогического состава руд зоны окисления с несомненностью показывает, что окислялись руды, претерпевшие ранее вторичное сульфидное обогащение и затем выведенные эрозией на поверхность. Вполне согласуется с этим выводом и разница в содержаниях меди руд окисленных и гипогенных.

Каким же образом возникла столь своеобразная зональность в поверхностных частях описываемых месторождений?

Точно ответить на этот вопрос при настоящем состоянии сведений о палеофизиографии районов, заключающих месторождения, нельзя и приходится ограничиться лишь предположениями. Рисуется в общем такая несомненно упрощенная последовательность событий в развитии поверхностных частей месторождений.

В свое время верхние части рудных тел вошли в сферу окисляющего действия поверхностных вод, обусловивших возникновение зоны окисленных руд и более или менее мощной зоны вторичного сульфидного обогащения.

Как шло развитие упомянутых зон в эти ранние эпохи, сказать довольно трудно, но одно предположение кажется достаточно достоверным, а именно предположение о достаточно мощной зоне вторичного обогащения.

В дальнейшем, и быть может незадолго до современной эпохи, происходит в силу тектонических причин поднятие местности, сопровождающееся сравнительно быстрым соответственным опусканием уровня грунтовых вод и понижением базиса эрозии[1]. Скорость этого опускания была вероятно такова, что окисление так сказать не поспевало за ним. Не поспевала и миграция меди вниз к горизонтам, в которых возможно было отложение супергенных сульфидов. Отставание это тем более увеличивалось, что по мере хода эрозии в сферу окисления попадали все более и более обогащенные вторичными процессами руды. А мы уже останавливались на том обстоятельстве, что при прочих равных условиях, чем меньше в данной сульфидной руде отношение серы к меди, тем меньше способность последней к миграции. В частности не вызывает никаких сомнений положение, что при одном и том же содержании меди в рудах специфически халькозиновых и специфически халькопиритовых, медь последних по сравнению с первыми гораздо более способна к миграции. К тому же количество пирита в рудах, претерпевших вторичное сульфидное обогащение, всегда будет меньше нежели в соответственных гипогенных рудах. Процесс вторичного сульфидного обогащения, как это само собою очевидно, обусловливает не только обогащение медью, но и параллельно вызывает обеднение серой и железом. Можно сказать даже, что в пределе, в случае вторичного сульфидного обогащения, дошедшего до стадии полного замещения халькозином и ковеллином сульфидов, зона обогащения вовсе лишится сульфидного железа.

Таким образом в разбираемом нами случае легко представить себе такое положение, при котором скорость эрозии, скорость введения в сферу окисления новых участков сульфидных руд была боль-

[1] Для района Коунрадского месторождения отмечается сравнительно резкое поднятие в средне-третичное время, а для Алмалыкского — в средне-третичное, в конце неогена и возможно в четвертичное время.

ше скорости миграции меди вниз. И в некоторую эпоху, совсем уже быть может близкую к современной, в верхних участках зоны окисления изменялись еще руды, в свое время обогащенные и достаточно сильно, а в нижних — гипогенные руды, слабо обогащенные за период быстрого опускания уровня грунтовых вод. И если теперь последний, в силу изменившихся тектонических условий, замедлит ход своего опускания, то мы и получим тот разрез месторождения, который застаем в данный момент.

Действительно руды древней зоны обогащения, занимающие сейчас участки зоны окисления, близкие к поверхности, могли и не успеть еще лишиться значительной доли первоначально содержавшейся в них меди в силу причин, указывавшихся выше. Подстилающие же их слабо обогащенные, бедные руды, заключая медь более подвижную, могли потерять последней достаточно много, и потери эти не компенсировались частичным осаждением здесь меди из окисляющихся выше древних обогащенных руд.

В результате и возникли ниже более или менее богатых окисленных руд участки, сложенные убогими, выщелоченными окисленными рудами.

Вполне естественно затем, что при замедлившемся опускании уровня грунтовых вод, медь, мигрировавшая из описанных выше горизонтов, могла дать начало образованию новой зоны вторичного сульфидного обогащения, именно той, которую мы сейчас наблюдаем.

Иное объяснение образованию подзоны выщелачивания дает Н. Г. Кассин *(69)*. Рисуя в общем примерно ту же самую последовательность событий, что изложена выше, он выщелачивание меди из нижних горизонтов зоны окисления связывает с боковой циркуляцией вод в области истечения, при условии известной стабильности уровня грунтовых вод, сменившей резкое его опускание. При наличии современного сравнительно сухого климата районов, в которых находятся оба месторождения, нельзя не признать, что выщелачивание боковой циркуляцией в области верхних горизонтов зоны истечения могло превосходить выщелачивание просачивающимися водами (в области просачивания) и при небольших положительных и отрицательных колебаниях уровня грунтовых вод привести к образованию значительной зоны выщелачивания.

При современном состоянии наших сведений о палеофизиографии рассматриваемых районов трудно сказать, какая точка зрения на образование зон выщелачивания правильна.

Бесспорно лишь одно. В сложных изменениях совокупности общих и местных факторов, обусловливающих развитие зон окисления и вторичного сульфидного обогащения, при меняющемся наконец с течением времени характере сульфидного материала, поступающего в зону окисления[1], могут создаться условия, при которых станет возможным образование подзоны или даже целой серии подзон выщелачивания.

---

[1] В зону окисления например при все более прогрессирующем обогащении будет поступать материал со все меньшей и меньшей способностью меди к миграции.

Все это заставляет с особенным вниманием и тщательностью оценивать не только современную совокупность факторов, регулирующих окисление и обогащение, но стремиться оценить их характер и в прошедшие уже эпохи.

О ЛИМОНИТАХ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ МЕДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

При рассмотрении процессов окисления отдельных медных сульфидов мы уже видели, что очень часто конечным продуктом, замещающим данное сульфидное зерно или скопление зерен, является лимонит. А при описании железа было показано, что лимониты эти могут иногда в своих текстурах, окрасках и т. п. нести особенности, позволяющие с той или иной степенью вероятности определить исходный продукт. И там же, в качестве иллюстрации, схематически разбирался случай резко окисленного и выщелоченного выхода медных порфировых руд, которым демонстрировались методы оценки выходов по характеру лимонитов.

Для меди, сравнительно легко оставляющей зону окисления, несомненно эти методы имеют большое значение. Правда очень редки случаи, когда зона окисления, даже в своих поверхностных частях, нацело освобождена от меди, и обычно и в резко выщелоченном выходе при внимательном исследовании удастся обнаружить медные минералы. Но простая констатация присутствия меди в данной зоне окисления, хотя и является достаточно важной, не позволяет еще сколько-нибудь определенно оценить данный выход. Конечно знание района, основных особенностей геохимии меди и анализ общей обстановки позволяют уже сделать ряд важных выводов, но все же очень часто оказывается необходимым более детально, более определенно восстановить минералогию сульфидной руды. И если остаточных сульфидов и характерных минералов окисленных медных руд мало, неизбежно придется обратиться к изучению особенностей лимонитов данного выхода.

В рамках настоящей работы нет возможности осветить сколько-нибудь подробно всю совокупность специальных приемов, применяемых в подобных случаях американскими исследователями, тем более, что, как уже указывалось, в этих приемах еще очень много неопределенных и даже спорных моментов. Поэтому, отсылая интересующихся к специальной литературе (см. *1* и *45—53*), ограничимся здесь лишь схематической характеристикой отдельных наиболее важных метазоматических (см. выше) лимонитов, изученных Блэнчардом и Босуэллом.

Для лимонитов, происшедших от замещения халькопирита, эти авторы отмечают следующие характерные типы, развивающиеся наиболее широко в обстановке неактивных минералов и во вкрапленных рудах; в обстановке же быстрой нейтрализации и в сплошных сульфидных рудах нижеописанные лимониты имеют ограниченное развитие, сохраняясь лишь как своего рода реликты среди обычных малохарактерных лимонитов.

Первый тип обладает так называемой *грубой ящичной текстурой*[1], с более или менее параллельным расположением ячеек

[1] Общие представления о ящичных текстурах даны на стр. 80—81.

(рис. 13, 14). Диаметр ячеек варьирует от 0,2 *мм* до 5,0 *мм*, толщина стенок от 0,02 *мм* до 0,5 *мм*, состоят стенки из плотной смеси лимонита и кремнезема. Ячейки пустые или заполнены в той или иной мере лимонитом. Эта структура наиболее часта в том случае, когда халькопирит в виде небольших скоплений включен в кварц. В аналогичной обстановке пирит не дает никакого ячеистого лимонита. После него остается лишь полость с намазками лимонита на стенках или даже вовсе без лимонита.

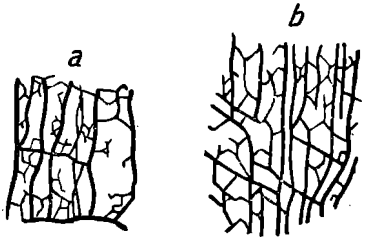


Рис. 13. Схемы ящичных текстур лимонита, образовавшегося из халькопирита. По Блэнчарду и Босуэллу. × 5.

a — лимонит из Крестон Верд, Мексика; *b* — лимонит из Дэквесн, Аризона.

Второй тип — это лимонит с *тонкой ящичной текстурой*. Он отличается от первого лишь меньшим диаметром ячеек, колеблющимся в пределах от 0,01 *мм* до 0,5 *мм*, и нередко эта ячеистая текстура может быть констатирована только под лупой. Обычно затем вся масса лимонита, обладающего подобной текстурой, не превышает 2—3 *см* в наибольшом размере. Ячейки, как правило, заполнены крайне тонкопорошковатым, пылеобразным лимонитом. Характерна и окраска — темная желто-оранжевая.

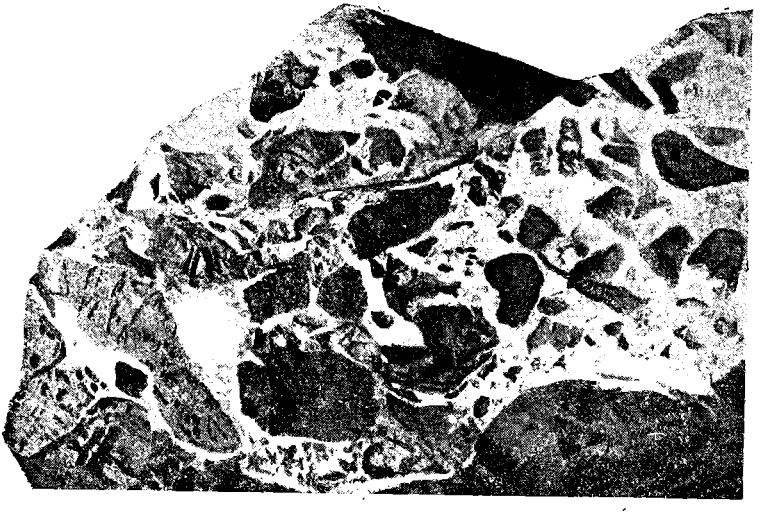


Рис. 14. Лимонит с грубой ящичной текстурой, образовавшийся из халькопирита, заключавшегося в виде отдельных скоплений в кварце. × 1,2. Месторождение Лос Алиадос, Мексика. Фото Блэнчарда-Босуэлла.

Третий тип — *лимониты с плотной текстурой и смоляным, лаковым блеском*, близкие к так называемой смоляной медной руде, одной из разновидностей которой они в сущности и являются. Лимо-

ниты эти очень не стойки, представляют обычно одни из самых ранних продуктов изменения халькопирита и быстро переходят в ящичные и другие лимониты.

Для халькозина наиболее специфичным оказался тип так называемого *рельефного лимонита*. Это тонко порошковатая, но все же устойчивая лимонитовая масса, в которой иногда заметен каркас крайне тонкой ячеистой текстуры. Под лупой поверхность рельефного лимонита напоминает тонко истолченный сахар. Характерен и цвет черты — глубокий оранжевый или красновато-оранжевый. В штуфе цвет более темный, переходящий почти в черный. Следует отметить, что этот рельефный лимонит может образовываться и при замещении борнита, ковеллина и галенита, с некоторыми правда местными отличиями.

Для борнита выделено было пять характерных лимонитов.

Первый, наиболее важный и наиболее легкий для диагностики, это лимонит с ящичной текстурой, в которой

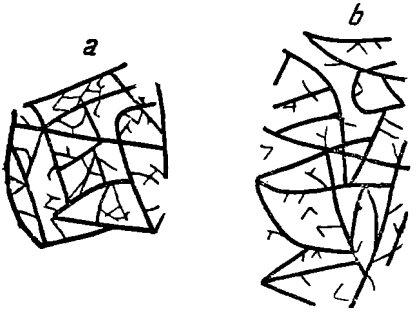


Рис. 15. Схемы ящичных текстур лимонита, образовавшегося из борнита (по Блэнчарду и Босуэллу). × 5.

a — лимонит из Лукаут, Новая Мексика; *b* — лимонит из Ингельмайн, Калифорния.

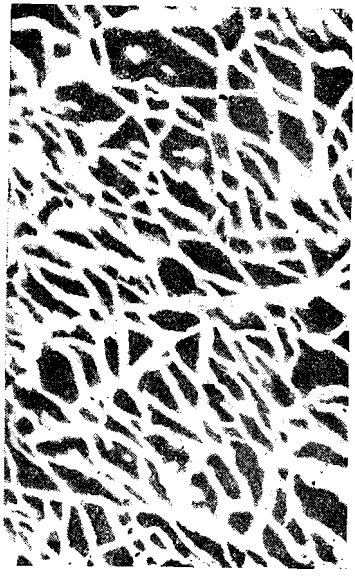


Рис. 16. Ящичная текстура лимонита, образовавшегося из борнита. × 5. Месторождение Руби Майн, Калифорния. Фото Блэнчарда-Босуэлла.

отдельные ячейки похожи на сферические треугольники (рис. 15, 16). Размер ячеек от 1,0 *мм* до 10 *мм*, при толщине стенок от 0,05 *мм* до 0,5 *мм*. Всегда, в той или иной мере ячейки заполнены лимонитом, сильно затемняющим в отдельных случаях характер текстуры.

Второй тип это *лимонитовая губка*, встречающаяся и среди лимонитов, происшедших от замещения халькопирита, сфалерита, галенита, пирита, пирротина и других минералов.

Отличие борнитовой лимонитовой губки заключается в нередком развитии среди преобладающей губковой текстуры отдельных участков с ясной ящичной текстурой, подобной вышеописанной. Кроме того, хотя вообще размеры ячеек лимонитовых губок различного происхождения колеблются в широких пределах для одной и той же

губки, в борнитовой — эти колебания особенно значительны. По сравнению затем с пиритовой губкой, борнитовая, как правило, имеет гораздо более тонкие стенки. Так у пиритовой губки часто толщина стенок превосходит даже диаметр отдельных ячеек, у борнитовой же толщина стенок в 5—25 раз менее диаметра ячеек.

Третий тип — *плотный лимонит, с шлакоподобной поверхностью*, чрезвычайно близкий к соответственному лимониту галенитового происхождения.

Четвертый тип, близкий к предыдущему — *плотный лимонит, напоминающий по текстуре каолин*, с многочисленными трещинами полигональной отдельности. Окраска его чаще всего оранжево-красная. Подобные лимониты образуются и из других минералов и Блэнчард и Босуэлл приводят ряд тонких особенностей борнитового «глинистого» лимонита, позволяющих отличить его от остальных.

Пятый тип — *рельефный лимонит*, аналогичный вышеописанному для халькозина. Под лупой правда в борнитовом продукте нередко можно заметить следы ящичной текстуры с треугольным очертанием ячеек.

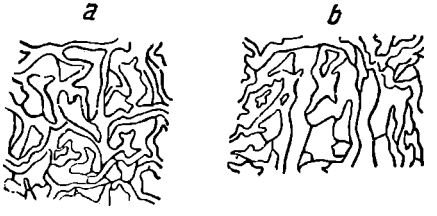


Рис. 17. Схемы ящичных текстур лимонита, образовавшегося из тетраэдрита. По Блэнчарду и Босуэллу. × 5.

a — лимонит из Жиллеспай, Новая Мексика; *b* — лимонит из Уорлдс Файр, Аризона.

И наконец для тетраэдрита Блэнчард и Босуэлл наиболее характерным типом считают лимонит с такой ящичной текстурой, в которой общий рисунок каркаса напоминает контуры изогипс на карте местности с резким рельефом (рис. 17 и 18). Авторы даже называют этот лимонит — контурным лимонитом.

Второй тип лимонита, происходящего из тетраэдрита, гораздо менее распространенный и гораздо менее характерный нежели первый — лимонит «коагулированного типа», то есть более или менее плотный, с участками ясной колломорфной текстуры. Он легко может быть смешан с соответственным лимонитом, происходящим из пирита, но, как правило, проявляется чаще всего вместе с «контурным лимонитом». Оба типа лимонитов тетраэдритового происхождения обычно имеют окраску от шоколадного до темнокоричневого цвета.

В заключение этого краткого обзора различных лимонитов, возникающих при изменении медных сульфидов, надо заметить, что использование текстур и других особенностей лимонитов, для целей качественной и количественной реконструкции, должно производиться с большими предосторожностями и с полным учетом обстановки. Уже указывалось например, что в условиях быстрой нейтрализации или при окислении более или менее сплошных сульфидных руд пропадают в значительной мере различия лимонитов, обусловленные характером замещенного сульфида. Да и помимо этого целый ряд усложнений и неопределенностей вносят мало заметные детали обстановки.

Нелишним будет затем подчеркнуть, что наилучшим приемом для

изучения особенностей лимонитов данного района, в целях интерпретации выходов, будет исследование лимонитов в окисленных рудах с уцелевшими еще сульфидами.

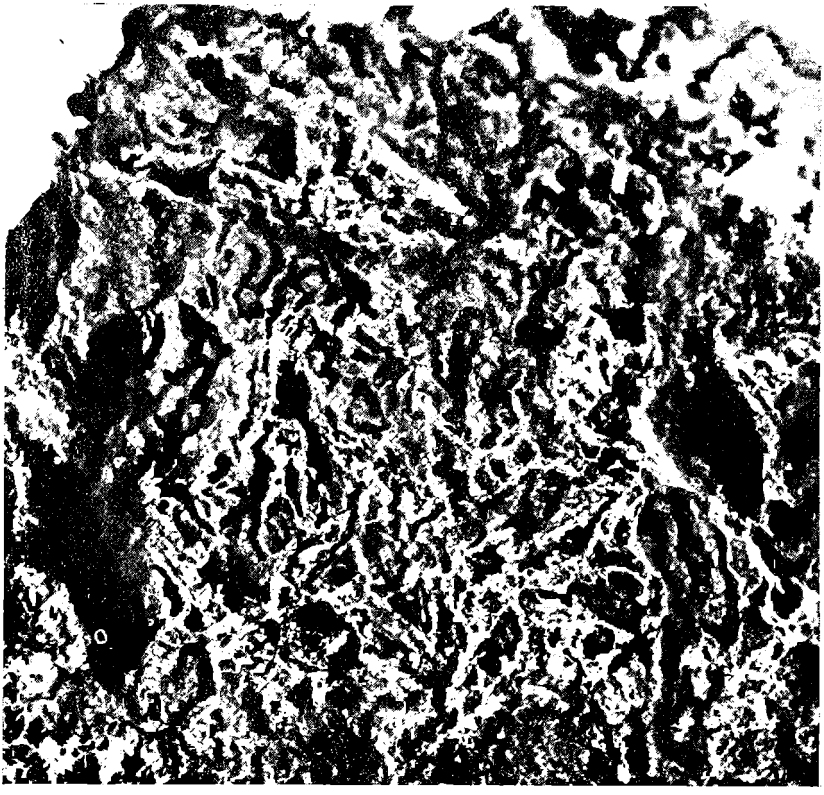


Рис. 18. «Контурный» лимонит, с обильными примазками сурьмяных окислов, образовавшийся из тетраэдрита. × 6. Месторождение Элькхорн, Монтана. Фото Блэнчарда-Босуэлла.

В этом случае, как уже отмечалось, возможно с наибольшей определенностью проследить все переходы от сульфида до лимонита и полученные данные использовать затем при интерпретации бессульфидных участков данного выхода или других выходов в том же районе.

4. СВИНЕЦ

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Гипогенная минералогия свинца представлена довольно большим количеством видов. Действительно, помимо галенита известны обширные серии сульфоантимонитов и сульфоарсенитов свинца (иногда с медью или серебром), сравнительно изобильные своеобразные

силикаты, затем некоторые антимониты, антимониаты, арсениты, ферриты и т. п.

Однако, за исключением галенита и двух-трех сульфоантимонитов и сульфоарсенитов, все остальные относятся к числу крайне редких минералов. Так в частности почти все несульфидные гипогенные минералы свинца известны лишь из двух месторождений — Лангбан (Швеция) и Франклин Фэрнэс (США), месторождений, обладающих своеобразнейшим генезисом, а большая часть сульфоарсенитов обнаружена пока только в Биннентале (Швейцария).

И если исключить все эти редкости, то останется всего несколько более или менее распространенных гипогенных минералов свинца.

Среди них преобладающее значение имеет бесспорно галенит, неизменный почти минерал гипогенных свинцовых руд. Остальные, к которым относятся буланжерит, джемсонит, бурнонит и быть может отдельные сульфоарсениты (иорданит, гуитерманит) являются обычными минералами-примесями. В очень редких случаях они получают широкое распространение. Так известны большие скопления джемсонита в Цимапан (Мексика) и в некоторых месторождениях района Арабиа (Невада), значительное развитие буланжерита в свинцово-цинковых рудах В. Забайкалья, где он нередко является даже главным рудным минералом, богатство гуитерманитом месторождений Сильвертон (Колорадо) и иорданитом Андреевского месторождения на Южном Урале.

Но как минералы-примеси, перечисленные сульфоантимониты и быть может некоторые сульфоарсениты пользуются относительно широким распространением и при детальных исследованиях констатируются во многих свинцово-цинковых месторождениях.

В связи с той важностью, которую представляет галенит в гипогенной минералогии свинца, уместным будет сделать несколько замечаний относительно его состава.

В подавляющем большинстве случаев состав галенита прекрасно отвечает формуле — PbS, и примеси, если исключить тонкие прорастания другими минералами, как правило, большой роли не играют.

Из этих примесей главное значение принадлежит серебру, находящемуся в галените в твердом растворе. Количество серебра, растворенного в галените, вероятно в виде Ag_2S, не превышает обычно 0,1%, чаще же гораздо ниже, а в месторождениях типа Миссури падает даже до нескольких тысячных и десятитысячных процента[1].

Помимо серебра, в редких случаях в галенитах обнаруживается висмут, и известны разности, где содержание висмута, растворенного в галените, достигает нескольких процентов[2].

Далее Нишихара *(16)* отмечает нередкое присутствие в галенитах марганца, возможно связанное правда с механической примесью сульфида марганца (алабандина).

---

[1] Более подробно о серебре галенитов сообщается ниже при описании серебра.

[2] Так например в Ледвилле *(70)* был встречен галенит состава, примерно отвечающего формуле $Ag_2S \cdot Bi_2S_3 \cdot 11PbS$, обладавший физическими свойствами, несколько отличными от соответствующих для нормального галенита.

В Скьелдевик (Норвегия) галенит по Шетелигу *(71)* содержит 2,85% Bi.

Остальные примеси (Sb, Cu и т. п.), а также и более высокие содержания серебра нежели указывавшиеся выше, часто приводимые в анализах галенита, связаны, как правило, с тонкими прорастаниями его другими минералами, такими как бурнонит, фальэрцы, сульфоантимониты и сульфоарсениты серебра, свинца и т. п. В ряде случаев возможно эти прорастания обусловлены распадом твердых растворов.

ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ГИПОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ СВИНЦА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

Мы ограничимся здесь рассмотрением характера изменений лишь галенита и сульфоантимонитов, в связи с тем, что все другие гипогенные минералы свинца, как только что указывалось, обладают совершенно ничтожным распространением.

ГАЛЕНИТ

Окисление галенита в водяно-воздушных условиях, согласно всех имеющихся данных, идет согласно реакции:

$$PbS + 2O_2 = PbSO_4.$$

В начальные стадии окисление и замещение галенита сульфатом (англезитом) идет довольно быстро, и как экспериментальные наблюдения, так равно и исследования полуокисленных свинцовых руд единообразно показывают, что галенит по скорости изменения занимает одно из первых мест среди главнейших сульфидов. Но по мере того как окисление прогрессирует, скорость его становится меньше, в связи с тем, что получающийся продукт—$PbSO_4$, обладая ничтожной растворимостью (всего 0,041 *г/л* при 18°C), не удаляется, а остается преимущественно на месте окисляющегося сульфида, постепенно замещая последний и тем самым затрудняя доступ вод, несущих кислород к еще неизмененным частям зерна или скопления зерен галенита. И так как краевые части последних в первую очередь подвергаются окисляющему действию вод, то нередко случается, что эти краевые части нацело замещаются англезитом, в то время как в центральных участках остался еще более или менее свежий галенит. Образуется своего рода защитная корка, сильно замедляющая дальнейший прогресс окисления. И именно этим обстоятельством, а не устойчивостью галенита объясняется тот факт, что даже в сильно проработанных зонах окисления, где уже вовсе не осталось других сульфидов, нередко можно встретить свежий или полуокисленный галенит в рубашке вторичных продуктов. Прекрасная спайность галенита предопределяет правда некоторую равномерность развития окисления, распространяющегося вдоль спайных трещин по всей массе данного зерна, но это имеет значение лишь для отдельных зерен, а не для скопления их, и кроме того на краях зерен окисление все же прогрессирует быстрее.

Англезит, являющийся первым продуктом окисления галенита,

в присутствии углекислоты оказывается неустойчивым и постепенно замещается карбонатом — церусситом:

$$PbSO_4 + CO_2 + H_2O = PbCO_3 + H_2SO_4$$

или

$$2PbSO_4 + Ca(HCO_3)_2 = 2PbCO_3 + CaSO_4 + H_2SO_4.$$

Церуссит, обладая совершенно уже ничтожной растворимостью (всего 0,001 *г/л* при 18°С), сравнительно устойчив в условиях зоны окисления и очень долго в последней может сохраняться.

Таким образом галенит замещается англезитом и англезит замещается церусситом. Этот парагенетический ряд (сульфид — сульфат — карбонат), столь типичный для зоны окисления вообще, является основным и исключительно распространенным для окисленных свинцовых руд. Обычно при этом замещение церусситом англезита начинается непосредственно вслед за образованием первых его порций, и часто можно наблюдать, как англезит, развиваясь вдоль спайных трещин галенита в виде тонких жилок, в центральных частях последних уже замещается церусситом.

Особенно же быстро и универсально проходит замещение англезита церусситом в карбонатной обстановке, так как в этих условиях воды более обогащены углекислотой, и серная кислота, образующаяся при вышеприведенных реакциях, нейтрализуясь, не препятствует дальнейшему превращению англезита в церуссит.

Церуссит в последующем развитии зоны окисления, несмотря на свою большую устойчивость, может подвергнуться ряду изменений, замещаясь другими соединениями свинца, лимонитом, частью выщелачиваясь и т. п.

На характеристике этих изменений, очень редко достигающих значительного развития, мы остановимся ниже; сейчас же перейдем к рассмотрению действия на галенит других активных окислителей и растворителей зоны окисления — $Fe_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 и $CuSO_4$. Окисный железный сульфат, судя по результатам экспериментов Нишихара (*16*) и Кука [1], оказывает на галенит, хотя и не слишком резкое, но все же бесспорное окисляющее действие, идущее скорее всего по реакции

$$2PbS + 2Fe_2(SO_4)_3 + 3O_2 + 2H_2O = 2PbSO_4 + 4FeSO_4 + \\ + 2H_2SO_4,$$

причем, если серная кислота тем или иным путем удаляется, наряду с англезитом может образовываться и лимонит.

Англезит в дальнейшем замещается церусситом, и в результате действия на галенит — $Fe_2(SO_4)_3$ образуются смеси лимонита с англезитом или церусситом, или с тем и другим одновременно.

Нередко в этих же условиях совместно с лимонитом, англезитом и церусситом развивается и плюмбоярозит — $PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot$

[1] Результаты экспериментов Кука приведены у Эммонса (*1*, 326).

$\cdot 6H_2O$, образование которого можно было бы представить следующей реакцией непосредственного действия $Fe_2(SO_4)_3$ на галенит:

$$PbS + 3Fe_2(SO_4)_3 + 12H_2O = PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O + \\ + 6H_2SO_4.$$

В окисленных рудах свинца смеси описанного типа и особенно смеси церуссита и отчасти англезита с лимонитом пользуются очень широким распространением, создавая впечатление, что $Fe_2(SO_4)_3$ играет большую роль в окислении галенита. Однако более детальные исследования показывают, что чаще мы имеем здесь дело не с прямым действием $Fe_2(SO_4)_3$ на галенит, а с переработкой им церуссита, возникшего в результате водяно-воздушного окисления галенита.

Переработка эта, скорее всего, идет таким путем:

$$3PbCO_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O = 3PbSO_4 + 2Fe(OH)_3 + 3CO_2$$

или

$$PbCO_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 11H_2O = PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O + \\ + 5H_2SO_4 + CO_2,$$

и в дальнейшем, по мере уменьшения концентраций $Fe_2(SO_4)_3$, и англезит и плюмбоярозит вновь перейдут в церуссит [1].

Можно думать поэтому, что роль $Fe_2(SO_4)_3$ в окислении галенита не так уже велика, и что водяно-воздушное окисление имеет гораздо большее значение.

Серная кислота действует на галенит еще более слабо нежели $Fe_2(SO_4)_3$, и вряд ли замещение англезитом галенита путем обработки последнего серной кислотой имеет сколько-нибудь широкое распространение в зоне окисления.

Нишихара (*16*) связывает даже образование сероводорода, при действии серной кислоты на галенит, с включениями алабандина в последний.

Наконец, что касается действия медного сульфата, то совершенно бесспорна некоторая его роль в окислении галенита, так как нередкое развитие ковеллина в приконтактовых участках и на самих контактах галенита с замещающими его англезитом и церусситом достаточно убедительно говорит за осуществление следующей реакции:

$$PbS + CuSO_4 = PbSO_4 + CuS.$$

Итак в начальные стадии окисления галенита, наряду с главным продуктом — англезитом, образуются церуссит, лимонит и отчасти плюмбоярозит.

В дальнейшем все более и более прогрессирующее замещение церусситом и англезита и плюмбоярозита приводит к тому, что церуссит оказывается главным свинцовым минералом зоны окисления и благодаря своей устойчивости сохраняется в значительных коли-

[1] При этом плюмбоярозит обычно распадается на смесь лимонита с церусситом или англезитом.

чествах даже в такие стадии, когда в окисленных рудах вовсе уже исчезают и сульфиды и сульфаты.

Он частично может замещаться, подвергаясь обработке соответствующими растворами, лимонитом, разнообразными фосфатами, арсениатами, оксихлоридами и т. п., и даже переходить вновь под влиянием H_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ и $CuSO_4$ в различные сульфаты и в том числе в англезит и плюмбоярозит, но, как правило, все эти замещения совершаются крайне медленно и обычно в небольшом масштабе.

СУЛЬФОАНТИМОНИТЫ

Никаких экспериментальных данных по вопросу об окислении сульфоантимонитов свинца нет, и здесь приходится ограничиваться лишь результатами исследований окисленных руд соответственного состава.

Эти же исследования в большинстве случаев совершенно определенно говорят за чрезвычайно легкую окисляемость сульфоантимонитов свинца. Так Андерсон (*21*), изучавший руды, заключавшие джемсонит, дает следующий ряд по убывающей скорости окисления—джемсонит, сфалерит, тетраэдрит, галенит, халькопирит, пирит.

Быстрая окисляемость сульфоантимонитов свинца констатирована была также и при исследованиях автора в В. Забайкальи и Нопфа (*72*) в Неваде (месторождения района Арабиа).

При этом почти постоянно одним из первых продуктов изменения сульфоантимонитов свинца оказывался биндгеймит, аморфный минерал, ближе всего отвечающий по составу водному пироантимониату свинца — $Pb_2Sb_2O_7 \cdot nH_2O$ и быть может представляющий даже смесь окислов и гидроокислов сурьмы и свинца. Наряду с биндгеймитом в качестве первых продуктов констатировались также и англезит и церуссит. Последний скорее образуется за счет изменения англезита и особенно биндгеймита, который вообще не является устойчивым и может замещаться смесью церуссита и окислов сурьмы.

В связи со всем сказанным процесс окисления например буланжерита можно схематически представить в таком виде:

$$5PbS \cdot 2Sb_2S_3 + 36O_2 + mH_2O = 2(Pb_2Sb_2O_7 \cdot nH_2O) + PbSO_4 + 10H_2SO_4$$

или

$$5PbS \cdot 2Sb_2S_3 + 22\,O_2 = 2Sb_2(SO_4)_3 + 5PbSO_4,$$

причем крайне неустойчивый сульфат сурьмы, быстро гидролизируясь, распадается на гидроокислы и серную кислоту.

В дальнейшем биндгеймит и англезит, омываясь водами, несущими углекислоту, могут перейти в церуссит, и смесь последнего с трудно подвижными окислами сурьмы и является обычным продуктом более или менее далеко зашедшего окисления буланжерита.

МИГРАЦИЯ И ОСАЖДЕНИЕ СВИНЦА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

В зоне окисления свинец на первых же стадиях изменения сульфидов дает такие трудно растворимые соединения, что в подавляющем

большинстве случаев не приходится говорить о сколько-нибудь значительной его миграции. Это один из наименее подвижных элементов сульфидных руд, часто даже обогащающийся в зоне окисления за счет выноса других более подвижных элементов и прежде всего за счет выноса своего почти неизменного спутника — цинка. У поисковиков эта малая подвижность свинца, трудная его выщелачиваемость нашла отражение в следующем правиле: если зона окисления заключает руды непромышленные по свинцу, то непромышленными будут по этому металлу и сульфидные руды. Правило это, если внести в него поправки на различие в технологических особенностях руд окисленных и сульфидных[1], нельзя не признать вполне обоснованным многочисленными фактами. И лишь в редких случаях удается констатировать некоторое обеднение свинцом отдельных участков зоны окисления и особенно приповерхностного слоя. Локк (*3*, 86) указывает например, что в западных штатах Северной Америки непосредственные выхода на поверхность, как правило, обеднены свинцом по сравнению с участками, расположенными немного глубже. Однако, подчеркивает он, обеднение не настолько значительно, чтобы воспрепятствовать правильной интерпретации выхода.

Аналогичные примеры приводят и Босуэлл и Блэнчард (*49*).

Это обеднение приповерхностного слоя зоны окисления, даже таким трудно подвижным элементом как свинец, ничего удивительного не представляет. Приповерхностный слой является ареной наиболее интенсивного окисления и выщелачивания, здесь затем особенно большую роль играют некоторые органические соединения, вероятно сообщающие свинцу достаточную подвижность.

Но даже и более глубоко залегающие участки зоны окисления могут при известных условиях претерпеть значительное освобождение от свинца. Действительно, представим себе случай чрезвычайно длительной переработки поверхностными водами одной и той же порции рудного материала, случай, осуществляющийся при долгой стабильности уровня грунтовых вод. Церуссит, в который по преимуществу будут превращены все остальные свинцовые минералы, подвергаясь в течение длительнейшего срока действию нейтральных или слабо щелочных бикарбонатных вод, хотя и медленно, но все же будет выщелачиваться. И это тем более возможно, что образующийся под действием углекислоты бикарбонат свинца обладает уже заметной растворимостью, превышающей например в воде, насыщенной углекислотой, в 20,8 раз растворимость нормального карбоната (Андерсон — *73*). Таким образом в зоне окисления, достигшей конечных стадий развития, вполне может осуществиться значительный вынос свинца. Случай этот хотя и очень редок, но его всегда нужно иметь в виду при пользовании вышеприведенным правилом поисковиков.

Помимо описанной миграции свинца в бикарбонатной форме существуют и другие пути его переноса в зоне окисления.

Так, судя по косвенным данным, плюмбоярозит, в немалых коли-

---

[1] И разумеется исключивши колебания в содержаниях, вызванные первичным характером оруденения.

чествах образующийся иногда в зоне окисления, обладает в кислотных водах довольно значительной растворимостью. И следовательно, если в изобилии имеется $Fe_2(SO_4)_3$, при действии которого на церуссит преимущественно и возникает плюмбоярозит, и воды достаточно кислотны, могут осуществиться условия, благоприятствующие значительной миграции свинца в начальные и срединные стадии развития зоны окисления.

Интересно в связи с этим упомянуть, что Лафлин (*74*) в описании месторождений Ледвилля отмечает факт развития значительных скоплений плюмбоярозита в нижних частях некоторых залежей окисленных свинцовых руд.

Аналогичную плюмбоярозиту роль могут играть и близкие к нему соединения, такие как коркит — $2PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 2SO_3 \cdot 6H_2O$ и бэдантит — $2PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 2SO_3 \cdot 6H_2O$, образующиеся правда изобильно лишь в специальных условиях богатства фосфором или мышьяком зоны окисления. В В. Забайкальи например при большом обычно содержании мышьяка в рудах, автору неоднократно приходилось наблюдать случаи несомненного переноса свинца в виде сложных мышьяково-кислых соединений.

Если обратиться теперь к условиям, благоприятствующим миграции свинца в плюмбоярозитовой или близких формах, то мы встретимся с теми же самыми неоднократно уже упоминавшимися условиями, благоприятными для миграции всех почти элементов сульфидных руд — пиритностью рудного материала, относительной сухостью климата, неактивностью обстановки, хорошей водопроницаемостью. В этих условиях следовательно, даже в начальные и срединные стадии развития зоны окисления, не исключаются случаи значительного выщелачивания свинца из отдельных участков.

Не без влияния затем остается и относительно высокая растворимость свинцовых соединений в хлоридных водах, обусловленная очевидно тем, что $PbCl_2$ растворим в чистой воде при температуре в 18° С, в количестве 14,9 *г/л*. В обычном случае, при крайне незначительном содержании водами зоны окисления хлоридов, последние конечно не окажут заметного действия, но например в областях с повышенной хлоридностью вод (при наличии соленосных отложений, в бессточных районах и т. п.) возможно ожидать значительных перемещений свинца в зоне окисления.

Мало выяснен наконец вопрос о вероятной миграции свинца в водах, содержащих гумусовые соединения, вопрос чрезвычайно важный в отношении выщелачивания свинца из приповерхностного слоя.

В свете всего вышеизложенного о характере миграции свинца в зоне окисления вряд ли вызывает какой-нибудь интерес вопрос о путях его фиксации. И пожалуй следует лишь подчеркнуть, что общие особенности поведения свинца в зоне окисления почти целиком исключают возможность образования какой-либо зоны вторичного сульфидного обогащения. Необходимые для этого условия — перевод свинца в раствор, передвижение раствора достаточной концентрации вниз к сульфидным рудам и реакция этого раствора с сульфидами, в подавляющем большинстве случаев осуществлены быть не могут.

И кроме того сравнительно низкое положение свинца в серии Шюрмана (см. выше) требует повышенной концентрации его в растворах, для того чтобы осуществились реакции обменного разложения с сульфидами.

МИНЕРАЛОГИЯ СВИНЦА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Относительно большая устойчивость первых же продуктов окисления галенита — англезита и церуссита обусловливает резкое преобладание этих минералов над всеми другими свинцовыми минералами в окисленных рудах. И именно они, и преимущественно церуссит, и являются наиболее характерными, наиболее распространенными свинцовыми соединениями в зоне окисления. Исключение составляют лишь окисленные руды, происшедшие из материала, заключавшего свинец, преимущественно в виде сульфоантимонитов. В этом случае место англезита и церуссита занимает биндгеймит, в дальнейшем правда переходящий в те же самые обычные минералы свинца.

Кроме того специфически мышьяковистые сульфидные руды нередко дают окисленный материал, в котором свинец в главной массе представлен мышьяковокислыми соединениями — такими как миметезит, бэдантит.

И очень редки случаи преобладающего развития в зоне окисления других минералов свинца.

Парагенетические соотношения в окисленных свинцовых рудах весьма типичны и можно сказать весьма постоянны, определяясь в основном обычным рядом: сульфид — сульфат — карбонат. Все остальные многочисленные минералы свинца развиваются преимущественно за счет замещения карбоната, реже сульфата и еще реже сульфида.

Иначе говоря в большинстве случаев они являются более поздними членами парагенетических рядов нежели карбонат. Детали их положения в этих рядах, а равно и условия образования освещаются в нижеприводимом обзоре супергенной минералогии свинца.

САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Самородный свинец . . . . . Pb

Очень редкий минерал окисленных свинцовых руд, условия образования которого, вероятно связанные с резко восстановительной обстановкой, совершенно не изучены. Бесспорно констатирован лишь в единичных случаях. В частности заслуживает упоминания факт относительно широкого развития самородного свинца в зонах окисления небольших месторождений рудного района Вуд Ривер в Айдао. Здесь самородный свинец, по данным Шэннона (75), встречался вместе с литаргитом и ледгиллитом в таких соотношениях: самородный свинец — литаргит — ледгиллит. Интересно отметить между про-

чим, что в одном из месторождений этого района («Аризона») самородный свинец являлся в некоторых участках даже главным рудным минералом.

СУЛЬФИДЫ

Галенит . . . . . PbS

В силу и общих условий зоны окисления, и в связи с малой подвижностью свинца здесь, вторичный галенит исключительно редко констатируется в окисленных рудах. В сущности в литературе почти отсутствуют вполне убедительные примеры образования сколько-нибудь значительных количеств галенита даже в зоне вторичного сульфидного обогащения.

В этой связи следует заметить также, что указываемая некоторыми авторами супергенность отдельных сульфоантимонитов свинца представляется весьма сомнительной. При детальных исследованиях эти сульфоантимониты почти неизменно оказывались бесспорными гипогенными минералами.

ОКИСЛЫ

Массикот (глет) . . . . . PbO (ромбический)
Литаргит . . . . . PbO (тетрагональный)
Платтнерит . . . . . PbO_2

Из окислов свинца только массикот сравнительно нередко присутствует в окисленных рудах, являясь при этом обычно третьестепенной примесью.

Относительно широкое развитие его указывается лишь Ботвеллом (*76*) в зонах окисления свинцово-цинковых месторождений Парк Сити (Юта).

Парагенетическое положение массикота не вполне ясно. Он образуется иногда непосредственно как будто бы из галенита, в других же случаях, и это чаще, из церуссита.

ГАЛОИДЫ И ОКСИГАЛОИДЫ

Котунит . . . . . $PbCl_2$
Матлокит[1] . . . . . $PbFCl$
Мендипит[2] . . . . . $2PbO \cdot PbCl_2$
Лоретгонт . . . . . $6PbO \cdot PbCl_2$
Перцилит . . . . . $PbCl_2 \cdot CuO \cdot H_2O$
Кументгеит . . . . . $4PbCl_2 \cdot 4CuO \cdot 5H_2O$
Псевдоболеит . . . . . $5PbCl_2 \cdot 4CuO \cdot 6H_2O$
Хлороксифит . . . . . $PbCl_2 \cdot PbO \cdot CuO \cdot H_2O$
Диаболеит . . . . . $PbCl_2 \cdot PbO \cdot CuO \cdot 2H_2O$
Болеит . . . . . $9PbCl_2 \cdot 8CuO \cdot 3AgCl \cdot 9H_2O$

---

[1] Матлокиту ранее приписывался состав — $PbO \cdot PbCl_2$. Исследования Ниёвенкампа (*77*) показали, что в действительности состав матлокита — $PbFCl$.

[2] Близок к мендипиту, ближе не изученный оксихлорид свинца, называемый давиезитом.

Известны еще четыре оксихлорида свинца:

Пенфильдит . . . . . $2PbCl_2 \cdot PbO$
Фриэлерит . . . . . $2PbCl_2 \cdot PbO \cdot H_2O$
Лаурионит . . . . . $PbCl_2 \cdot PbO \cdot H_2O$ (ромбический)
Паралаурионит . . . . . $PbCl_2 \cdot PbO \cdot H_2O$ (моноклинный)

в зонах окисления еще не обнаруженные, развивающиеся в свинцовых шлаках Лаурион (Греция) в связи с действием на последние морской воды.

Все хлориды и оксихлориды свинца минералы очень редкие, образующиеся в зоне окисления лишь при повышенном содержании NaCl поверхностными водами. В частности нередко их развитие в месторождениях, расположенных в пустынных областях, где воды сплошь и рядом несут большие количества галоидных солей. По времени образования это обычно более поздние минералы нежели церуссит.

ИОДАТЫ

Швартцембергит . . . . . $7PbO \cdot J_2O_5 \cdot 3PbCl_2$

Об этом очень редком минерале можно сказать то же самое, что и о хлоридах и оксихлоридах.

КАРБОНАТЫ

Церуссит . . . . . $PbO \cdot CO_2$
Гидроцеруссит[1] . . . . . $3PbO \cdot 2CO_2 \cdot H_2O$
Фосгенит . . . . . $PbO \cdot CO_2 \cdot PbCl_2$
Плюмбомалахит . . . . . $PbO \cdot 3CuO \cdot 3CO_2 \cdot H_2O$?
Дундазит . . . . . $PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot 4H_2O$
Бокспутит . . . . . $6PbO \cdot Bi_2O_3 \cdot 3 \cdot O^3CO_2$

Как уже указывалось, церуссит самый распространенный минерал окисленных свинцовых руд. Условия его образования описывались выше, и здесь мы остановимся лишь на некоторых особенностях проявления церуссита в окисленных рудах.

Чрезвычайно типично развитие его в виде тесных смесей с лимонитом, внешне часто ничем не отличимых от обычных лимонитов зоны окисления и нередко обусловливающих при невнимательном изучении пропуск церуссита (а вместе с ним иногда и свинца) в рудах[2].

Возникновение этих смесей связано преимущественно с обработкой церуссита растворами, содержащими $Fe_2(SO_4)_3$, и потому особенно характерны они для свинцовых месторождений, богатых пиритом[3].

---

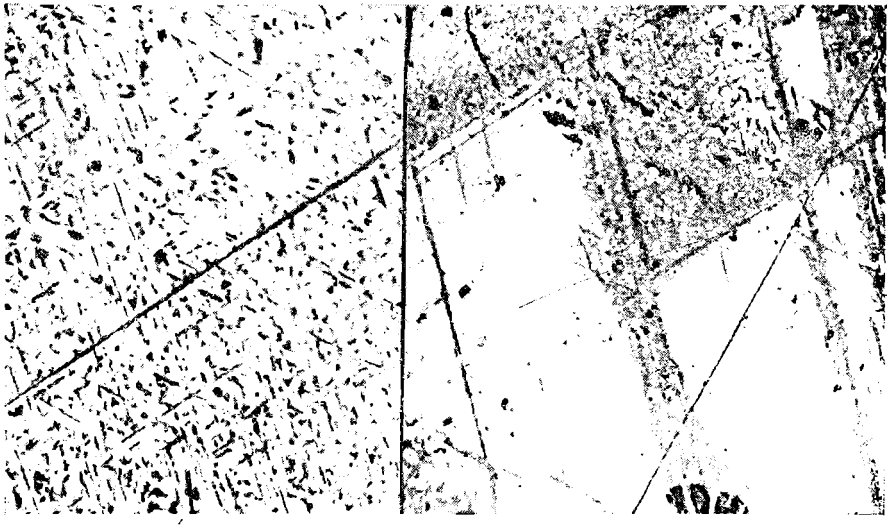
[1] Плюмбонакрит, которому приписывают состав — $4PbO \cdot CO_2 \cdot H_2O$, возможно идентичен гидроцерусситу или даже является смесью карбонатов с окислами.

[2] Интересен способ различения лимонитов с церусситом от лимонитов безрудных, сообщаемый Б. С. Бэтлером (*78*, 100) — «присутствие церуссита в лимонитовом материале может быть часто констатировано при разламывании руды, так как если есть свинцовые минералы — получается характерный хрустящий, скрипящий звук».

Горняки Ачисайского рудника (Средняя Азия) между прочим отличают именно таким путем безрудный железистый материал от рудного.

[3] Разумеется подобные тесные смеси церуссита и лимонита могут возникать и при окислении средне- и тонкозернистых галенито-пиритовых руд.

Другая разность, заслуживающая быть отмеченной, это так называемая «черная свинцовая руда», представляющая церуссит (и реже англезит), более или менее равномерно пигментированный крайне мелкими зернышками галенита. Образуются подобные разности вероятно таким путем. Окисление галенита развивается преимущественно вдоль спайных трещин, и в некоторых случаях это обусловливает довольно правильное распределение в пределах данного зерна вторичных продуктов и остатков сульфида (рис. 19). При дальнейшем прогрессе окисления могут остаться лишь островки сульфидного материала в массе вторичных продуктов, причем островки эти, будучи в известной мере защищены от окисления, иногда сохраняются



a b

Рис. 19. Характер развития англезита и церуссита в галените. Мальцевско-Килгинское месторождение, Восточное Забайкалье. Фото Л. В. Радугиной. *a* — × 160; *b* — × 275

достаточно долго. Но впоследствии конечно изменятся и они и вся масса приобретает тогда обычную для церуссита окраску.

П. П. Пилипенко (*23*, 477), описывая церуссит Заводинского рудника, отмечает, что здесь наблюдаются три стадии его развития. «Первая стадия — образование темносерой разности, находящейся в тесном смешении с продуктами распада галенита, которые и окрашивают ее в темный цвет. Эта разность имеет сплошное иногда слоистое строение. Вторая стадия — перекристаллизация первой разности с выделением кристаллов церуссита пластинчатого габитуса, бесцветных или окрашенных в светлобурый цвет. Третья стадия — образование снежно-белой волокнистой разности».

Помимо описанных разностей с лимонитом и с остаточным галенитом, церуссит дает множество других разностей, ничего специфичного не представляющих. Следует подчеркнуть лишь нередкое разви-

тие крупных и прекрасно образованных кристаллов церуссита, усаживающих стенки тех или иных пустот и ясно доказывающих своим положением, что они образовались путем переноса свинцовых соединений в растворе.

ПЛЮМБАТЫ

Миниум (сурик) . . . . . Pb_3O_4

Очень редкий минерал, и к тому же в ряде случаев его возникновение несомненно связано с пожарами в рудниках.

Так в единственном случае встречи миниума в В. Забайкальи, в Михайловском месторождении его образование обусловлено было именно указанной причиной. Аналогичное сообщает П. П. Пилипенко (*23*, 447—448) и для миниума Заводинского рудника на Алтае.

И вообще образование миниума в обычных условиях зоны окисления возбуждает некоторые сомнения.

МАНГАНИТЫ

Цезаролит . . . . . $PbO \cdot 3MnO_2 \cdot H_2O$
Коронадит . . . . . $PbO \cdot 2MnO_2$

СУЛЬФАТЫ

Англезит . . . . . $PbO \cdot SO_3$
Ланаркит . . . . . $2PbO \cdot SO_3$
Ледгиллит . . . . . $4PbO \cdot SO_3 \cdot 2CO_2 \cdot H_2O$
Караколит . . . . . $Pb(OH)Cl \cdot Na_2O \cdot SO_3$
Плюмбоярозит[1] . . . . . $PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$
Линарит . . . . . $2(Pb,Cu)O \cdot SO_3 \cdot H_2O$
Каледонит . . . . . $2(Pb,Cu)O \cdot SO_3 \cdot CO_2 \cdot H_2O$?
Биверит . . . . . $PbO \cdot CuO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 4H_2O$

Англезит, первый продукт окисления галенита, и после церуссита являющийся самым распространенным свинцовым минералом в окисленных рудах, резко все же уступает в количественном развитии церусситу. Случаи специфически англезитовых, а не церусситовых окисленных свинцовых руд, сравнительно очень редки. Как правило, англезит только тогда обильно встречается в зоне окисления, когда последняя имеет еще достаточное количество неразложенных сульфидов, с которыми англезит тесно обычно ассоциирует. Иначе говоря англезит является типичнейшим минералом ранних стадий развития зоны окисления.

Плюмбоярозит, чрезвычайно по внешним своим особенностям похожий на ярозит и, как последний, часто пропускаемый в общей массе железистого материала зоны окисления, весьма возможно обладает гораздо бо́льшим распространением чем это обычно

[1] Идентичен вероятно с плюмбоярозитом вегазит — $PbO \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 4H_2O$.

считается. В пользу такого предположения говорят условия образования плюмбоярозита (взаимодействие $Fe_2(SO_4)_3$ с галенитом или церусситом), несомненно крайне часто осуществляющиеся почти в любой зоне окисления свинцового месторождения. Интересно, что при более или менее детальных исследованиях окисленных руд присутствие плюмбоярозита и иногда в больших количествах констатируется весьма часто. Б. С. Бэтлер (*42*) например обнаружил его в десятках месторождений в Юта и в некоторых случаях в промышленных количествах.

В связи с неустойчивостью плюмбоярозита в нейтральных или очень слабо кислых растворах, он в последующие стадии развития зоны окисления легко сравнительно разлагается, переходя в смесь англезита с лимонитом. Англезит затем замещается церусситом, и в результате возникают очень тесные смеси лимонита с церусситом [1].

МОЛИБДАТЫ, ВОЛЬФРАМАТЫ, ХРОМАТЫ

Вульфенит	$PbO \cdot MoO_3$
Эозит	$PbO \cdot (Mo, V)\,O_3$?
Чиллагит	$PbO \cdot (Mo, W)\,O_3$
Штольцит	$PbO \cdot WO_3$ (тетрагональный)
Распит	$PbO \cdot WO_3$ (моноклинный)
Крокоит	$PbO \cdot Cr_2O_3$
Фенициит [2]	$3PbO \cdot 2Cr_2O_3$
Вокелинит	$5\,(Pb, Cu)\,O \cdot 2Cr_2O_3 \cdot P_2O_5$

Из всех перечисленных минералов только вульфенит обладает более или менее широким распространением в зонах окисления свинцовых месторождений, давая здесь иногда даже промышленные скопления.

Вопрос об источнике молибдена, до сих пор не вполне еще ясный, подробно рассматривается ниже (см. описание молибдена), здесь же достаточно будет указать, что молибден зоны окисления может иметь двоякое происхождение.

Он может привноситься сюда водами из боковых пород и, постепенно фиксируясь в виде таких трудно подвижных соединений как молибдаты свинца, обусловить значительные концентрации молибдена.

Другой источник, это те ничтожные количества молибдена, которые очень часто констатируются в гипогенных сульфидных рудах. В последних молибден вероятно присутствует в качестве изоморфной подмеси к некоторым обычным сульфидам, реже в виде рассеянного молибденита и еще реже в виде колюзита.

И наконец отдельные авторы без достаточных оснований приписывают в ряде случаев вульфениту гипогенное происхождение. Развивается вульфенит в окисленных рядах преимущественно путем отложения из растворов на стенках тех или иных полостей в виде отдельных кристаллов, кристаллических корок и т. п. В меньшей

---

[1] Более часто подобные смеси образуются при воздействии $Fe_2(SO_4)_3$ на церуссит и без промежуточной плюмбоярозитовой стадии.

[2] С фенициитом вероятно идентичны — меланохроит и феникохроит.

мере развивается он путем метазоматоза обычных супергенных минералов свинца и особенно часто церуссита. В связи с последним весьма типичен такой парагенезис: галенит — англезит — церуссит — вульфенит.

Вольфраматы и хроматы свинца, представляющие большие редкости и известные лишь в единичных месторождениях и в крайне малых количествах, скорее всего своим возникновением обязаны тем ничтожным содержаниям вольфрама и хрома, которые констатируются иногда в гипогенных сульфидах. Можно отметить кстати, что спектроскопические исследования галенитов из различных месторождений показали присутствие в них хрома, в количествах $0{,}0n$ — $0{,}00n\%$ (*79*). Теми же исследованиями обнаружен и вольфрам в некоторых из обычных сульфидов.

В отношении хрома не невероятен в отдельных случаях и привнос со стороны из боковых пород, и быть может именно с этим связано относительно широкое распространение хроматов в зоне окисления Березовского месторождения на Урале.

Вольфраматы могут развиваться далее в связи с наличием в гипогенных рудах специфически вольфрамовых минералов, таких как шеелит, вольфрамит. В частности именно последним обстоятельством обусловлено относительно широкое развитие штольцита в железной шляпе Сильвер Майн (Миссури), где кварцево-лимонитовый материал, обильно проникнутый ферритунгститом, местами богат штольцитом (*80*).

ФОСФАТЫ[1]

Пироморфит	$9PbO \cdot 3P_2O_5 \cdot PbCl_2$
Коллинит	$9(Pb, Ca)O \cdot 3(P, V)_2O_5 \cdot PbCl_2$
Кампилит	$9PbO \cdot 3(P, As)_2O_5 \cdot PbCl_2$
Тзумебит	$5(Pb, Cu)O \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$
Плюмбогуммит	$2PbO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 7H_2O$
Розьерезит	$Al_2O_3, CuO, PbO, P_2O_5, H_2O$
Гинсдалит	$2PbO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O$
Коркит	$2PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O$

Из фосфатов свинца наиболее часто констатируется пироморфит, являющийся в сущности рядовой примесью в окисленных свинцовых рудах.

Не исключена возможность, что нередки и сложные фосфаты типа гинсдалита и коркита, более трудно диагностируемые нежели пироморфит и вероятно часто пропускаемые. Б. С. Бэтлер, в частно-

---

[1] В список фосфатов не включены, как не типичные для зоны окисления сульфидных месторождений, своеобразные фосфаты свинца и урана из Казоло (Катанга, Бельгийское Конго). Здесь в верхних частях месторождения встречены были: девиндит — $PbO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$; ренардит — $PbO \cdot 4UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 9H_2O$; стасит — $4PbO \cdot 8UO_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 12H_2O$; дюмонтит — $2PbO \cdot 3UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$; парсонсит — $2PbO \cdot UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$. На тех же основаниях, что и перечисленные фосфаты Казоло, в дальнейшем обзоре супергенной минералогии свинца опущены: кюрит — $2PbO \cdot 5UO_3 \cdot 4H_2O$ (Казоло); фурмарьерит — $PbO \cdot 5UO_3 \cdot 10H_2O$ (Шинколобве, Катанга); казолит — $3PbO \cdot 3UO_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$ (Казоло).

сти, отмечает относительно широкое развитие коркита в окисленных зонах Юта (*42*), а гинсдалит был найден (*1*, 333) в значительных количествах в Голден Флисс (Колорадо).

Образование пироморфита в редких случаях связывается с непосредственным действием на галенит растворов, несущих фосфор и хлор; обычно этот минерал есть результат переработки церуссита и замещает последний. Следует отметить кстати известную подвижность свинца в подобных растворах, так как характер развития пироморфита в рудах (заполнения полостей, кристаллические корки на стенках пустот, отдельные наросшие кристаллы и т. п.) ясно говорит в ряде случаев за перенос свинца.

АРСЕНИАТЫ

Шультенит	$2PbO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Миметезит	$9PbO \cdot 3As_2O_5 \cdot PbCl_2$
Дуфтит	$2PbO \cdot 2CuO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Байлдонит[1]	$4(Pb, Cu)O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
Карминит	$3PbO \cdot 5Fe_2O_3 \cdot 6As_2O_5$
Лоссепит	$4PbO \cdot 9Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6As_2O_5 \cdot 33H_2O$
Бэдантит	$2PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O$

Известны затем еще следующие супергенные свинцовые минералы, содержащие мышьяк:

Бэллит	PbO, Cr_2O_3, As_2O_3....
Георгиадезит	$3PbO \cdot 3PbCl_2 \cdot As_2O_5$

Первый скорее всего представляет смесь, а второй обнаружен лишь в свинцовых шлаках (Лаурион, Греция), подвергавшихся действию морских волн.

Два из вышеперечисленных арсениатов свинца — миметезит и бэдантит являются нередко весьма важными минералами окисленных руд, происшедших от изменения сульфидного материала, богатого мышьяком. В В. Забайкальи например оба они представляют постоянные минералы зоны окисления, развиваясь здесь иногда даже в промышленных количествах. Аналогичное наблюдается в месторождениях Такели (Средняя Азия). Можно вообще подчеркнуть большую склонность свинца к образованию соответственных соединений с мышьяком и считать арсениаты свинца типичнейшими минералами зон окисления полиметаллических мышьяковистых месторождений.

Развиваются миметезит и бэдантит, так же как и фосфаты, преимущественно за счет переработки церуссита, англезита и т. п. минералов, реже их образование можно связывать с непосредственным изменением галенита мышьяковокислыми растворами.

И так же как сложные фосфаты свинца, миметезит и особенно бэдантит часто пропускаются при исследовании окисленных руд. Миметезит при недостаточно детальных исследованиях принимается за пироморфит или же, в случае развития в виде сплошных аггрега-

[1] С байлдонитом вероятно идентичны парабайлдонит и купроплумбит.

тов, за англезит и церуссит. Бэдантит же обычно просто не замечается в общей массе мало-дифференцированного специфически железистого, охристого материала. Обладая однако чрезвычайно своеобразными оптическими свойствами, он, как и коркит, весьма легко идентифицируется под микроскопом.

Супергенное происхождение миметезита и бэдантита в подавляющем большинстве случаев никаких сомнений не вызывает, но нельзя отрицать конечно, что в некоторых условиях возможно и гипогенное их образование.

Так указывалось уже, что при гипабиссальном положении металлоносных очагов вполне вероятно достижение термальными растворами, еще не потерявшими многих из заключенных в них соединений, таких горизонтов, где растворы могут смешаться с поверхностными водами, несущими свободный кислород. В результате создается возможность отложений термальными растворами некоторых минералов, типичных для супергенных процессов.

Очевидно однако, что подобные условия осуществляются очень редко и случаев вполне бесспорного гипогенного происхождения таких минералов, как миметезит, вульфенит, англезит, малахит и т. п., неизвестно или почти неизвестно. И пожалуй наиболее еще убедительным является случай, описываемый Альфельдом (*81*). Именно, в месторождении Ломитос (Боливия) миметезит, представляющий главный рудный минерал, развивается совместно с кальцитом и халцедоном за счет метазоматоза дацита, причем многие особенности парагенезиса, текстуры, общего характера проявления и т. п. говорят за гипогенное его образование. Никаких других свинцовых минералов в месторождении встречено не было, и помимо миметезита, кальцита и халцедона обнаружены в небольших количествах лишь барит, лимонит, питтицит и какой-то ближе еще не изученный кальциево-цинковый арсениат [1]. Миметезит в этом месторождении развивается в больших количествах, и автор отмечает, что «многие тысячи тонн свинца заключает месторождение в форме миметезита». Среднее содержание руд — 2-3% Pb, но встречаются участки, где содержание доходит до 5-10% Pb.

Надо сказать все же, что доказательства Альфельда в пользу гипогенного происхождения миметезита не производят впечатление безусловно убедительных [2]. К тому же, как видно из описания, месторождение вскрыто незначительно и только с поверхности.

ВАНАДАТЫ

Ванадинит . . . . . $9PbO \cdot 3V_2O_5 \cdot PbCl_2$
Эндлихит. . . . . $9PbO \cdot 3(V, As)_2O_5 \cdot PbCl_2$
Чилеит [3] . . . . . медь содержащий ванадинит.

---

[1] Автор предположительно выделяет его как новый минерал под названием «брикерита».

[2] В частности нередкие тесные ассоциации миметезита с лимонитом и питтицитом возбуждают особенно сильные сомнения относительно гипогенного происхождения.

[3] Он же называется купрованадинитом.

Деклуазит	$4(Pb,Zn)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$
Купродеклуазит [1]	$4(Pb,(Cu)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$
Хугелит	водный ванадат Pb и Zn
Бракебушит	$3(Pb,Mn,Fe)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$?

Вопрос относительно источников ванадия в окисленных зонах свинцово-цинковых месторождений подробно разбирается ниже при описании ванадия.

Здесь же укажем только, что вопрос этот вполне аналогичен соответственному вопросу для молибдена зон окисления свинцовых месторождений и имеет те же самые решения. Общий характер проявления ванадатов также очень близок к соответственному для молибдатов, и следует кстати отметить крайне нередкое совместное развитие изобильных ванадатов и молибдатов. В частности у нас в Союзе известны два свинцовых месторождения — Кзыл-Эспе (Казакская степь) и Сулейман-Сай (Средняя Азия), зоны окисления которых богаты и ванадинитом и вульфенитом. А насколько значительно иногда бывает накопление ванадия в окисленных частях свинцово-цинковых месторождений, показывает Брокен Хилл (Северная Родезия), зона окисления которого представляет одно из крупнейших ванадиевых месторождений.

Парагенетические соотношения ванадатов довольно характерны, и они, как правило, являются одними из наиболее поздних свинцовых минералов. Так для Кзыл-Эспе и Сулейман-Сая, по Е. М. Янишевскому (*82*), типичен следующий парагенезис: церуссит—вульфенит—ванадинит.

АНТИМОНИТЫ И АНТИМОНИАТЫ

Надорит	$PbO \cdot Sb_2O_3 \cdot PbCl_2$
Биндгеймит [2]	$2PbO \cdot Sb_2O_5 \cdot nH_2O$?

Как отмечалось уже, биндгеймит обычнейший первый продукт изменения сульфоантимонитов свинца и при богатстве последними гипогенных руд могут возникать своеобразные «биндгеймитовые шляпы», констатированные например Нопфом (*72*) для джемсонитовых месторождений района Арабиа (Невада).

Шэннон, изучавший биндгеймиты (*83*), подчеркивает резко выраженную тенденцию сурьмы в условиях зоны окисления давать соединения со свинцом преимущественно в виде биндгеймита. И во всех почти изученных им случаях, если в сульфидной свинцовой руде присутствовала сурьма, в зоне окисления развивался в тех или иных количествах биндгеймит.

О ЛИМОНИТАХ ОКИСЛЕННЫХ СВИНЦОВЫХ РУД

В подавляющем большинстве случаев мы застаем выход окисляющегося свинцового (или полиметаллического) месторождения в таком состоянии, что не представляет большого труда составить грубое

[1] С ним вероятно идентичны моттрамит и пситтацинит.

[2] Возможно представляет смесь окислов и гидроокислов сурьмы и свинца.

впечатление о характере развития и о количестве галенита, первоначально присутствовавшего в руде. Обусловливается это, как уже неоднократно подчеркивалось, крайне малой подвижностью свинца в условиях зоны окисления. Но так как перенос и выщелачивание его все же в некоторых специальных случаях (и особенно при длительнейшей переработке выхода поверхностными водами) возможны, заслуживает внимания вопрос о том, что остается на месте тех или иных свинцовых минералов после полного почти удаления из них свинца.

Если изначальный рудный материал не заключал вовсе железосодержащих сульфидов, то в общем случае останутся конечно только пустоты выщелачивания.

Рис. 20. Схема «спайной» ящичной текстуры лимонита, образовавшегося из галенита. По Блэнчарду и Босуэллу. × 3. Месторождение Лаун Хилл, Квинсленд.

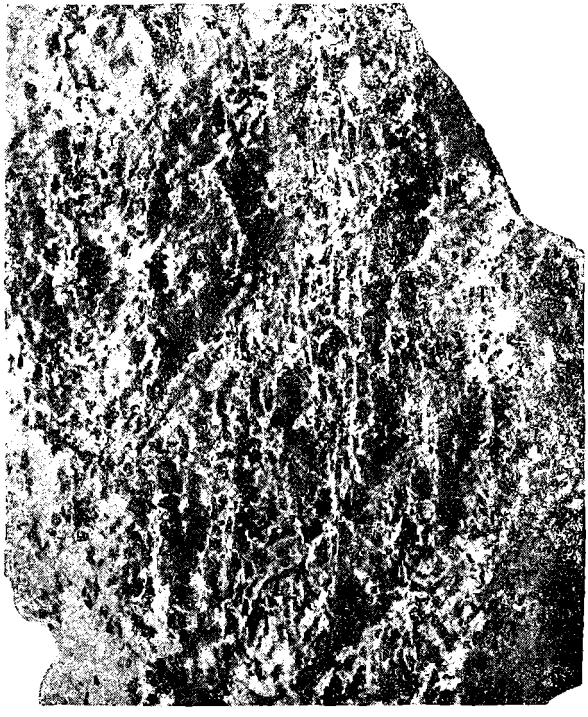


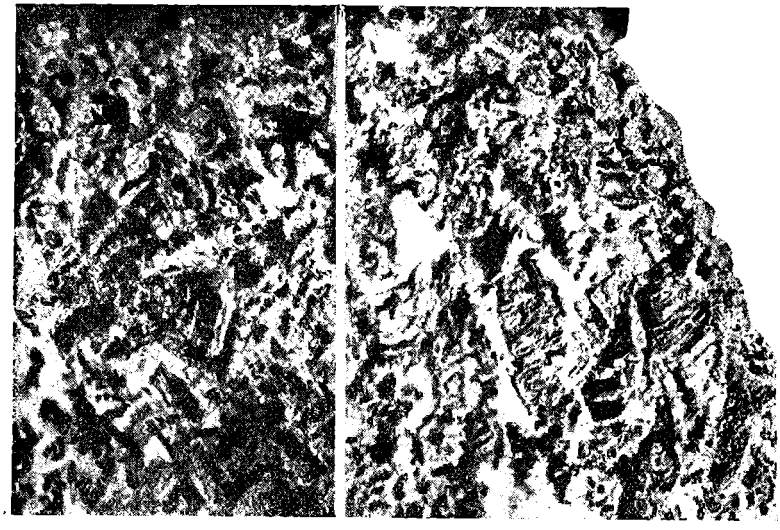
Рис. 21. Лимонит со «спайной» ящичной текстурой, образовавшийся из галенита. × $1^1/_2$. Месторождение Лаун Хилл, Квинсленд. Фото Блэнчарда-Босуэлла.

При наличии же железосодержащих сульфидов и прежде всего пирита, нельзя исключить возможность образования лимонитовых псевдоморфоз по галениту или продуктам его окисления — англезиту и церусситу.

Действительно мы уже видели выше, что при действии $Fe_2(SO_4)_3$ на галенит или церуссит, и особенно в последнем случае, вполне вероятно образование лимонита. Кроме того при достаточно интенсивной обработке $Fe_2(SO_4)_3$ свинцовых минералов может осуществиться значительное выщелачивание свинца путем перевода его в раствор в виде сложных основных сульфатов типа плюмбоярозита и т. п.

Таким образом могут возникнуть полностью почти освобожденные от свинца лимонитовые псевдоморфозы по свинцовым минералам.

И в связи с тем, что галенит обладает прекрасной спайностью и что изменение его развивается преимущественно вдоль этих спайных трещин, вполне возможно ожидать некоторой консервации системы спайных трещин в конечном лимонитовом продукте. Предположение это нашло подтверждение в результатах исследований Блэнчардом и Босуэллом (*49* и *53*) текстур лимонитов, происшедших из свинцовых минералов. Так оказалось, что среди многочисленных типов соответственных лимонитов, многообразие которых обусловлено различием условий замещения и выщелачивания, относительно значительным распространением пользуются лимониты, обладающие своеобразной «спайной» ящичной текстурой («cleavage» boxwork).



a b

Рис. 22. Пирамидальная ящичная текстура лимонита, образовавшегося из галенита. × $1^1/_4$. Фото Блэнчарда-Босуэлла.

a — лимонит из Брокен-Хилл, Австралия; *b* — лимонит из месторождения близ Тепик, Мексика.

Общее представление об этой текстуре лимонитов дают рис. 20 и 21, ясно показывающие грубую консервацию системы спайных трещин галенита. Ячейки как и всегда могут быть почти пустыми или, и это чаще, заполнены в той или иной мере охристым и особенно шлаковидным лимонитом, сильно затемняющими иногда специфический характер текстуры. Величина ячеек различна у различных лимонитов, толщина же стенок, как правило, крайне незначительна, всего 0,05 — 0,005 *мм*. Окраска в свежем изломе охряно-оранжевая, на выветрелых же поверхностях варьирует от охряно-оранжевой до темношоколадной и в общем близка к окраске лимонитов борнитового происхождения.

Авторы отмечают обычное более четкое выражение в описывае-

мой ящичной текстуре лишь одного спайного направления, обусловливающего общий «грубо-параллельный» вид каркаса [1].

В наилучшем своем развитии эта «спайная» ящичная текстура появляется при замещении лимонитом «ортодоксального, симметрически отложенного, более или менее крупнозернистого и сплошного аггрегата галенита» замечают авторы. В этом случае стенки каркаса без особых изменений своего направления могут переходить от одного зерна данного аггрегата в другое и в результате весь аггрегат ведет себя как единичное зерно. В случае же аггрегата резко разноориентированных зерен может появиться своеобразная пирамидальная ящичная текстура (рис. 22). И наконец нередко возникает другая разновидность спайной текстуры — V-образная ящичная текстура (рис. 23), характерная для среднезернистых частью гнейсовидных галенитовых аггрегатов. Выдающейся особенностью этой текстуры является то, что стенки ячеек очень часто двойные.

Рис. 23. Схема V-образной ящичной текстуры лимонита, образовавшегося из галенита. По Блэнчарду и Босуэллу. × 3. Месторождение Руби Хилл, Невада.

Кроме описанного лимонита со спайной ящичной текстурой, представляющегося наиболее специфичным и наиболее простым для интерпретации, свинцовые минералы дают серию других лимонитов.

Так при изменении тонкозернистых аггрегатов возникают типичные губковые лимониты, близкие к губковым лимонитам иного происхождения и потому неблагоприятные для интерпретации. Затем очень часто образуются плотные и порошковатые лимониты, особенно распространенные в том случае, когда замещению подвергается не полуокисленный галенит, а нацело уже превращенный в англезит или церуссит. Эти лимониты также мало благоприятны для интерпретации.

В большинстве случаев однако в них, равно как и в вышеотмеченном губковом лимоните, при тщательном исследовании (и преимущественно под лупой) можно обнаружить участочки с реликтами спайных ящичных текстур.

5. ЦИНК

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ ЦИНКА

Цинк обладает сравнительно простой гипогенной минералогией, и если исключить обладающие ничтожным развитием вуртцит, цинксодержащие фальэрцы и очень редкие, встреченные только в Франклин Фэрнэс, различные силикаты, шпинеллиды [2], арсениаты и окислы, то останется лишь один гипогенный минерал цинка — сфалерит, пользующийся широким распространением.

В дальнейшем мы и рассмотрим поведение цинка в зоне окисления сульфидных месторождений, принимая за исходный продукт только один сфалерит.

---

[1] Объяснения причин возникновения этой особенности они не дают.

[2] Гаршт, цинковая шпинель, известен и из других месторождений, помимо Франклин Фэрнэс, но в совершенно незначительных количествах.

Распространенность его в сульфидных месторождениях чрезвычайно велика, и в сущности очень редки случаи находки сульфидных руд, вовсе свободных от сфалерита. Особенно же специфична ассоциация сфалерита с галенитом, ассоциация, дающая начало так называемым полиметаллическим рудам.

Вообще можно сказать, что геохимия цинка в гипогенном цикле процессов минералообразования исключительно близка к соответственной геохимии свинца. И, как увидим ниже, настолько же различна их геохимия в процессах экзогенного цикла. В то время как свинец является одним из наиболее трудно подвижных элементов в этих условиях, цинк принадлежит к группе элементов наиболее подвижных.

Из особенностей сфалерита, отражающихся на ходе процессов его окисления и растворения, необходимо отметить следующие.

Прежде всего его прекрасную спайность по ромбическому додекаэдру, доставляющую обильную (и правильную) систему путей, по которым прогрессирует окисление.

Далее — обычное наличие изоморфных примесей, главными из которых являются железо, марганец и кадмий. Количество железа в некоторых разностях (так называемых марматитах) доходит до 20%. Помимо изоморфных примесей, для многих сфалеритов чрезвычайно типично обилие тонко рассеянных механических подмесей. Эти подмеси, являющиеся результатом распада твердых растворов, метазоматоза и т. п., чаще всего представлены халькопиритом, реже пирротином, галенитом, станнином и т. п.

И наконец важно отметить исключительно низкий потенциал, которым обладает сфалерит по сравнению со всеми другими обычными сульфидами. Как известно из опытов Готтшалька и Бючлера, потенциал сфалерита (против меди в дистиллированной воде) выражается всего в (—0,2) — (— 0,4) V, в то время как у большинства других сульфидов он достигает (+ 0,15) — (+0,35) V.

ОКИСЛЕНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ СФАЛЕРИТА

Сфалерит и по всем экспериментальным данным и по полевым наблюдениям принадлежит к числу наиболее легко окисляемых сульфидов. Особенно же быстро идет его окисление и растворение, когда он находится в контакте с другими сульфидами, обстоятельство, обусловленное исключительно низким (см. выше) потенциалом сфалерита. Уже приводились данные экспериментов, показывающие многократное ускорение окисления и растворения сфалерита в случае нахождения его в контакте с другими сульфидами. Так в контакте с марказитом сфалерит окислялся в 10-14 раз быстрее по сравнению со случаем, когда он окислялся в тех же условиях один. При этом надо напомнить, что другой сульфид (с более высоким потенциалом), находящийся в контакте со сфалеритом, окисляется наоборот гораздо более медленно по сравнению с нормальным случаем.

Все указанное делает понятным, почему в смешанных сульфидных рудах сфалерит окисляется одним из первых и чаще самым первым. Становится понятным также и то, что загрязненные механическими

подмесями (например эмульсионной вкрапленностью халькопирита) сфалериты окисляются при прочих равных условиях гораздо более быстро нежели сфалериты чистые или бедные примесями. Интересно заметить кстати, что и более железистые сфалериты окисляются значительно быстрее чем сфалериты маложелезистые.

Можно вообще сделать вывод, что среди всех разностей сфалерита наиболее устойчивыми являются светлые, маложелезистые разности, почти свободные от механических включений.

Переходя теперь к рассмотрению действия на сфалерит главнейших окислителей и растворителей зоны окисления, надо сразу же подчеркнуть, что все они — $H_2O + O_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 и $CuSO_4$ — действуют на сфалерит почти столь же сильно, как и на пирротин.

Реакции взаимодействия сфалерита со всеми этими соединениями можно представить в таком виде:

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

$$2ZnS + 2Fe_2(SO_4)_3 + 3O_2 + 2H_2O = 2ZnSO_4 + 4FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

или

$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S$$

$$ZnS + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2S$$

$$ZnS + CuSO_4 = ZnSO_4 + CuS.$$

Действие на сфалерит и $Fe_2(SO_4)_3$ и H_2SO_4, как показывает ряд экспериментов (см. выше соответственные серии), весьма сильное, и это в связи еще с большой разницей потенциалов сфалерита и пирита делает понятным, почему так быстро проходит окисление сфалерита в богатых пиритом рудах.

Получающийся в результате всех написанных выше реакций цинковый сульфат обладает исключительно большой растворимостью (531,2 *г/л* при 18° С) и в общем случае легко покидает окисляющийся сфалерит. Последний, постепенно выщелачиваясь, в конце концов оставляет или пустоту (заполняемую или незаполняемую посторонним материалом), или в подходящих условиях замещается лимонитом, возникающим как за счет железа, содержащегося в самом сфалерите, так и за счет железа $Fe_2(SO_4)_3$. Гораздо реже и преимущественно в специфически карбонатной обстановке окисление и растворение сфалерита сопровождается бок-о-бок идущим взаимодействием $ZnSO_4$ с бикарбонатами, результирующимся в замещении сфалерита смитсонитом.

Все остальные первоначальные стадии замещения окисляющегося сфалерита имеют совершенно ничтожное развитие и здесь разбираться не будут.

В заключение характеристики окисления сфалерита подчеркнем еще раз важный для оценки выходов факт легкой разлагаемости сфалерита в условиях зоны окисления. Очень часто в полуокисленных рудах, заключающих обильные уцелевшие от окисления сульфиды, относительное количество среди них сфалерита далеко не отвечает

первоначальному его содержанию. Факт этот, при использовании остаточных сульфидов для реконструкции исходного продукта, всегда следует помнить.

МИГРАЦИЯ И ОСАЖДЕНИЕ ЦИНКА В УСЛОВИЯХ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ

Как уже указывалось, цинк один из наиболее подвижных элементов в условиях зоны окисления, резко отличаясь в этом отношении от своего обычного гипогенного спутника — свинца. И насколько для последнего ярко выражена тенденция к полному почти задерживанию в пределах зоны окисления, настолько же для цинка выражена тенденция к рассеянию.

Эта тенденция к рассеянию проявлена у цинка гораздо более резко нежели даже у меди. Действительно растворимость цинкового сульфата (531.2 *г/л* при 18° С) значительно превосходит растворимость медного сульфата (172 *г/л* при 20° С). В то же время цинковый сульфат столь же, если даже не более, устойчив, как и медный, он не гидролизируется, не окисляется и не восстанавливается.

Кроме того, и это особенно важно подчеркнуть, количество устойчивых цинковых соединений, могущих образоваться в зоне окисления или в смежных с ней областях, значительно уступает количеству соответственных соединений для меди.

В частности громадное значение имеет то обстоятельство, что цинк в противоположность меди почти не дает супергенных сульфидов (см. выше положение цинка в серии Шюрмана). И если медь, покинув зону окисления, во многих случаях и часто в больших количествах задерживается в зоне вторичного сульфидного обогащения, для цинка это места не имеет. Попав в зону вторичного сульфидного обогащения, цинк выносится боковой и т. п. циркуляцией грунтовых вод за пределы месторождения и в общем случае рассеивается, вовсе не давая промышленно интересных концентраций. Иначе говоря в процессе окисления даже богатых цинком руд возможна и действительно весьма часто осуществляется громадная потеря цинка, безполезно рассеиваемого в общем кругообороте грунтовых вод.

Факторы, благоприятствующие миграции цинка, те же самые, что и описанные выше для других металлов, и здесь следует только подчеркнуть, что в случае цинка, требования, предъявляемые к этим факторам, могут быть значительно снижены.

Так, как это мы увидим ниже, достаточная миграция цинка происходит даже в почти нейтральных водах и в сильно карбонатной среде.

Перейдем теперь к вопросу, что же может задержать цинк в пределах зоны окисления?

И полевые наблюдения и общий анализ геохимии рассматриваемой зоны единогласно говорят за то, что главной и наиболее универсально проявленной формой осаждения цинка в этих условиях является осаждение в виде карбонатов. Все остальные формы, не исключая и фиксации цинка в виде силикатов и алюмосиликатов, имеют совершенно подчиненное значение.

Карбонат цинка обладает ничтожной растворимостью (всего 0,04 *г/л* при 18° С), и очевидно, что реакции типа:

$$RCO_3 + ZnSO_4 = ZnCO_3 + RSO_4$$

могут иметь широкое развитие при условии достаточного снабжения цинковым сульфатом. Экспериментально взаимодействие цинкового сульфата с карбонатами (преимущественно кальцитом) изучалось рядом авторов: Р. Уэллсом (*12*), Г. Нишихарой (*84*), Уангом (*85*), Л. Э. Ротман (*86*), и если есть значительные расхождения в оценке скорости этой реакции, то факт образования цинкового карбоната остается бесспорным.

Так Уангом были проделаны следующие эксперименты. Известняк, в одном случае слегка доломитизированный, в другом богатый органическим материалом, обрабатывался $\frac{N}{20}$ раствором $ZnSO_4$ (4,365 *г* $ZnSO_4$ в 1000 *кб. см* H_2O). Опыт продолжался в течение 4-х месяцев, при комнатной температуре, в закрытой колбе, в которую спорадически впускался воздух. В конце 4-х месяцев известняк в каждом случае покрылся тонкой корой цинкового карбоната. При этом оказалось, что в случае доломитизированного известняка высадилось около $^1/_3$ цинка и в случае известняка, загрязненного органическим материалом, высадился весь цинк.

Несколько противоречат этим данным результаты экспериментов Нишихары, интересные в отношении роли щелочей при образовании $ZnCO_3$. Нишихарой в 300 *кб. см* $\frac{N}{10}$ раствора $ZnSO_4$ вводился кусок кальцита, причем после трехнедельного стояния оказалось, что никакого взаимодействия между раствором и кальцитом не было.

При прибавлении же в раствор нескольких капель H_2SO_4 реакция протекала очень резко, но быстро обрывалась в связи с тем, что кальцит покрывался коркой гипса, прекращавшего дальнейшее взаимодействие с раствором.

Здесь очевидно происходили такие реакции:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 + 2H_2O = H_2CO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

и

$$ZnSO_4 + H_2CO_3 = ZnCO_3 + H_2SO_4.$$

Для предотвращения образования гипса в раствор добавлено было небольшое количество (a pinch) NaCl, в присутствии которого вместо гипса получался хорошо растворимый $CaCl_2$:

$$ZnSO_4 + CaCO_3 + 2NaCl = ZnCO_3 + Na_2SO_4 + CaCl_2.$$

И после прибавления NaCl реакция взаимодействия $ZnSO_4$ с $CaCO_3$ прошла до конца в течение всего 10 часов.

Вполне вероятно конечно, что щелочи в некоторых случаях играют важную роль в образовании $ZnCO_3$, но столь же несомненно, что взаимодействие между $ZnSO_4$ и $CaCO_3$ может проходить и без

их участия. Трехнедельный срок эксперимента и притом единичного, показавшего отсутствие такого взаимодействия, говорит еще очень мало.

В этой связи особенно ценны результаты, полученные в самое недавнее время Л. Э. Ротман при изучении системы ZnO — CaO — SO_3 — CO_2. Так оказалось например, что реакция между $\frac{N}{5}$ раствором $ZnSO_4$ и толченым известняком при постоянном взбалтывании проходит до конца в течение 25 дней. В тех же условиях, но с известняком в кусках, по истечении года высадилось 39,1 % Zn, находившегося в растворе. Таким образом не вызывает никаких сомнений, что при просачивании в известняк вод, несущих растворенный $ZnSO_4$, цинк может высаживаться в виде карбоната.

Вместе с тем следует резко подчеркнуть, что реакция эта протекает все же достаточно медленно и что характер циркуляции вод, характер карбонатного материала и целый ряд других условий, помимо состава вод, имеет громадное значение в процессе образования карбоната цинка.

Гораздо менее важной, но все же достаточно распространенной является затем фиксация цинка в виде силикатов и главным образом в виде каламина — $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$.

Характер процесса образования цинковых силикатов и в частности каламина в условиях зоны окисления не вполне еще ясен, так как соответственные эксперименты не дали удовлетворительных результатов. Получены были И. Уангом (*85*) и Л. Э. Ротман (*86*) аморфные цинковые силикаты состава $ZnSiO_3$ и Zn_2SiO_4, но ни в одном случае не удалось получить хотя бы аморфного аналога каламина. Полевые же наблюдения показывают, что каламин сравнительно широко развивается в зонах окисления и преимущественно, и это весьма важно подчеркнуть, за счет переработки карбонатов цинка соответственными водами. Иначе говоря в силу еще не совсем понятных для нас причин непосредственное образование каламина за счет взаимодействия цинкового сульфата с теми или иными кремнекислыми соединениями, как правило, не имеет места. А значит фиксация цинка в виде каламина есть просто дальнейшее развитие карбонатных форм его осаждения. Не будь последних, не было бы в подавляющем большинстве случаев и сколько-нибудь широкого развития каламина.

Перечисленными способами осаждения цинка в виде карбонатов и отчасти силикатов (каламина и совсем редко виллемита) и ограничиваются в сущности наиболее важные, наиболее распространенные формы его фиксации в пределах зоны окисления. Разнообразные манганиты, фосфаты, арсениаты, ванадаты и т. п. соединения цинка имеют в этом отношении совершенно второстепенное значение, образуясь к тому же аналогично каламину преимущественно за счет переработок карбонатов цинка.

Остается сказать несколько слов относительно задержки цинка в пределах зоны окисления путем адсорбции его теми или иными высокодисперсными веществами. Вообще говоря адсорбция ими цинка имеет место и мы знаем цинк-содержащие каолины, псиломеланы и т. п., но ни в одном еще случае не было отмечено достаточно

широкого развития подобных соединений, более или менее богатых цинком.

Таким образом судьба цинка в зоне окисления может быть совершенно различной, в зависимости от того, в какой среде — карбонатной или не карбонатной — происходит окисление руд. В первом случае цинк может задержаться и даже дать богатые местные концентрации в пределах окисляющегося рудного тела или близ него, во втором случае цинк по преимуществу рассеется в общем кругообороте грунтовых вод. Вопрос о местных концентрациях цинка в зоне окисления в виде карбонатных или силикатно-карбонатных руд имеет большое практическое значение, в связи с чем вопрос этот и разбирается ниже более или менее детально.

ОКИСЛЕНИЕ ЦИНК-СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДНЫХ РУД В КАРБОНАТНОЙ СРЕДЕ

Классическим примером подобного случая является случай окисления сфалерит-содержащих руд, заключенных в карбонатные боковые породы, и с него наиболее удобно начать изложение особенностей поведения цинка в карбонатной среде.

Возьмем при этом следующий конкретный случай, вообще весьма широко распространенный и к тому же прекрасно разобранный рядом американских авторов и прежде всего Лафлином (см. его работы — *87*, *88*, а также *74* и *89*). В сферу окисляющего действия поверхностных вод вошло рудное тело достаточной мощности, падающее под тем или иным углом, залегающее среди известняков и сложенное материалом, состоящим из сфалерита, галенита и пирита с умеренным количеством кварца и каких-либо других жильных минералов.

В начальные стадии окисления подобных руд в первую очередь, согласно вышеизложенных данных о скоростях окисления различных сульфидов, будет изменяться сфалерит и гораздо менее галенит и пирит. Соответственно с этим в водах, омывающих окисляющееся рудное тело, цинковый сульфат вероятно резко преобладает над $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ и H_2SO_4, возникающими от окисления пирита [1]. В дальнейшем воды, содержащие перечисленные соединения, следуя теми или иными каналами и преимущественно опускаясь в область лежачего бока, выйдут за пределы рудного тела и встретят здесь вмещающий известняк.

При этом прежде всего произойдет нейтрализация H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ с параллельным образованием лимонита:

$$H_2SO_4 + CaCO_3 = CaSO_4 + H_2O + CO_2$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3CaCO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3CaSO_4 + 3CO_2.$$

И уже только после ликвидации большей части $Fe_2(SO_4)_3$ и H_2SO_4, воды, содержащие теперь преимущественно $ZnSO_4$ и $FeSO_4$, могут реагировать с известняком, отлагая смитсонит [2]. Действительно

[1] И частью за счет железа, содержащегося в сфалерите.

[2] Так как очевидно в присутствии H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ смитсонит отлагаться не будет.

наблюдения показывают, что очень часто окисляющееся свинцово-цинковое рудное тело, подстилаемое скоплениями смитсонита, отделяется от последнего известняком, интенсивно пропитанным или даже нацело замещенным лимонитом.

Смитсонит, образующийся при взаимодействии $ZnSO_4$ и $FeSO_4$ с известняком, в зависимости от ряда обстоятельств, в частности от количественных соотношений $ZnSO_4$ и $FeSO_4$ и количества свободного кислорода в водах, может иметь различный химический состав — или это будет более или менее чистый смитсонит состава — $ZnCO_3$, или это будет смитсонит железистый, состава $(Zn, Fe)CO_3$, так называемый монгеймит.

Вполне очевидно, что в присутствии обильного свободного кислорода образование железистого смитсонита будет сильно затруднено, так как железо входит в карбонат в двухвалентной форме. Но дело в том, что, как правило, развитие сколько-нибудь значительных скоплений смитсонита описываемым путем имеет место чаще всего в таких участках зоны окисления, где кислорода мало или он даже вовсе отсутствует, иначе говоря в участках крайне замедленной циркуляции вод, расположенных преимущественно в нижних горизонтах зоны окисления или даже ниже уровня грунтовых вод. Объясняется это обстоятельство тем, что при более или менее быстрой циркуляции вод, содержащиеся в последних $ZnSO_4$ и $FeSO_4$ не успеют прореагировать с известняком и сколько-нибудь крупные скопления не смогут образоваться [1].

Таким образом обычно общая обстановка не препятствует отложению железистого смитсонита, и так как воды несут наряду с преобладающим $ZnSO_4$ также и $FeSO_4$, то вполне допустимо ожидать широкого развития именно железистых смитсонитов. Соотношение железа и цинка в этих смитсонитах разумеется может варьировать в широких пределах, определяясь целым рядом факторов (и прежде всего соотношением $ZnSO_4$ и $FeSO_4$, а равным образом растворимостями $ZnCO_3$ и $FeCO_3$), во всей своей совокупности еще не изученных. Во всяком случае резкое преобладание $ZnSO_4$ в рассматриваемой стадии окисления ведет к отложению специфически цинковых карбонатов с вполне подчиненным количеством железа, хотя содержание последнего в отдельных случаях может достигать двадцати и более процентов.

Самое отложение смитсонита происходит, как это очевидно из изложенного, преимущественно путем метазоматоза, и обычно возникают более или менее массивные зернистые аггрегации, часто сохраняющие даже некоторые текстурные особенности замещенного известняка, как например слоистость. Колломорфные текстуры особенно широкого распространения не получают, развиваясь лишь в участках, непосредственно прилегающих к тем или иным полостям и порам, сравнительно нечастым.

В общем нередко смитсонитовые руды этой генерации лишь удельным весом отличаются от замещенной ими пустой породы.

[1] Надо напомнить здесь, что как бы ни расходились данные о скорости реакции $CaCO_3 + ZnSO_4 = ZnCO_3 + CaSO_4$, одно несомненно: скорость эта в средних условиях зоны окисления очень невелика.

Ниже мы увидим, какой резкий контраст и в химическом и в текстурном отношениях представляют некоторые смитсониты более поздних генераций, более поздних стадий развития зоны окисления.

В результате описываемого процесса во вмещающих известняках и преимущественно в области лежачего бока могут образоваться значительные скопления смитсонитовых руд. Каково их положение по

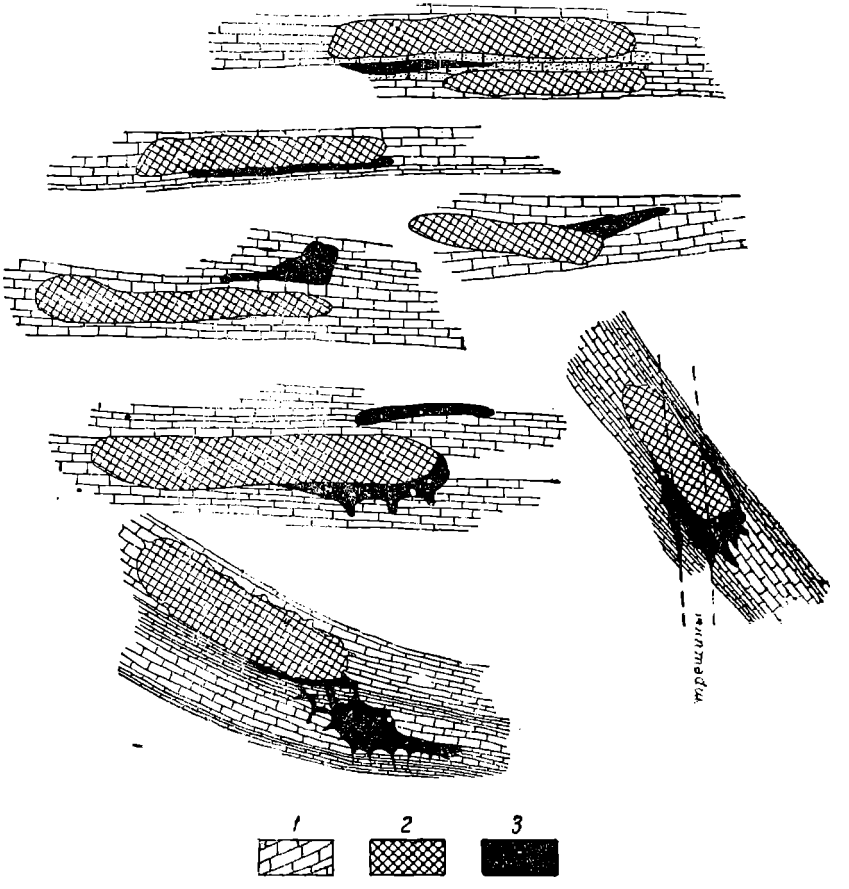


Рис. 24. Схематические разрезы, показывающие соотношения окисленных свинцовых и цинковых руд в рудниках Мэй Дэй и Янки; Тинтик, Юта. По Лафлину.

1 — известняк; *2* — окисленные свинцовые руды; *3* — окисленные цинковые руды.

отношению к основному рудному телу, иллюстрируют рис. 24, 25 и 26.

Из этих рисунков видно, что иногда смитсонитовые руды могут отлагаться достаточно далеко от своего первоисточника и известны случаи образования смитсонитовых скоплений в более чем ста метрах от основного рудного тела. Структурный и литологический контроль, соотношение сфалерита и пирита и целый ряд других особенно-

стей данного месторождения влияют на общий характер распределения и развития смитсонитовых руд. Кроме того положение их, морфология и другие свойства часто в сильной мере зависят от дальнейшего хода развития зоны окисления.

Эти последующие изменения в общем случае обусловливаются такими обстоятельствами. По мере прогресса окисления количество сфалерита в рудном теле будет становиться все меньшим и меньшим. Соответственно с этим в водах зоны окисления будет убывать количество $ZnSO_4$ и преобладающую роль получат такие соединения как $Fe_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 и $FeSO_4$, возникающие за счет окисления пирита, тем более, что последний все более и более будет подвергаться окислению, параллельно с уменьшением количества сфалерита в рудах. С этим изменившимся составом, следуя теми же путями, что и раньше,

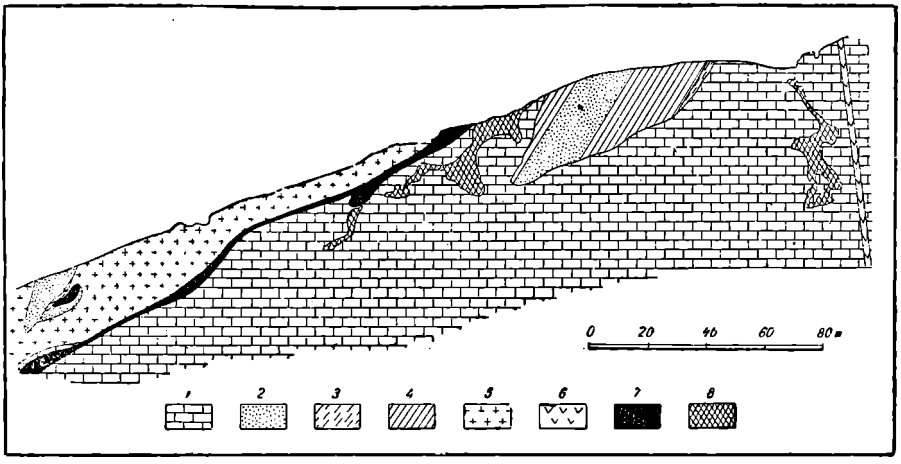


Рис. 25. Поперечный разрез месторождения Тетюхе. По Б. Бринеру (*90*).

1 — известняк; *2* — песчаник; *3* — кремнистый сланец; *4* — глинистый сланец; *5* — кварцевый порфир; *6* — диабазовый порфирит; *7* — сульфидные, полуокисленные свинцовые и свинцово-цинковые руды; *8* — окисленные цинковые руды.

воды могут достигнуть смитсонитовых руд, сохранивши еще достаточные количества $Fe_2(SO_4)_3$ и H_2SO_4, так как уже ранее материал, слагающий стенки каналов циркуляции, был переработан H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$. Достигнув смитсонитовых руд подобные воды вызовут растворение карбоната цинка при параллельном частичном замещении его лимонитом:

$$ZnCO_3 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O + CO_2$$

$$3ZnCO_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O = 3ZnSO_4 + 2Fe(OH)_3 + 3CO_2.$$

Цинковый сульфат, транспортируясь дальше, отложит свой цинк опять в виде смитсонита той или иной железистости, в зависимости от количеств сопутствующего ему $FeSO_4$ и других условий, но может в известной части и рассеяться. Таким образом участки смитсонитовой залежи, подвергающиеся в первую очередь действию H_2SO_4

и $Fe_2(SO_4)_3$, будут постепенно терять свой цинк, замещаться лимонитом, приобретать некоторые новые текстурные особенности (например пористость от выщелачивания) и т. п. И в случае длительной переработки подобными водами смитсонитовой залежи, последняя может нацело заместиться лимонитом. Выщелоченный же из нее цинк переотложится в других пунктах и конечно в известной части рассеется.

Более или менее аналогичные изменения будут происходить со смитсонитовыми рудами и тогда, когда в конечные стадии развития зоны окисления они будут омываться водами более или менее обычного состава, почти лишенными уже H_2SO_4, сульфатов и т. п.

Разумеется то же самое может произойти и в гораздо более ранние стадии, например в случае выведения эрозией смитсонитовых тел в сферу непосредственного действия поверхностных окисляющих вод.

И в том и в другом случае смитсонитовые руды будут перерабатываться водами, в которых главную роль играют уже не сульфаты или H_2SO_4, а O_2 ,CO_2, SiO_2 и т. п. Действие этих вод прежде всего скажется на окислении железа железистых смитсонитов. Последние, в связи с этим и при параллельном растворяющем действии CO_2, постепенно станут превращаться в смесь лимонита и чистого, вовсе уже почти лишенного железа, смитсонита. Дальнейшая переработка поведет за собой все бо́льшую и бо́льшую сепарацию лимонита от смитсонита. Цинк, отлагаясь частью в пределах прежней залежи, может выноситься и в бока, образуя здесь скопления более или менее чистых и сплошных смитсонитовых руд. И именно чаще всего в описываемую стадию изменения «ранних» смитсонитовых руд и образуются скопления тех чрезвычайно эффектных по своим текстурным особен-

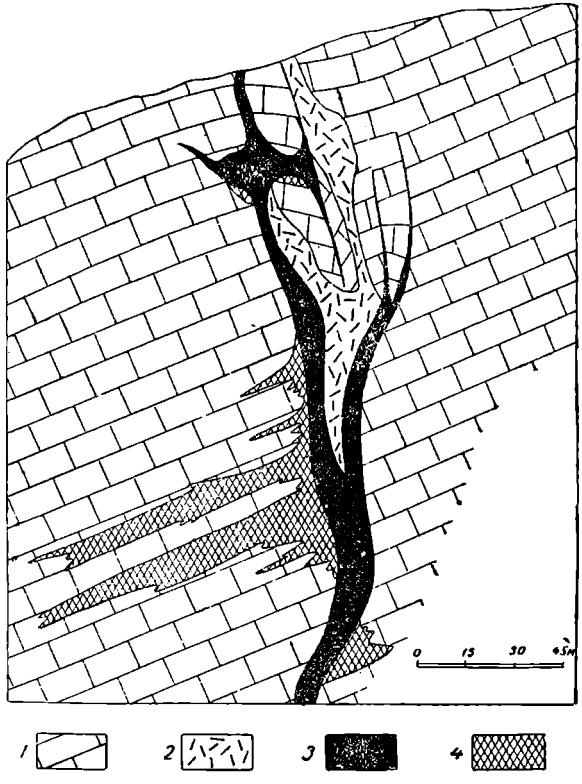


Рис. 26. Схема соотношений окисленных свинцовых и цинковых руд, в восточной части Турланского месторождения. По И. И. Князеву.

1 — известняк; *2* — брекчия оседания; *3* — окисленные свинцовые руды; *4* — окисленные цинковые руды.

ностям «поздних» смитсонитов, как правило, не содержащих железа, которые всем известны по учебным и музейным коллекциям. Их отложение в силу ряда указанных условий происходит не только путем метазоматоза, а и путем заполнения тех или иных полостей. Это накладывает резкий отпечаток на структуры и текстуры «поздних» смитсонитов. Большое распространение получают аггрегаты с колломорфной текстурой, а также разнообразные пористые и ячеистые разности. Массивные зернистые аггрегации, столь типичные для «ранних» смитсонитов, здесь наоборот становятся весьма редкими.

Конечно все сказанное отображает лишь генеральные тенденции в образовании и последующем развитии смитсонитовых руд, и в отдельных случаях могут быть серьезные отклонения от нарисованной схемы. В частности и в самые ранние стадии развития зоны окисления, в некоторых месторождениях в силу местных условий могут отлагаться чистые смитсониты, может преобладать заполнение полостей, а не метазоматоз и т. д.

Не входя в обсуждение различных частных случаев, вернемся к рассмотрению дальнейшей эволюции смитсонитовых руд. Продолжительная переработка поверхностными водами, несущими O_2, CO_2, SiO_2 и т. п., в конце концов поведет примерно к тому же самому, что и переработка водами с H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$.

Смитсонитовая залежь, постепенно все более и более обедняясь цинком, превратится в лимонитовую со спорадическими скоплениями цинковых минералов. Здесь надо отметить, что именно в эти стадии за счет переработки как «раннего» смитсонита, так и в особенности «позднего», образуется целый ряд других цинковых минералов и главным образом каламин. Образование последнего именно в описываемые стадии скорее всего надо связывать с возрастающей (относительно) ролью SiO_2 в составе грунтовых вод, по мере исчезновения других радикалов. В отдельных случаях переработка водами, несущими SiO_2, карбонатного материала приводит к значительному развитию каламина в окисленных цинковых рудах.

Все сказанное относительно характера развития окисленных цинковых руд можно подытожить в такой схеме.

В начальные стадии окисления сложных сульфидных руд растворами, несущими преимущественно $ZnSO_4$ и вполне подчиненные количества H_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ и $FeSO_4$, во вмещающих известняках и преимущественно в области лежачего бока могут быть отложены значительные скопления смитсонита, чаще всего железистого (так называемого «раннего смитсонита»).

В более поздние стадии ранее образовавшиеся смитсонитовые руды, подвергаясь действию вод, несущих H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$, замещаются лимонитом, а цинк переоткладывается в других местах (обычно более далеких от исходного рудного тела) в виде того же смитсонита, частью железистого, частью почти совершенно чистого.

И наконец в конечные стадии [1] переработка смитсонитовых руд продолжается грунтовыми водами обычного состава, также вызываю-

---

[1] Как указывалось, это может происходить и в более ранние стадии в случае вывода эрозией смитсонитовых руд в верхние горизонты.

щими развитие лимонита и дальнейшее переотложение цинка, но уже преимущественно в виде специфически нежелезистых смитсонитов (так называемых «поздних смитсонитов»).

При всех этих последующих перерастворениях и переотложениях, чаще всего сопровождаемых попутным рассеянием цинка, могут быть внесены большие искажения в первоначальную, более или менее простую картину. В некоторых же случаях, ранее существовавшие компактные и крупные тела смитсонитовых руд вовсе уничтожаются, заменяясь лимонитом с убогим содержанием цинка.

Имея теперь в виду особенности окисления сфалерит-содержащих руд в карбонатной обстановке и отметив попутно, что в одном и том же месторождении мы можем встретить в различных его участках различные стадии развития окисленных цинковых руд, перейдем к некоторым специфически прикладным выводам.

Прежде всего бросается в глаза, что при окислении сложных свинцово-цинковых руд происходит естественное разделение свинца и цинка. Свинец в виде вполне окисленных или полуокисленных руд остается в пределах основного рудного тела, цинк же или рассеивается или концентрируется в особые скопления, чаще всего расположенные вне пределов рудного тела и преимущественно в области лежачего бока. Таким образом встретив окисленные или полуокисленные свинцовые руды, залегающие среди известняков, всегда необходимо задаться вопросом, нет ли здесь в непосредственной близости от известного рудного тела окисленных цинковых руд. Проверить это необходимо даже и при относительно немалом содержании цинка в свинцовых рудах.

Известно много случаев в горной практике, когда месторождения, считавшиеся специфически свинцовыми, в дальнейшем оказывались месторождениями свинцово-цинковыми. В качестве иллюстрации можно привести Ледвилль (Колорадо), где в течение более тридцати лет даже и не подозревали, что непосредственно близ богатых окисленных свинцовых руд залегают не менее богатые цинковые руды.

В нашей стране Турланское месторождение (Средняя Азия) рассматривалось достаточно долго как специфически свинцовое, пока более детальные разведки не выяснили, что месторождение заключает большие запасы цинка, процессами окисления выведенного за пределы основного рудного тела (см. рис. 26).

При этом отделении цинка от свинца, как естественно ожидать и как в действительности нередко бывает, может происходить и обогащение цинковых руд. Средние по качеству или даже убогие в отношении цинка сульфидные руды могут в процессе окисления дать начало образованию высокопроцентных окисленных цинковых руд. Так очень часто содержания последних определяются цифрами свыше 20 и даже 30% металла, при содержании исходного материала в 10—15% и менее.

Образование сколько-нибудь значительных скоплений окисленных цинковых руд определяется рядом условий, из которых упомянем здесь только главнейшие.

Прежде всего необходима конечно такая окисленность исходного сульфидного материала, при которой бо́льшая часть цинка

перейдет в раствор. Условие это само собою понятно и на нем нет нужды останавливаться.

Далее необходимо, чтобы цинк имел возможность выйти из пределов рудного тела. Это условие может осуществиться тогда, когда в рудной массе отсутствуют или имеют слабое развитие карбонатные минералы. В противном случае значительная часть цинка задержится в пределах рудного тела. И например в свинцово-цинковых месторождениях Восточного Забайкалья, обладающих нередко специфически карбонатной жильной массой, разделение в зоне окисления свинца и цинка обычно не имеет места.

Очевидно затем, что пиритность руд также благоприятствует выходу цинка за пределы исходного сульфидного тела.

Третьим весьма важным условием является характер трещиноватости боковых пород и особенно пород лежачего бока. Эта трещиноватость в некоторых случаях может быть настолько интенсивной, что растворы не успеют отложить бо́льшую часть своего цинка и последний рассеется в массе боковых пород, не дав значительных местных концентраций.

Большое значение имеют и литологические особенности боковых пород, и в частности глинистые, кремнистые и т. п. нечистые разности известняков, как правило, неблагоприятны для отложения в них карбонатных цинковых руд. И даже среди более или менее чистых разностей известняков наблюдается большое различие в отношении легкости замещения их смитсонитом.

И наконец следует подчеркнуть, что и условия залегания, размеры и форма исходного рудного тела также играют громадную роль в образовании скоплений окисленных цинковых руд. Положение рудного тела относительно слоистости и главных систем трещин, жильная, трубчатая, пластовая и т. п. формы, все это не остается без влияния на возможность образования крупных скоплений смитсонитовых руд.

В связи со всем этим, далеко не всегда окисляющиеся в карбонатной среде цинковые сульфидные руды дадут промышленно интересные супергенные концентрации цинка. Весьма нередко последний совершенно рассеивается в массе боковых пород или дает мелкие спорадические, не имеющие никакой ценности, скопления.

При поисках смитсонитовых и других окисленных руд цинка, главное внимание необходимо обращать на участки, расположенные в лежачем боку исходных рудных тел. Именно эта область, как уже неоднократно указывалось, является наиболее благоприятной для отложения супергенного цинка. Но и в висячем боку в отдельных, гораздо более редких случаях могут быть находимы интересующие нас руды, отложенные здесь растворами, спустившимися из верхних участков месторождения, часто уже давно снесенных эрозией. Кроме того при наличии комплекса сближенных рудных тел в том или ином месторождении, распределение скоплений окисленных цинковых руд может быть вообще очень пестрым.

В том случае, когда смитсонитовые руды не найдены непосредственно у границ исходного рудного тела, поиски их становятся достаточно затруднительными, и здесь приходится детально изучать особенности структурного и литологического контроля.

В частности в Тинтик (Юта), по Лафлину *(87)*, наиболее верным путем к отысканию изолированных тел смитсонитовых руд считался путь следования по «обещающим трещинам», отходящим в боковые породы от исходных рудных тел [1].

«Эти трещины, в случае более или менее пологопадающих рудных тел, надлежит искать в лежачем боку, в случае же тел крутопадающих и вертикальных — вообще на контактах рудных тел с боковыми породами. Обещающий характер трещин выражается в том, что вдоль них встречаются те или иные отложения супергенных цинковых минералов или гидроокислов железа и марганца. Надо помнить при этом, что лимонит очень часто отлагается перед смитсонитовыми рудами и ближе к исходному рудному телу, а также и то, что лимонит образуется при последующей переработке подобных руд в процессе развития окисления. Иными словами говоря, вслед за лимонитом, но глубже или дальше в бока могут следовать цинковые руды» *(87)*.

Все это, и особенно усложнения, обусловливаемые перерастворением и переотложением супергенного цинка, следует иметь в виду при соответственных исследованиях.

В заключение нелишним будет отметить следующее обстоятельство. При встрече выхода специфически цинковых окисленных руд, вовсе не содержащих свинцовых минералов, а также каких-либо сульфидов, необходимо достаточно осторожно отнестись к вопросу о продолжении подобных руд в глубину и особенно к вопросу о непосредственном переходе их с глубиной в руды сульфидные. Не исключается ведь возможность, что исследуемый выход представляет супергенное скопление цинковых руд, далеко отнесенных от своего первоисточника, находящегося где-либо в стороне, а в некоторых случаях даже целиком уничтоженного эрозией. Иначе говоря изучаемый выход может и не иметь корней в глубине, представлять своего рода «шляпу без головы». В таких условиях есть возможность сделать грубые ошибки при оценке перспектив выхода. Подобная ошибка например сделана была в Такели (Средняя Азия), где выход богатых смитсонитовых руд интерпретировался как шляпа сульфидного месторождения, в действительности же оказался выходом небольшого, быстро выклинившегося супергенного скопления.

ОКИСЛЕНИЕ ЦИНК-СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДНЫХ РУД В НЕ-КАРБОНАТНОЙ СРЕДЕ

При окислении в подобных условиях цинк, как правило, рассеивается, совершенно не давая сколько-нибудь значительных скоплений окисленных руд. И очень часто, и особенно в случае залегания месторождения среди инертных, неактивных пород, зона окисления настолько освобождается от цинка, что бывает очень трудно оценить первоначальное его содержание в сульфидных рудах. С этим обстоятельством всегда надо считаться, как уже не раз указывалось, при оценке соответственных выходов.

---

[1] Эти рудные тела в Тинтик имеют преимущественно формы, аналогичные изображенным на рис. 24.

В редких случаях, при окислении цинковых руд, залегающих среди полуактивных пород, например полевошпатовых и т. п., могут встретиться условия, благоприятствующие задержке цинка в пределах рудного тела или близ него. Цинковые сульфатные растворы, омывая выветрелые полевошпатовые породы, часто богатые карбонатами щелочей и щелочных земель, могут взаимодействуя с последними дать начало образованию карбонатных руд цинка.

Так в Бьютт (Монтана) в одном из рудников, среди измененного кварц-монцонита найдено было несколько довольно крупных скоплений, средних по качеству окисленных цинковых руд *(91)*. Последние по Т. Е. Смису представляли кварц-монцонит, пропитанный смитсонитом, и внешне мало отличались от пустой породы [1].

Подобные примеры однако являются скорее исключениями из общего правила, говорящего о рассеянии цинка в случае окисления руд в некарбонатной среде.

МИНЕРАЛОГИЯ ЦИНКА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Супергенная минералогия цинка, хотя и более разнообразна нежели гипогенная, не отличается все же обилием минеральных видов. При этом почти без исключений преобладающим развитием пользуются карбонаты (смитсонит различных типов) и силикаты (главным образом каламин).

Все остальные супергенные минералы цинка, как то разнообразные манганиты, сульфаты, фосфаты, арсениаты и ванадаты играют лишь роль сравнительно редких второстепенных и чаще третьестепенных примесей к основным карбонатным или силикатно-карбонатным рудам.

В общем можно говорить о большом однообразии и относительно большой простоте минералогического состава окисленных цинковых руд. В этом отношении они далеко уступают окисленным рудам свинца и особенно меди.

Сравнительно однообразен и прост и парагенезис окисленных руд цинка. Здесь почти неизменно наблюдается следующий парагенетический ряд, обоснованный выше: смитсонит ранней генерации (зернистой структуры и обычно железистый) — смитсонит поздней генерации (волокнистой структуры и обычно нежелезистый) — каламин. Реже каламин непосредственно развивается за счет раннего смитсонита.

Положение других многочисленных минералов цинка более или менее совпадает с положением каламина. Аналогично последнему, большинство из них развивается преимущественно за счет переработки соответственными растворами позднего и реже раннего смитсонитов.

---

[1] Автор (Т. Е. Смис) очень бегло описывает состав окисленных руд, и не исключена возможность, что много цинка заключается в виде алюмокремневых соединений.

Пропуск в вышеприведенном ряду сфалерита естественно объясняется тем, что супергенные минералы цинка, как правило, не развиваются на месте окисляющегося сульфида. В редких же случаях непосредственного замещения ими сфалерита порядок остается примерно аналогичным с тем лишь исключением, что обычно сфалерит замещается не железистым смитсонитом, а смесью лимонита и смитсонита.

Еще более часто (см. выше) сфалерит непосредственно или через смитсонитовую стадию замещается одним лимонитом.

Другие подробности о парагенетических соотношениях окисленных цинковых руд приводятся в нижеизлагаемых характеристиках отдельных минеральных групп.

СУЛЬФИДЫ

Сфалерит . . . . . ZnS
Вуртцит . . . . . ZnS

Супергенные сульфиды цинка в окисленных рудах отмечались в единичных случаях и в ничтожном развитии. Вообще надо сказать, что даже и в условиях зоны вторичного сульфидного обогащения образование супергенных сульфидов для цинка не характерно. И хотя известно не мало случаев нахождения бесспорных или почти бесспорных супергенных сульфидов цинка, но почти ни в одном из описанных примеров сульфиды эти не получали сколько-нибудь широкого развития. И лишь для Хорн Сильвер (Юта), Бэтлер *(92)* указывает широкое развитие супергенного вуртцита в нижних горизонтах зоны вторичного сульфидного обогащения. Следует сказать однако, что помимо характерного положения вуртцитовых руд, приуроченных к определенной зоне, залегающей непосредственно ниже зоны супергенных халькозиновых руд, других доказательств в пользу супергенности вуртцита Бэтлером не приводится.

КАРБОНАТЫ

Смитсонит . . . . . $ZnO \cdot CO_2$
Железистый смитсонит (монгеймит) . . . . . $(Zn, Fe)O \cdot CO_2$
Кобальт-смитсонит . . . . . $(Zn, Mg, Co)O \cdot CO_2$
Гидроцинкит . . . . . $5ZnO \cdot 2CO_2 \cdot 3H_2O$
Аурихальцит . . . . . $5(Zn,Cu)O \cdot 2CO_2 \cdot 3H_2O$
Параурихальцит[1] . . . . . $5(Zn, Cu)O \cdot 2CO_2 \cdot 3H_2O$
Розазит . . . . . $2(Cu, Zn)O \cdot CO_2 \cdot H_2O$?

Смитсонит, самый важный минерал цинка в окисленных рудах, развивается в последних преимущественно в виде двух разностей, или вернее в виде двух групп разностей — железистых и нежелезистых. Условия образования и тех и других более или менее подробно освещались выше, и здесь необходимо остановиться лишь

[1] Аморфный аналог аурихальцита.

на некоторых особенностях, важных для диагностики смитсонитов в окисленном материале. Остановиться же на этом следует потому, что весьма нередки случаи пропуска широко распространенных разностей смитсонита при исследовании соответственных руд. И особенно относится это к железистым разностям — монгеймитам и продуктам их изменения, очень часто не обладающим достаточно яркими индивидуальными свойствами и легко смешиваемым с другими минералами.

Так в свежем состоянии совершенно не окисленные монгеймиты обладают серой или серовато-бурой окраской, зернистой структурой и более или менее массивным сложением. Колломорфные текстуры проявляются лишь в отдельных ограниченных участках, и в общем по окраске и характеру аггрегации, подобные монгеймитовые руды легко смешать с сидеритом, анкеритом и даже при невнимательности с вмещающими известняками, от которых монгеймит разумеется легко отличить по удельному весу.

Подобные совершенно свежие разности, как правило, широким распространением не пользуются, так как почти всегда монгеймитовые руды в той или иной мере затронуты окислением. Последнее же сказывается в том, что монгеймит начинает распадаться на смесь лимонита и чистого смитсонита и постепенно приобретает свойства, сближающие его с лимонитом. При слабой окисленности, сказывающейся в более или менее равномерной пропитанности монгеймита лимонитом, меняется только окраска, из серой переходящая в желто-коричневую или желто-бурую, структура же и текстура остаются прежними.

В этом состоянии монгеймит напоминает слабо окисленный сидерит и анкерит, некоторые редкие разности лимонита, а также пигментированные лимонитом известняки.

В дальнейшем при прогрессирующем окислении, обычно сопровождающемся, как уже отмечалось, значительным выносом цинка, развивается более обильная пористость, появляются участки с колломорфной текстурой и весь $(Zn, Fe)\ CO_3$ переходит в смесь $ZnCO_3 + Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. При такой степени окисленности монгеймитовый материал внешне ничем уже не отличается от типичного лимонита, и лишь спорадически встречаемые в порах последнего скопления смитсонита или каламина могут дать указания на характер исходного материала. Подобные разности окисленного монгеймита могут содержать еще свыше 10—15% цинка, и под микроскопом или с помощью паяльной трубки легко обнаружить тонкую или грубую подмесь смитсонита к лимониту. В конце же концов выщелачиваются и последние остатки цинка и вместо исходного монгеймита возникает лимонит обычного типа, мало говорящий своими особенностями об исходном материале. В некоторых случаях правда текстура этого лимонита может указать его монгеймитовое происхождение [1].

Таким образом при исследовании свинцово-цинковых месторожде-

---

[1] О текстуре монгеймитовых лимонитов см. ниже в главе о лимонитах окисленных цинковых руд.

ний и особенно месторождений, залегающих в известняках, необходимо с исключительным вниманием отнестись ко всему лимонитовому материалу. В горной практике известно большое число примеров пропуска значительных скоплений окисленных цинковых руд, часто прекрасного качества, принимавшихся за лимонит, сидерит, известняк, пигментированный лимонитом, и т. п. Равным образом неуменье верно интерпретировать подобные полуокисленные и окисленные монгеймитовые руды ведет к целому ряду ошибок при оценке выходов.

Что касается второй группы разностей смитсонитовых руд — нежелезистых смитсонитов, то здесь мало что можно прибавить к обычной характеристике этих руд, даваемой руководствами по минералогии.

Напомним только, что для нежелезистых смитсонитов чрезвычайно типичны светлые окраски — белые, серовато-белые, светло-синие, светлозеленые и т. п. [1], а изредка встречаются и безцветные разности. Далее весьма характерны текстуры — колломорфные, ячеистые и пористые. Все это в связи с твердостью и удельным весом позволяет сравнительно легко диагностировать нежелезистые смитсониты. Помимо описанных типичных разностей, нежелезистые смитсониты в большом количестве встречаются в виде тесной, часто плохо дифференцированной смеси с лимонитом, образующейся в результате окисления монгеймита. В таком виде, как уже упоминалось, идентификация их доставляет значительные трудности.

Другие карбонатные соединения цинка резко уступают в распространенности смитсониту. Среди них заслуживают упоминания только аурихальцит и гидроцинкит, являющиеся сравнительно обычными минералами-примесями окисленных цинковых руд. Аурихальцит в главной своей части образуется за счет обработки смитсонита медь-содержащими растворами, например водами, несущими $CuSO_4$.

И в случае окисления в карбонатной среде цинковых руд, заключающих и медные сульфиды, как правило, окисляющиеся позже сфалерита, возможно относительно широкое развитие аурихальцита.

Немало затем аурихальцита образуется и путем отложения из смешанных бикарбонатных растворов меди и цинка. И наконец, иногда наблюдается развитие его за счет переработки малахита водами, несущими цинк.

МАНГАНИТЫ

Гетеролит . . . . . $2Mn_2O_3 \cdot 2ZnO \cdot H_2O$
Халькофанит . . . . . $2MnO_2 \cdot (Mn,Zn)O \cdot 2H_2O$

Оба эти минерала считаются сравнительно очень редкими, хотя в некоторых месторождениях, как например в Ледвилль (Колорадо) и в Франклин Фэрнэс (Нью-Джерси) в зоне окисления известны значительные их скопления. Вполне возможно, учитывая широкое

[1] Синеватые и зеленоватые окраски как известно обусловлены примесью меди. Подобные медистые смитсониты иногда выделяются даже как особые разности, называемые гереритами.

распространение минералов марганца в зонах окисления свинцово-цинковых месторождений, что манганиты цинка более часты нежели обычно думают, но в виду некоторой трудности диагностирования просто пропускаются в общей массе марганцовистого окисленного материала.

По Лафлину (*88*) гетеролит и халькофанит в Ледвилле образуются преимущественно при окислении монгеймитов, содержащих марганец.

СУЛЬФАТЫ

Цинкозит	$ZnO \cdot SO_3$
Zn-Cu — халькантит	$(Zn, Cu, Fe)O \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$
Госсларит [1]	$ZnO \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$
Zn-Cu — мелантерит	$(Zn, Cu, Fe)O \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$
Бианкит	$2ZnO \cdot FeO \cdot 3SO_3 \cdot 18H_2O$
Серпьерит	$(Cu, Zn, Ca)O \cdot SO_3 \cdot 3H_2O$
Илезит	$(Mn, Zn, Fe)O \cdot SO_3 \cdot 4H_2O$
Диетрихит	$(Zn, Fe, Mn)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 22H_2O$
Цинкалюминит	$6ZnO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 18H_2O$
Глаукокеринит	$13ZnO \cdot 4Al_2O_3 \cdot 7CuO \cdot 2SO_3 \cdot 34H_2O$

Прекрасная растворимость всех перечисленных сульфатов обусловливает их крайнюю редкость в окисленных рудах цинка. Более част госсларит, нередко в небольших количествах, в виде выцветов развивающийся в трещинах и т. п. полостях сфалерит-содержащих руд.

ФОСФАТЫ

α- и β- гопеит	$3ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$
Парагопеит [2]	$3ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$
Гиббенит	$7ZnO \cdot 2P_2O_5 \cdot 7^1/_2H_2O$
Тарбутит	$4ZnO \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$
Спенсерит	$4ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$
Аракавaит (кипушит)	$4CuO \cdot 2ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 6^1/_2H_2O$
Везелиит	$7(Zn, Cu)O \cdot (P, As)_2O_5 \cdot 9H_2O$
Фосфофиллит	$3(Zn, Fe, Mn)O \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$
Кэхеит	$3(Zn, Ca)O \cdot 2Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 27H_2O$

Фосфаты цинка, также как арсениаты и ванадаты, судя по наблюдениям в соответственных окисленных рудах, гораздо более растворимы нежели аналогичные соединения свинца. А так как последний почти неизменно сопровождает цинк в исходных сульфидных рудах, то, как правило, небольшие количества фосфора, мышьяка и ванадия, могущие присутствовать в зоне окисления, связываются преимущественно в виде тех или иных свинцовых соединений.

И лишь при резком преобладании цинка в рудах и более или менее значительных количествах мышьяковокислых, фосфорнокислых и ванадиевокислых солей в водах зоны окисления, могут получить заметное развитие и соответственные соединения цинка.

---

[1] Известна разность, называемая купрогоссларитом, содержащая несколько процентов меди.

[2] Парагопеит триклинный, а гопеит ромбический.

Понятно поэтому, что все фосфаты цинка принадлежат к категории очень редких минералов и известно всего два-три месторождения, где они встречаются более или менее часто. Одно из этих месторождений — Салмо (Британская Колумбия), небольшое по размерам, несет чрезвычайно своеобразные руды, состоящие из каламина, спенсерита, гопеита, парагопеита, гиббенита, алюмосиликата цинка и церуссита [1]. Главным минералом является спенсерит, местами образующий значительные скопления (в несколько тонн и более весом). Месторождение залегает в известняках и в своей вскрытой части нацело окислено.

Имеющийся литературный материал *(93)* не позволяет к сожалению разобраться в причинах развития столь своеобразных окисленных цинковых руд.

АРСЕНИАТЫ

Леграндит . . . . . $3ZnO \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Адамин . . . . . $4ZnO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Купроадамин . . . . . $4(Zn, Cu)O \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Бартит . . . . . $3ZnO \cdot CuO \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
Кэттигит . . . . . $3(Zn, Co, Ni)O \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Остинит [2] . . . . . $2ZnO \cdot 2CaO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Сташицит . . . . . $5(Ca, Cu, Zn)O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$

На основании соображений, приведенных при описании фосфатов, трудно ожидать значительного распространения арсениатов цинка в окисленных рудах. И лишь в специфически мышьяково-цинковых, богатых арсенопиритом и сфалеритом рудах, при относительно скудном галените, арсениаты цинка и преимущественно адамин получают местами заметное развитие.

Иллюстрацией может служить Почекуевское месторождение (Восточное Забайкалье), в отдельных участках которого адамин встречается в довольно значительных количествах. Развивается он здесь в пустотах лимонитов, возникших от окисления и выщелачивания монгеймитовых руд.

ВАНАДАТЫ

Деклуазит . . . . . $4(Pb, Zn)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$
Хугелит . . . . . водный ванадат Pb и Zn

Здесь может быть полностью повторено все то, что говорилось выше при характеристике ванадатов свинца.

СИЛИКАТЫ

Виллемит . . . . . $2ZnO \cdot SiO_2$
Каламин . . . . . $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
Алюмосиликаты цинка [3] . . $lZnO \cdot mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$

---

[1] Встречается также ближе еще не исследованный новый основной фосфат цинка, названный салмоитом.

[2] Новый арсениат цинка и кальция, описанный в 1935 г. *(94)*.

[3] Сюда включаются: мореснетит, ванэксемит, френонтит, цинк-содержащие глины и каолины и т. п.

После карбонатов силикаты являются наиболее распространенными соединениями цинка в зоне окисления.

Преобладающим развитием пользуется каламин, в тех или иных количествах почти всегда присутствующий в окисленных цинковых рудах, а в некоторых случаях являющийся даже главным минералом цинка.

Изучение его парагенетических соотношений обычно приводит к заключению, что он образуется в главной своей массе при переработке карбонатных руд водами, несущими CO_2 и SiO_2. При этом сравнительно не так уже часто удается наблюдать непосредственное замещение смитсонита каламином, так как последний преимущественно отлагается из растворов, заполняя те или иные пустоты. В частности чрезвычайно типично образование его в пустотах окисленных монгеймитовых руд, очевидно за счет переработки кремнеземистыми водами того нежелезистого смитсонита, который возникает при распаде монгеймита на лимонит и чистый карбонат цинка.

Эксперименты по искусственному получению каламина, производившиеся Уангом *(85)* и Л. Э. Ротман *(86)*, сколько-нибудь определенных результатов не дали.

Так Уангу удалось получить лишь аморфный $ZnSiO_3$ при действии на раствор бикарбоната цинка метасиликатом натрия (Na_2SiO_3). Приближающийся же по составу к каламину аморфный осадок был получен лишь при действии $NaOH$ и Na_2SiO_3 на $ZnSO_4$.

Ротман, изучавшая системы $ZnO — Na_2O — SiO_2$ и $ZnO — Na_2O — SiO_2 — SO_3$, также получила только аморфные $ZnSiO_3$ и Zn_2SiO_4.

Таким образом не имеется определенных сведений по вопросу образования каламина в условиях зоны окисления и остается лишь подчеркнуть, что общий вес данных говорит все же за предпочтительное образование каламина при взаимодействии бикарбонатных, а не сульфатных растворов цинка с водами, несущими SiO_2.

Исключительно выраженная кристаллизационная способность каламина обусловливает преимущественное его развитие в виде прекрасно обычно образованных кристаллов, собранных в разнообразные аггрегаты. Это обстоятельство наряду с характерностью кристаллов каламина позволяет чрезвычайно легко идентифицировать его, даже при самых беглых наблюдениях. А так как очень часто в резко выщелоченных и нацело почти лимонитизированных карбонатных рудах каламин остается последним цинковым минералом, легкость его диагностирования оказывается тем более ценной.

Другой силикат цинка — виллемит гораздо более редок, и в настоящее время известно не свыше 12—15 месторождений, зоны окисления которых содержат виллемит. При этом только в нескольких случаях он получает здесь широкое развитие. Так в Брокен Хилл (Родезия) и в Кумыш-Таг (Средняя Азия) виллемит в окисленных рудах является одним из главных минералов цинка. Никаких данных по вопросу его образования не имеется и следует отметить только, что виллемит (троостит — виллемит с марганцем) известен и как гипогенное образование (в Франклин Фэрнэс).

Алюмокремневые соединения цинка, вероятно весьма часто встречающиеся в зонах окисления, до сих пор изучены еще очень

слабо во всех отношениях. Это типичные гелевые минералы переменного состава, схематически описывавшиеся под различными названиями. Сюда же возможно относятся и многие из так называемых цинк-содержащих глин и каолинов, обычно рассматриваемые как механические смеси каламина или смитсонита с каолином и другими алюмокремневыми соединениями и глинистым материалом. В некоторых случаях эти алюмосиликаты цинка дают хорошо индивидуализированные, но всегда плохо раскристаллизованные, сплошные и более или менее чистые аггрегаты. Анализы подобных разностей показывают различные соотношения окислов и в частности состав Турланского алюмосиликата цинка (Средняя Азия) всего ближе к $4ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$, состав алюмосиликата из Вье Монтань (Бельгия), так называемого френонтита — к $8ZnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 7H_2O$, анализы же соответственного материала из Ледвилль (Колорадо) показывают очень широкие колебания. Не выяснены и условия образования этих соединений, скорее всего возникающих главным образом путем адсорбции и последующей дегидратизации и раскристаллизации гелей.

О ЛИМОНИТАХ ОКИСЛЕННЫХ ЦИНКОВЫХ РУД

Среди лимонитов окисленных цинковых руд наибольший интерес представляют две группы лимонитов.

К первой относятся лимониты, возникшие на месте сфалерита путем или непосредственного замещения последнего или, и это чаще бывает, путем замещения карбоната цинка, псевдоморфно заместившего сфалерит.

Ко второй группе принадлежат лимониты, образовавшиеся за счет изменения карбонатов цинка (преимущественно монгеймита), отложенных путем метазоматоза карбонатного материала боковых пород (известняков).

Выше уже указывалось, что такие лимониты в некоторых случаях отображают в своих текстурах и других особенностях отдельные, более или менее характерные свойства исходного материала и таким образом могут явиться весьма ценными индикаторами минералов, давно уже уничтоженных процессами окисления. Для цинка, который более легко чем медь оставляет, и иногда почти бесследно, зону окисления, подобного рода индикаторы разумеется особенно ценны.

К сожалению до сих пор достаточно ярких текстурных или каких-либо других особенностей для лимонитов, происшедших из цинковых минералов, еще не найдено.

Правда Босуэлл и Блэнчард *(49, 53)* выяснили несколько типичных текстур для лимонитов первой из перечисленной выше групп (лимонитов, заместивших сфалерит), но текстуры эти все же не настолько типичны, чтобы позволять с достаточной определенностью распознавать исходный материал. Так упомянутыми исследователями в числе прочих лимонитов сфалеритового происхождения были выделены следующие текстурные типы, считающиеся наиболее характерными.

Лимониты с грубой и тонкой ящичной текстурой, общий характер которой весьма близко напоминает соответственные текстуры лимонитов, происшедших из халькопирита (см. выше).

Лимонит с губковой текстурой, близкой к текстуре соответственных лимонитов пиритового происхождения.

И наконец сравнительно очень редкими являются лимониты со своеобразной «моховой текстурой», также близкой к некоторым лимонитам, возникшим из пирита.

Блэнчард и Босуэлл приводят целую серию тонких признаков, могущих послужить к отличению лимонитов сфалеритового происхождения от других, близких к ним, но отличия эти недостаточно ярки.

Другая группа лимонитов, лимонитов, образовавшихся за счет замещения карбонатов цинка, вовсе еще не изучена, и здесь можно отметить только следующее.

Весьма нередко монгеймиты, как уже упоминалось, воспроизводят некоторые текстурные особенности замещенных ими известняков и прежде всего слоистость. Иногда также и обильные мелкие поры, развивающиеся в монгеймитовых рудах, располагаются более или менее параллельно, вероятно отвечая слоистости. В связи со всем этим в лимонитах, происшедших от изменения монгеймитов, в некоторых случаях наблюдается грубо параллельное расположение пор, возможно представляющее отображение слоистости известняков. В частности в свинцово-цинковых месторождениях Восточного Забайкалья эта грубо-параллельная пористость лимонитов монгеймитового происхождения наблюдалась в ряде месторождений.

6. ЗОЛОТО

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Гипогенная минералогия золота, как известно, чрезвычайно проста. И если исключить сравнительно редкие теллуриды золота (петцит, калаверит, креннерит, сильванит и нагиагит), то останется всего один минерал золота, пользующийся универсальным распространением, именно самородное золото.

Формы его проявления в рудах довольно разнообразны, и на них необходимо несколько остановиться, прежде чем перейти к обсуждению поведения золота в условиях зоны окисления. Здесь в первую очередь следует подчеркнуть, что помимо так называемого видимого золота, видимого или невооруженным глазом или, и это чаще, только под микроскопом, существует золото столь тонко дисперсное, что его не удается обнаружить, даже применяя предельные увеличения, доступные современным микроскопам. При этом в некоторых месторождениях (например Болиден) значительная часть общего содержания золота обусловливается именно этим невидимым золотом. Другая особенность весьма характерная, это крайне частая специфическая ассоциация золота с теми или иными сульфидами, преимущественно с пиритом и арсенопиритом, отчасти с халькопиритом и антимонитом и в меньшей мере с другими.

Обе указанные особенности, наличие невидимого золота и специфичность ассоциации с сульфидами до настоящего времени вполне определенного объяснения не получили.

Прежние гипотезы о наличии какого-то золотого сульфида или о наличии каких-то химических форм связей золота с отдельными минералами в свете последних данных не кажутся убедительными и большинством исследователей отвергаются.

Так связь с сульфидами склонны объяснять своего рода гипогенной цементацией (Бушендорф—*95*), тем более, что, как правило, изучение парагенезиса золота показывает его более поздний возраст по сравнению с большинством сульфидов. Последние оказывали резкое высаживающее (восстановительное?) влияние на золото, переносимое в термальных водах, и оно фиксировалось поэтому преимущественно в тесной ассоциации с сульфидами.

Относительно невидимого золота полагают, что и в этом случае золото присутствует в самородном виде, но в исключительно дисперсном состоянии. Ведь даже то золото, которое мы видим, в главной своей части представлено очень тонкими зернами, подчас почти достигающими размеров коллоидных частиц. Для иллюстрации можно привести данные исследований Хэдом *(96)* некоторых золотосодержащих пиритовых руд. По этим данным многие частицы золота обладали размерами всего в несколько микронов.

Каким образом однако возникают исключительно тонкие (иногда невидимые (прорастания золотом тех или иных сульфидных зерен, не вполне ясно.

Во многих случаях самый характер распределения золота в массе сульфида определенно говорит за последующее его отложение вдоль тончайших трещинок и т. п. полостей в сульфидных зернах. В других, более или менее рассеянный характер вкрапленности, иногда достаточно равномерной, может даже подать повод к предположению о распаде твердых растворов золота в тех или иных сульфидах.

Не останавливаясь на всех этих неясностях в трактовке особенностей проявления золота в рудах, подчеркнем следующие два обстоятельства, важные для нас в дальнейшем.

Первое — это факт преимущественного развития золота в самородном виде, и второе — очень частая исключительная мелкость зерен золота, иногда несомненно достигающих размеров коллоидных частиц.

РАСТВОРЕНИЕ ЗОЛОТА В УСЛОВИЯХ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ

Оставляя в стороне процессы изменения в зоне окисления теллуридов золота, в виду редкости этих минералов[1], рассмотрим здесь

[1] Линдгрен (*97*, 882—883) следующим образом характеризует изменение в зоне окисления теллуридов золота в месторождении Криппль Крик (Колорадо). Теллуриды очень легко разлагаются, причем золото выпадает в виде тонко-дисперсного порошка темнокоричневого цвета. Теллур же частью переходит в раствор, частью фиксируется в виде бесцветного теллурита и зеленоватых теллуритов железа — эммонсита и дурденита.

только процессы изменения самородного золота. Устойчивость золота в разнообразных физико-химических условиях, существующих в поверхностной зоне земной коры, общеизвестна. В частности прекрасной иллюстрацией этой устойчивости является столь обычное нахождение золота в аллювиальных отложениях и нередко в зернах крайне малой величины (до 2—3-х микронов).

Вместе с тем целый ряд фактов, получаемых как из россыпных месторождений золота, так и в особенности из коренных, с полной очевидностью говорит об известной и иногда относительно значительной подвижности золота в рассматриваемых условиях. Каким образом происходит эта миграция золота, до сих пор с достаточной определенностью еще не выяснено.

До сих пор эта область, область вопросов, связанных с химической миграцией золота, является по выражению Гувера — «благоприятным полем для разнообразных спекуляций» *(3, 83)*.

Действительно все существующие гипотезы о способах передвижения золота в растворах зоны окисления ни в одном случае не обладают достаточной убедительностью, и ни одна из них далеко не объясняет всего разнообразия наблюдаемых фактов.

Самой достоверной из этих гипотез и наиболее разработанной является гипотеза о миграции золота в виде хлорида. Выдвинутая уже довольно давно, она особенную популярность получила после работ В. Эммонса и Брокау. Сущность этой гипотезы, возникшей на базе хорошо известного метода обработки золотых руд путем хлоринации, сводится к следующему.

Хлорид золота, хорошо растворимый в воде, легко образуется при действии на золото хлора, находящегося в так называемом «состоянии выделения». Возникновение же хлора в указанном состоянии в условиях зоны окисления возможно тогда, когда в водах находятся одновременно H_2SO_4 и NaCl, а в рудном материале имеются те или иные высшие окислы марганца, представленные например псиломеланом или пиролюзитом. При этом по реакции:

$$MnO_2 + 2\ NaCl + 3\ H_2SO_4 = 2\ H_2O + 2\ NaHSO_4 + MnSO_4 + 2\ Cl$$

может образоваться хлор, растворяющий золото в виде хлорида.

Из многочисленных опытов, произведенных по вопросу о растворении золота в подобных условиях, приведем только один из наиболее убедительных экспериментов Брокау (*1*,279). Кусочек золота [1], весом в 0,15 *г*, раскатанный в пластинку площадью в 350 *кв. мм* и толщиной в 0,05 *мм*, помещался в смесь растворов — $\frac{N}{10}\ Fe_2\ (SO_4)_3$, $\frac{N}{10}\ H_2SO_4$ и $\frac{N}{25}$ NaCl.

Далее к раствору, занимавшему объем в 50 *кб. см*, прибавлялся 1 грамм измельченной в порошок перекиси марганца. Опыт продолжался в течение 14 дней, после чего оказалось, что 0,00505 *г* золота из первоначальных 0,15 *г* перешло в раствор.

[1] Пробность золота — 0,999.

Таким образом не подлежит сомнению, что при осуществлении указанных условий, золото может перейти в раствор.

Насколько же часто осуществляются такие условия в зоне окисления?

Серная кислота всегда почти присутствует в зонах окисления золотых месторождений, содержащих сульфиды, такие особенно, как пирит, марказит, пирротин, сфалерит. Хлористый натрий постоянно констатируется в анализах рудничных вод и иногда в значительных количествах [1].

Что же касается окислов марганца, то и они в сущности весьма нередки в составе рудной массы ряда месторождений. И даже при отсутствии в гипогенных рудах соединений марганца, последние могут появиться в окисленном материале путем инфильтрации из боковых пород.

И в общем вполне вероятно, что в целом ряде случаев, в зоне окисления присутствуют все перечисленные соединения.

Но недостаточно еще самого факта их присутствия. Необходимо, как справедливо указывает Бойдэлл *(99)*, чтобы раствор, содержащий H_2SO_4 и NaCl, окислы марганца и золото, все оказались в непосредственном соседстве. Хлор, особенно в момент выделения, столь активный элемент, что вряд ли можно говорить о сколько-нибудь значительной его миграции в водах зоны окисления в свободном состоянии.

В связи с этим, в общем случае, более или менее значительное растворение золота только что указанным путем представляется весьма сомнительным. Разумеется, в богатых сульфидами месторождениях, при наличии изобильных марганец-содержащих минералов и при богатстве хлоридами вод, растворение золота в виде хлорида может быть весьма широко проявленным, но подобные условия не так уже часты.

Кроме того необходимо иметь в виду, что даже в месторождениях только что указанного характера далеко не всегда наблюдается сколько-нибудь значительная миграция золота в растворах.

И наоборот, весьма нередко в месторождениях, вовсе почти не удовлетворяющих «хлоридной теории», констатируется немалая подвижность золота.

Таким образом хлоридная теория переноса золота, совершенно вообще говоря бесспорная, объясняет только часть явлений и возможно часть очень небольшую.

Другая гипотеза, в свое время пользовавшаяся широким распространением и в сущности не оставленная многими и сейчас, это гипотеза о растворяющем действии на золото $Fe_2(SO_4)_3$ в присутствии кислорода воздуха.

Экспериментальные проверки действия $Fe_2(SO_4)_3$, произведенные Стоксом и Брокау (*1*, 278—279), показали как будто бы полное отсутствие растворяющего действия $Fe_2(SO_4)_3$ на золото. В то же время однако полевые наблюдения, весьма нередко указывающие на от-

---

[1] Кроме того сами сульфиды, как показали исследования Ньюхауза *(98)*, содержат нередкие включения насыщенных растворов NaCl.

носительно широкую миграцию золота, в условиях вероятного богатства вод окисным железным сульфатом, не позволяют окончательно оставить предположение о значительной роли $Fe_2(SO_4)_3$ в растворении золота [1].

Третья гипотеза, энергично поддерживаемая рядом авторов (и в том числе Линдгреном и Бойдэллом) — гипотеза о переходе золота в коллоидный раствор, в условиях зоны окисления. За эту гипотезу говорит весьма сильно уже не раз подчеркивавшаяся обычная крайняя дисперсность золота в рудах. Не исключена ведь возможность, что при растворении того или иного сульфида, содержащего крайне тонкое коллоидное золото, последнее непосредственно переходит в соответственный раствор. Кроме того, учитывая фактор времени, нельзя исключить и обычного растворяющего действия воды на самородное золото, особенно в виду крайней дисперсности частиц последнего.

В сущности многие и не отрицают широкой возможности растворения золота указанным путем. Главные возражения идут по линии констатации крайней неустойчивости коллоидных растворов золота, о чем более подробно говорится ниже, при рассмотрении вопросов миграции.

Коллоидная теория растворения золота из всех существующих представляется наиболее соблазнительной, в виду своей универсальности, и вполне возможно, что преимущественно именно этим путем осуществляется миграция золота как в коренных, так и в россыпных месторождениях.

Четвертой гипотезой, появившейся в самое последнее время, является предположение о растворении золота водами, содержащими гумусовые вещества, при условии отсутствия кислорода и электролитов.

Автором ее является Фрейзе *(100)*, наблюдавший в Бразилии поразительные факты крайне быстрого восстановления выработанных россыпей золота.

Так, по Фрейзе, одна из россыпей в восточной части штата Рио, содержавшая 11,6 *г/т* и работавшаяся в 1912 г. (при извлечении в 10,85 *г/т*), в 1926 году в выработанной части и непосредственно у плотика показала содержание в 4,66 *г/т*. Другая россыпь, в штате Минас Джерас, выработанная в 1908—1909 гг., при содержании песков в 8,5 *г/т*, в 1926 году дала содержание золота в 4,85 *г/т*. И в том и в другом случае механический перенос золота полностью будто бы исключался, и кроме того вновь отложенное в россыпи золото резко отличалось от первоначального. Новое золото имело зеленоватую окраску, крайне высокую пробу (почти 1,000), несколько меньший удельный вес, иной характер поверхности золотинок и иначе реагировало на Hg и KCN, как правило, гораздо хуже амальгамируясь и цианируясь.

---

[1] Конечно не надо забывать, что $Fe_2(SO_4)_3$ чрезвычайно благоприятствует устойчивости золотых растворов, образовавшихся тем или иным путем (см. ниже). В связи с этим большая подвижность золота в условиях вероятного богатства $Fe_2(SO_4)_3$ не является еще непосредственным доказательством прямого растворяющего действия $Fe_2(SO_4)_3$ на золото.

Общий характер обстановки упомянутых россыпей, а также большие аналогии в отношении физических и химических свойств нового золота с так называемым «черным золотом» — золотом, облеченным в рубашку из коричнево-черного вещества, оказавшегося по исследованиям Фрейзе гуматом железа, все это натолкнуло на мысль о растворении и переносе золота гумусовыми соединениями. Проделанные в этом направлении эксперименты подтвердили справедливость сделанного предположения. Так обработка тонко гранулированного золота вытяжкой из бурого угля показала значительную растворимость золота. Особенно же интересным оказался следующий эксперимент. В слегка наклоненный лоток, длиною в 50 ф., шириною в 6 ф. и глубиною в 4 ф., заполненный в одном случае песком, в другом песком с глиной и т. п., вводилось в головную часть тонко гранулированное золото, а затем содержимое лотка промывалось (со скоростью, исключавшей механический перенос) водами, взятыми из ближайшего болота, богатыми гумусовыми веществами.

В результате было выяснено, что во всех случаях, но с различной скоростью, в зависимости от условий опыта, золото перемещалось вдоль лотка.

В связи со всем этим Фрейзе совершенно твердо формулирует положение об активной роли гумусовых суспензий в растворении и переносе золота, при условии отсутствия кислорода и электролитов. Насколько однако верна интерпретация им наблюдавшихся фактов и не играли ли здесь более значительную роль какие-то другие, не учтенные еще факторы, остается далеко неясным.

Во всяком случае произведенные Фрэтзером *(101)* в связи с данными, сообщенными Фрейзе, эксперименты по растворению и переносу золота гумусовыми суспензиями, дали вполне отрицательные результаты. В связи с этим достоверность гумусовой теории может быть сильно оспорена.

К тому же для нас, в условиях зоны окисления, богатой и кислородом и электролитами, гумусовая теория, даже если она и справедлива, не имеет сколько-нибудь большого значения.

Перечисленными четырьмя теориями в основном и ограничиваются все известные точки зрения по вопросу о главнейших путях перевода самородного золота в раствор в условиях зоны окисления. Как видно, ни одна из них (быть может за исключением коллоидной) не является сколько-нибудь удовлетворительной, или в силу малой достоверности (сульфатная), или в силу вероятной малой приложимости (хлоридная), или в силу и того и другого (гумусовая).

ПЕРЕНОС И ОТЛОЖЕНИЕ ЗОЛОТА

Вопрос о передвижении золота в растворах не менее темен чем вопрос о его растворении. Все типы растворов золота, известные нам как возможные в рассматриваемых условиях, отличаются исключительной неустойчивостью. И насколько мало мы знаем путей растворения золота, настолько же много известно путей его осаждения.

Так, если обратиться например к рассмотрению условий миграции золота в виде хлорида, то можно сказать, что из щелочных, нейтральных и даже слабо-кислых растворов золото высаживается громадным большинством соединений, присутствующих обычно в зоне окисления.

Почти все сульфиды (и в первую очередь сфалерит и пирротин), самородные металлы, силикаты и в особенности карбонатные минералы, все они высаживают золото в самородном виде из его хлоридных растворов.

Далее все типичные восстановители, как разнообразные органические соединения, сероводород и конечно $FeSO_4$ достаточно быстро прекращают миграцию золота в рассматриваемых растворах. Особенного внимания заслуживает влияние на миграцию золота $FeSO_4$, как соединения, обычного для зоны окисления. Ряд экспериментов (приведены у В. Эммонса — *1*, 283—284) с большой убедительностью доказывает резкое осадительное действие $FeSO_4$ на золотые растворы, и этот сульфат справедливо считается одним из универсальнейших осадителей золота в условиях зоны окисления.

В общем можно сказать, что при таком обилии осадителей трудно говорить о какой-либо сколько-нибудь ощутимой миграции золота в щелочных, нейтральных и даже в слабокислых растворах.

И нельзя не согласиться с Локком, что «присутствие изобильных полевых шпатов делает миграцию золота маловероятной, а присутствие изобильного кальцита — невозможной» (*3*,82). Кислотность растворов, нейтрализующая влияние перечисленных выше осадителей, улучшает разумеется условия миграции золота, и потому, как и всегда, этот фактор является благоприятствующим переносу золота. Равным образом улучшает положение и обильный $Fe_2(SO_4)_3$.

Кроме того, и это особенно важно подчеркнуть, улучшают условия миграции окислы марганца. Их роль выражается не только в том, что они в комбинации с H_2SO_4 и $NaCl$ могут дать столь необходимый для растворения золота хлор, но и в том, что они окисляют $FeSO_4$ до $Fe_2(SO_4)_3$.

Перейдем теперь к рассмотрению условий миграции золота в коллоидных растворах. Эти коллоидные растворы могут возникнуть или тем путем, который указывался выше, или путем восстановления того или иного золотосодержащего раствора, например при действии $FeSO_4$ на раствор золотого хлорида, и во всяком случае факт их существования и возможно даже широкого развития считается бесспорным.

Но устойчивость этих растворов большинством исследователей оценивается как чрезвычайно ничтожная. Так Макларен (*102*,40), немало работавший над вопросами переноса золота в коллоидных растворах, указывает, что последние настолько легко коагулируются разнообразными электролитами, что их существование возможно только в чистой воде. И даже в чистой воде коллоидные растворы золота сравнительно быстро со временем распадаются. Макларен полагает поэтому, что вряд ли коллоидные растворы играют какую-либо значительную роль в миграции золота.

Надо заметить однако, что предполагаемое рядом авторов наличие в водах зоны окисления защитительных коллоидов (ими считают SiO_2 и $Fe(OH)_3$) вносит сильную поправку во взгляды на невозможность сколько-нибудь значительной миграции золота в коллоидных растворах. В частности Бойдэлл *(99)* особенно резко подчеркивает влияние защитительных коллоидов и считает, что главный способ переноса золота это именно перенос в коллоидных растворах.

Говоря о миграции золота и его осаждении, нельзя не упомянуть об одной нередкой любопытной особенности, имеющей отношение к различным типам растворов золота. Именно довольно часто наблюдается резкое обогащение золотом в пределах зоны окисления разнообразных, так называемых глинок, каолина и т. п. веществ. С чем связаны такие местные концентрации, не вполне ясно, но не исключена возможность, что они обусловлены явлениями адсорбции. В этой связи следует отметить и частые ассоциации золота со скоплениями окислов и гидроокислов марганца. Подобные ассоциации некоторые (см. В. Эммонс — *1*, 291—293) склонны рассматривать как возникшие в результате восстанавливающего действия окислов марганца на хлорид золота (явления так называемой авторедукции), но возможно, что они возникают путем адсорбции. Во всяком случае количество марганцовых окислов в таких скоплениях неизмеримо превосходит количество находящегося в них самородного золота.

О КОНЦЕНТРАЦИЯХ ЗОЛОТА В ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ И СУЛЬФИДНОГО ОБОГАЩЕНИЯ

Суммируя все сказанное выше о растворении, миграции и осаждении золота, нельзя не признать, что условия для осуществления сколько-нибудь значительных его перемещений в общем случае чрезвычайно неблагоприятны.

Но если принять во внимание, что при длительной переработке поверхностными водами одна и та же порция золота может неоднократно переходить в раствор, испытывая каждый раз пусть ничтожные, но преобладающе вниз направленные перемещения, то исключать полностью возможность более или менее значительных передвижений золота никак не приходится.

При этом, чем ниже оно спускается, тем все более и более неблагоприятными становятся условия для дальнейшего его перемещения.

И наконец где-то в нижних частях зоны окисления и особенно в верхних горизонтах зоны сульфидного обогащения условия становятся такими ($FeSO_4$, обилие неразложенных сульфидов, отсутствие кислорода и т. п.), что полностью исключают возможность дальнейшего перемещения. В результате здесь может возникнуть так называемая зона вторичного обогащения золотом, как правило, в силу большой спорадичности миграции чрезвычайно плохо оформленная и представляющая скорее серию участков обогащения. Случаи образования подобных зон (вернее участков) хотя и редки, но

все же встречаются, и они дают прекрасную иллюстрацию тому, что в некоторых условиях золото способно к относительно значительным перемещениям.

Какие же условия можно считать благоприятными для образования зоны или отдельных участков обогащения?

Дать сколько-нибудь определенный ответ достаточно трудно в виду общей невыясненности характера миграции золота.

Но очевидно все же, что следующие условия можно считать благоприятными: инертные боковые породы и жильная масса; обилие пирита и других сульфидов, могущих доставить H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$; наличие марганец-содержащих минералов; дисперсность золота; хорошую водопроницаемость, допускающую относительно быструю миграцию растворов; сравнительную стабильность уровня грунтовых вод, обусловливающую длительную переработку поверхностными водами одних и тех же порций рудного материала.

В подавляющем большинстве месторождений совокупность условий, благоприятствующих значительной миграции золота, не осуществляется, и никакой сколько-нибудь оформленной зоны обогащения не возникает. Образуются же в лучшем случае лишь отдельные местные концентрации, спорадически рассеянные в зоне окисления на различных ее горизонтах. И еще более часто отсутствуют даже и подобные спорадически обогащенные участки, и вообще не приходится говорить о какой-либо миграции золота.

Вместе с тем никогда не надо забывать, что золото уже в силу своей значительной неподвижности может обусловить то, что руды зоны окисления будут гораздо богаче золотом гипогенных руд, в результате выщелачивания других более подвижных элементов.

Это «относительное» обогащение за счет сокращения рудной массы является весьма распространенным, и с ним всегда приходится считаться при оценке золотых месторождений.

И если еще, как нередко бывает, упомянутое «относительное» обогащение усиливается обогащением за счет действительной миграции золота, то разница в содержаниях руд зоны окисления и руд гипогенных может оказаться очень большой.

В связи с этим необходимо исключительно осторожно интерпретировать результаты опробования поверхностных частей золотых месторождений. В значительном большинстве случаев гипогенные руды окажутся более бедными золотом нежели руды зоны окисления.

7. СЕРЕБРО

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ СЕРЕБРА

Для удобства обозрения гипогенной минералогии серебра, вообще довольно разнообразной, целесообразным будет разбить серебросодержащие руды на две группы.

К одной группе мы отнесем такие руды, в которых специфически серебряные минералы имеют большое развитие, в связи с чем серебро является в ценностном отношении самым важным или одним из наиболее важных металлов в рудном материале.

По старинной терминологии это будут руды, так называемой, благородной серебряной формации. Содержание серебра в них, как правило, выражается цифрами порядка десятых процента или в отдельных случаях нескольких процентов, иначе говоря определяется килограммами и десятками килограммов серебра на тонну руды.

Ко второй группе отнесем рядовые медные, свинцово-цинковые и т. п. руды. В них специфически серебряные минералы играют роль совершенно второстепенных примесей и иногда вовсе почти отсутствуют. Содержание серебра определяется обычно сотыми и тысячными процента (сотнями и десятками грамм на тонну), и в общей ценности руды этот металл имеет вполне подчиненное значение по сравнению с медью, свинцом и цинком.

Месторождения, несущие руды первой группы, относительно редки, будучи связаны с определенными, не часто встречающимися геологическими условиями. В частности у нас в СССР до самого последнего времени вовсе не было известно представителей группы специфически серебряных месторождений и только в 1934 году в Верхоянском хребте обнаружено Безымянное месторождение, заключающее типичные руды «благородной серебряной формации».

Неизмеримо бо́льшим распространением пользуются месторождения, заключающие руды второй группы, месторождения основных цветных металлов, известные во всех почти районах проявления интрузивной деятельности. И именно руды второй группы в СССР до сих пор являются единственным источником получения серебра. Да и в общей мировой продукции серебра руды основных цветных металлов играют теперь более значительную роль чем руды специфически серебряные.

В связи со всем этим главное внимание в дальнейшем будет обращено нами преимущественно на руды второй группы.

В первом типе руд серебро заключается преимущественно в виде разнообразных сульфоантимонитов и в меньшей мере сульфоарсенитов и сульфовисмутитов как чисто серебряных, так и свинцово-серебряных, медно-серебряных и т. п. Подчиненное значение имеют обычно аргентит и самородное серебро, хотя в отдельных случаях (например Кобальт, Онтарио) самородное серебро обладает весьма интенсивным развитием.

В общем же наиболее типичными, наиболее распространенными минералами руд первой группы скорее всего можно считать пираргирит, фальэрцы, стефанит и отчасти полибазит и прустит.

Во второй группе руд главными носителями серебра в подавляющем большинстве случаев являются серебросодержащий галенит и разнообразные фальэрцы. И особенно широким распространением пользуются руды, большая часть серебра которых связана с галенитами.

Серебристость последних чаще всего обусловлена двумя причинами. С одной стороны серебро может находиться в галените в виде механической подмеси специфически серебряных минералов, таких преимущественно, как фальэрц и аргентит, и с другой заключаться в галените в твердом растворе. Иначе говоря в галенитах может

присутствовать и «видимое» серебро, легко обычно обнаруживаемое при микроскопическом изучении, и «невидимое». Соотношения между тем и другим варьируют в широких пределах. Так в Восточном Забайкальи серебристость галенитов определяется главным образом серебром, находящимся в твердом растворе, в Алтайских же почти исключительно механической примесью фальэрцев.

Серебряные минералы, развивающиеся в галените в виде механической примеси, имеют различное происхождение. В ряде случаев они представляют продукт распада (полного или неполного) твердого раствора серебряных соединений в галените, в других — результат отложения в галените (путем метазоматоза и т. п.) более поздних серебряных минералов и наконец в очень редких случаях представляют реликты замещенных галенитом более ранних серебряных минералов, таких например, как фальэрц.

И в общем случае можно рисовать себе следующую картину образования серебросодержащих галенитов со всеми их особенностями.

Из термальных растворов отлагается тем или иным путем галенит, вместе с которым садится и серебро, исключительно в виде твердого раствора каких-то сульфидных серебряных соединений в галените. В дальнейшем, по мере изменения физико-химических условий, этот твердый раствор может иметь различную судьбу.

Он может полностью сохраниться, и тогда мы будем иметь галениты, серебро которых целиком заключается в невидимой форме. Иллюстрацией подобного случая является Кадаинское месторождение (В. Забайкалье). В его рудах при детальнейших исследованиях вовсе не было обнаружено в галените серебряных минералов при постоянном содержании 20 *г/т* серебра на один процент свинца [1] и при категорически доказанной связи серебра только с галенитом.

В других случаях твердый раствор распадается полностью или частично, в зависимости от неясных еще для нас условий. При этом возникают галениты с механической примесью серебряных минералов и содержащие или вовсе не содержащие невидимое серебро.

Большое усложнение затем вносится в нарисованную схему возможным развитием в галените серебряных минералов путем например метазоматоза, при обработке галенита термальными растворами, в последующие, более поздние стадии формирования месторождения. И наконец, как уже упоминалось, сам галенит в свое время мог быть отложен за счет метазоматоза каких-либо ранних серебросодержащих минералов.

Таким образом даже в чисто гипогенных рудах особенности развития серебра в галенитах могут представлять довольно сложную картину и с этим следует считаться при анализе вопроса о вторичном сульфидном обогащении серебром.

Не безынтересно отметить кстати, что в тех случаях, когда серебристость руд обусловлена преимущественно галенитом и последний мало затронут процессами метазоматоза серебряными соединениями в поздние стадии, наблюдается нередко поразительное постоянство

---

[1] Перечисление содержания серебра на один процент свинца доставляет большие удобства при различного рода сравнениях.

соотношений между серебром и свинцом в гипогенных рудах. Так в уже упоминавшемся Кадаинском месторождении соотношение серебра к свинцу настолько постоянно, что в процессе разведок отпала даже необходимость анализа на серебро большинства проб [1].

Вполне аналогичное наблюдалось и в месторождении Бункер Хилл Майн (Айдао), и вероятно, что такие случаи довольно часты.

Сравнение затем серебристости гипогенных руд различных свинцово-цинковых месторождений, принадлежащих к мезотермальному типу и с серебристостью, связанной преимущественно с галенитом, приводит к очень интересным выводам.

Оказывается, что за немногими исключениями подобные месторождения обладают весьма сходной серебристостью, колеблющейся чаще всего в пределах от 10 *г/т* до 25 *г/т* серебра на один процент свинца. Если учесть при этом, что имеющиеся данные о содержаниях совершенно не освобождены от многих усложнений, вызываемых супергенными и т. п. процессами, то можно предположить, что в действительности пределы колебаний содержаний серебра еще более узки чем вышеприведенные.

В свою очередь это бросает некоторый свет на геохимию серебра и свинца в термальном процессе и подчеркивает сравнительное однообразие условий, определяющих количество серебра, входящего в галенит в твердом растворе.

Заканчивая на этом схематическую характеристику гипогенной минералогии серебра, упомянем в заключение, что рудный материал, который мы наблюдаем в данном выходе, очень часто является продуктом окисления не гипогенных руд, а руд, претерпевших в той или иной мере вторичное обогащение. Последнее вносит дальнейшие усложнения в картину серебристости, и кроме того в связи с ним могут получить значительное развитие минералы, в чисто гипогенных рудах большого распространения обычно не имеющие, такие например, как самородное серебро и аргентит.

ОКИСЛЕНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ МИНЕРАЛОВ

Из многочисленных серебряных минералов рассмотрим здесь окисление и растворение только аргентита, пираргирита, тетраэдрита и самородного серебра, как минералов наиболее распространенных в рудах, подвергнувшихся в той или иной мере вторичному (супергенному) обогащению серебром.

Из этих минералов, судя по экспериментальным и полевым данным, самым устойчивым в условиях зоны окисления является самородное серебро, далее следует аргентит, принадлежащий к группе сравнительно устойчивых сульфидов, и наконец пираргирит и тетраэдрит, которые окисляются и растворяются относительно быстро.

Самородное серебро в водяно-воздушных условиях ($H_2O + O_2$) практически вовсе не изменяется. Действие же на него H_2SO_4 и

[1] Статистическая обработка более чем 500 анализов на серебро и свинец показала почти идеальную прямолинейную зависимость между этими металлами.

$Fe_2(SO_4)_3$ иллюстрируется следующими экспериментами Кука (*1*,231—232). Кусочек серебряной фольги площадью в 2 *кв. см* обрабатывался 75 *куб. см* раствора $\frac{N}{10}$ H_2SO_4, при температуре в 22°С, в течение 73 дней, в закрытой колбе. При этом в раствор перешло в виде Ag_2SO_4 всего 0,00019 *г* серебра. Но когда в тех же условиях серебро обработано было смесью растворов $\frac{M}{20}$ H_2SO_4 и $\frac{M}{20}$ $Fe_2(SO_4)_3$, в раствор перешло 0,08252 *г*. Таким образом наиболее активным растворителем самородного серебра оказывается не H_2O + + O_2 или H_2SO_4, а $Fe_2(SO_4)_3$ + H_2SO_4. Аналогичное наблюдалось в экспериментах с аргентитом и в меньшей мере с пираргиритом.

Именно, тем же Куком (*1*, 231) проделаны были следующие исследования. По одному грамму аргентита и пираргирита обрабатывалось 200 *кб. см* H_2O, $\frac{M}{20}$ H_2SO_4 и смесью растворов $\frac{M}{20}$ H_2SO_4 и $\frac{M}{20}$ $Fe_2(SO_4)_3$ в течение продолжительных сроков. Получены были такие результаты (см. таблицу, в которой А обозначает $\frac{M}{20}$ раствор H_2SO_4 и F — $\frac{M}{20}$ раствор $Fe_2(SO_4)_3$).

Таблица 12

Результаты экспериментов Кука по растворению серебряных сульфидов

Минерал	Раствор	Потеря в весе (в *г*)	Продолжительность эксперимента (в сутках)
Аргентит	H_2O	0,0010	98
»	А	0,0019	98
»	А : F = 3 : 1	0,0062	98
»	А : F = 1 : 3	0,0074	98
Пираргирит	H_2O	0,0111	101
»	А	0,0093	101
»	А : F = 3 : 1	0,0120	101
»	А : F = 1 : 1	0,0125	101
»	А : F = 1 : 3	0,0144	101

Из таблицы можно видеть сравнительно слабое действие на аргентит H_2O + O_2 и резкое влияние на скорость растворения $Fe_2(SO_4)_3$. Менее отражается влияние последнего на скорость растворения пираргирита, относительно быстро разлагающегося и в водяно-воздушных условиях (примерно в 11 раз быстрее аргентита). Кук отмечает (и это видно из таблицы), что количество $Fe_2(SO_4)_3$ не имеет существенного значения, и полагает, что роль его сводится преимущественно

к удалению сероводорода, возникающего при действии серной кислоты на аргентит —

$$Ag_2S + H_2SO_4 \rightleftarrows Ag_2SO_4 + H_2S.$$

Реакция эта быстро прекращается, как только начинает образовываться сероводород, и особенно в случае, когда снабжение свободным кислородом не вполне достаточно.

При наличии же $Fe_2(SO_4)_3$, универсально удаляющего H_2S —

$$H_2S + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S,$$

реакция растворения аргентита в серной кислоте быстро прогрессирует направо. Приблизительно аналогичное действие в смысле ускорения растворения серебряных сульфидов в серной кислоте должны оказывать и другие соединения, обладающие окислительными свойствами, как например высшие окислы марганца.

Относительно характера и скорости изменения серебросодержащих тетраэдритов экспериментальных данных нет. Изучение же окисленных руд, заключающих и тетраэдрит, обычно показывает, что этот минерал сравнительно быстро окисляется, и в частности Андерсон *(21)* считает его менее устойчивым чем галенит и халькопирит. При этом по полевым наблюдениям окисление тетраэдрита протекает гораздо более быстро в случае присутствия в рудах пирита.

Можно в общем следующим образом резюмировать имеющиеся экспериментальные и полевые данные по вопросу об окислении и растворении главнейших серебряных минералов.

Самородное серебро и аргентит (в особенности первый минерал) в водяно-воздушных условиях изменяются очень медленно, пираргирит и тетраэдрит относительно быстро.

Присутствие одновременное и серной кислоты и окисного железного сульфата чрезвычайно ускоряет, как правило, процессы окисления и растворения всех серебряных минералов. И следовательно в месторождениях, несущих обильный пирит, главный источник получения H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$, серебро будет обладать при прочих равных условиях бо́льшей подвижностью нежели в месторождениях, бедных пиритом.

Далее вряд ли нуждается в упоминании то обстоятельство, что во всех разобранных нами случаях окисления и растворения серебряных минералов главным продуктом оказывается Ag_2SO_4, дальнейшая судьба которого рассматривается в следующей главе.

МИГРАЦИЯ И ОСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА В УСЛОВИЯХ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ

Сульфат серебра обладает сравнительно значительной растворимостью — 7,7 *г/л* при 18°С и 8,3 *г/л* при 25°С, но весьма неустойчив и восстанавливается до самородного серебра различными соединениями, обычно встречающимися в зоне окисления. Кроме того галоидными растворами серебро высаживается из серебряного сульфата

в виде крайне трудно растворимых хлоридов, бромидов и иодидов. И наконец высокое положение серебра в серии Шюрмана обусловливает относительно интенсивное взаимодействие Ag_2SO_4 с рядом сульфидов, ведущее к образованию супергенных сульфидов серебра, и хотя последние сколько-нибудь широко развиваются лишь в зоне вторичного сульфидного обогащения, но и в рассматриваемых условиях они возникают весьма нередко.

Таким образом, даже не упоминая о других второстепенных путях осаждения серебра, можно сказать, что несмотря на относительную растворимость сульфата серебра, миграция его в зоне окисления весьма затруднена, и необходимо наличие каких-то специальных условий, чтобы придать серебру более или менее значительную подвижность.

Для выяснения этих условий разберем схематично основные пути осаждения серебра и прежде всего фиксацию его в виде галоидов.

Растворимость галоидных соединений серебра ничтожна и в граммах на литр при 18°C определяется следующими цифрами:

AgCl	0,0016
AgBr	0,0001
AgJ	0,000003

И так как например хлориды (NaCl) почти всегда присутствуют в водах зоны окисления, то вполне уместно задаться вопросом, не исключают ли они вообще возможность миграции серебра в наших условиях. На этот вопрос можно ответить таким образом. Галоиды серебра и прежде всего хлорид его, действительно являются одними из наиболее распространенных форм фиксации серебра в зоне окисления, доказывая тем самым значительную роль галоидных соединений в осаждении серебра. Вместе с тем влияние их в этом отношении не представляется универсальным и по следующим причинам (см. Эммонс — *1*, 233): хлорид серебра сам обладает некоторой растворимостью и далее, количество галоидных соединений, присутствующих в водах зоны окисления, обычно весьма незначительно и во многих случаях не может обусловить полную увязку серебра в виде галоидов. Наконец, и это пожалуй самое главное, весьма вероятно широкое образование коллоидных растворов серебра. Известно например, что гидрозоль AgCl легко образуется при реакциях обменного разложения растворимых солей серебра с щелочным хлоридом, при условии энергичного взбалтывания и резкого преобладания того или другого из реагирующих соединений.

Подобные условия не так уже далеки от рассматриваемых, и потому трудно отрицать возможность образования коллоидных растворов галоидов серебра в зоне окисления. Как велика эта возможность и как устойчивы коллоидные растворы в обстановке зоны окисления, полностью далеко еще не выяснено.

Второй главнейший путь осаждения серебра, это восстановление серебряного сульфата до самородного серебра в щелочных, нейтральных или даже слабо-кислых растворах различными соединениями. Так целый ряд сульфидов, согласно экспериментов Паль-

мера, Бастина и Граута (Эммонс — *1*, 235—236), осаждает самородное серебро из нейтральных и слабо-кислых растворов.

Особенно сильное действие в этом отношении оказывают различные арсениды, такие как никкелин, шмальтин и кобальтин, некоторые из медных сульфидов — халькозин и ковеллин и из обычных сульфидов — пирротин и арсенопирит. Осадительное влияние имеют затем куприт, органические соединения, самородная медь и т. п.

Но наиболее важным восстановителем серебряного сульфата в условиях зоны окисления является несомненно $FeSO_4$, действующий таким образом:

$$Ag_2SO_4 + 2\,FeSO_4 \rightleftarrows 2\,Ag + Fe_2(SO_4)_3.$$

Ряд экспериментов Кука (Эммонс — *1*, 236—237) убедительно показал значение $FeSO_4$ при осаждении серебра из сернокислых растворов и растворов с $Fe_2(SO_4)_3$. Для этих случаев Куком выведено следующее равенство:

$$\frac{CFe^{\cdot\cdot\cdot}}{CFe^{\cdot\cdot} \cdot CAg^{\cdot}} = 163 \pm,$$

в котором $CFe^{\cdot\cdot\cdot}$ обозначает концентрацию ионов окисного железа, $CFe^{\cdot\cdot}$ — закисного и $CAg^{\cdot}$ — концентрацию ионов серебра. Из этого равенства вполне очевидно, что при повышении количества ионов закисного железа содержание серебра в растворе будет быстро понижаться. Важно отметить, что обратное влияние оказывает повышение количества ионов окисного железа, то есть повышение концентрации $Fe_2(SO_4)_3$. Последний препятствует восстановлению серебряного сульфата и в других условиях и таким образом является одним из важнейших факторов в отношении увеличения подвижности серебра. В этой же связи понятной становится и роль окислов марганца, облегчающих миграцию серебра путем перевода $FeSO_4$ в $Fe_2(SO_4)_3$, и роль других окисляющих соединений.

В общем можно сказать, что несмотря на легкую восстанавливаемость серебряного сульфата, обусловливающую широкое распространение самородного серебра в окисленных рудах, миграция серебра в сульфатных растворах в известной мере может осуществляться при наличии изобильного свободного кислорода, при достаточном количестве $Fe_2(SO_4)_3$ и H_2SO_4, в присутствии окислов марганца и т. п.

Кислотность растворов, повышающая устойчивость как самого серебряного сульфата, так и в особенности $Fe_2(SO_4)_3$, несомненно является необходимейшим условием миграции серебра в сульфатной форме, в связи с чем в присутствии обильных карбонатов довольно трудно ожидать значительных перемещений серебра. И вряд ли можно согласиться с В. Эммонсом, подчеркивающим относительно малое значение этого фактора. Эммонс базируется с одной стороны на экспериментах Равича (*1*, 235), показавшего, что кальцит, сидерит и родохрозит не осаждают серебра из умеренно слабых углекислых и сернокислых растворов, и с другой стороны на том факте, что «жильная масса почти всех обогащенных на значительную глубину серебряных месторождений, в том числе большин-

ства крупнейших серебряных месторождений мира, содержит карбонаты» (*1*, 325). Больше того, указывая, что растворимость серебряного карбоната не так уже ничтожна, выражаясь цифрой в 0,03 *г/л* при 18°C [1], и повышается в присутствии CO_2 [2], Эммонс предполагает даже значительное участие карбонатных растворов в переносе серебра.

Не входя здесь в подробный разбор всех этих аргументов, отметим только следующее.

Эксперименты Равича еще очень мало говорят против отрицательного влияния карбонатов, так как бесспорно ведь, что в условиях зоны окисления, где много других соединений, восстанавливающих серебряный сульфат, присутствие карбонатов, уничтожающих H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$, в сильнейшей мере помогает этому восстановлению.

Не вполне убедительным кажется и утверждение о весьма частом развитии хорошо выраженных зон вторичного обогащения в месторождениях, жильная масса которых содержит карбонаты, так как в ряде случаев, приводимых Эммонсом, возникают большие сомнения в супергенном происхождении соответственных обогащенных участков.

Кроме того одно наличие карбонатов разумеется ни в какой мере не рассматривается нами как условие, предопределяющее отсутствие миграции серебра. Последняя, при благоприятности других условий и не чрезмерном количестве карбонатов, может быть достаточно значительной, чтобы обусловить возникновение зоны вторичного сульфидного обогащения.

Что же касается карбонатной формы миграции серебра, то здесь трудно высказаться определенно в виду крайней скудости соответственных данных, но вероятно все же, что в типичных условиях зоны окисления, карбонатная миграция серебра не имеет никакого значения.

В связи с сульфатной миграцией серебра большую важность приобретает вопрос о масштабе развития и условиях образования аргентоярозита — $3Fe_2O_3 \cdot Ag_2O \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$.
Этот минерал до настоящего времени встречен лишь в одном месторождении, именно в месторождении Тинтик Стандарт (Юта), в зоне окисления которого он имеет относительно большое развитие. Но если принять во внимание, что аргентоярозит открыт сравнительно недавно [3] и что по своим внешним особенностям он весьма близок к ярозиту и плюмбоярозиту, то нельзя исключить возможность частого его пропуска при прежних исследованиях [4]. Условия образо-

---

[1] Не надо ведь забывать при этом обычное, крайне незначительное количество серебра в рудах.

[2] Эммонс приводит цифру в 0,846 *г/л* в воде, насыщенной CO_2, но не указывает, при каком давлении (*1*, 230).

[3] Впервые описан Шэмппом *(103)* в 1923 году.

[4] Бэтлер (*92*, 211) упоминает например о нередком нахождении в месторождениях Юта землистых веществ зеленоватого и зеленовато-желтого цветов, содержащих серебро и считаемых на рудниках «хлоридами» и «бромидами» серебра. Беглые исследования показали полное отсутствие в них хлора и брома и наличие SO_3 и Fe_2O_3. Вполне вероятно, что в этих случаях мы имеем дело именно с аргентоярозитом.

вания аргентоярозита не изучены. Предположение Шэмпна *(103)* о растворении сульфатом железа серебряных сульфидов и последующей кристаллизации из раствора аргентоярозита не кажется вполне убедительным, хотя и не невероятно.

Все вышесказанное вызывает необходимость при соответственных исследованиях обращать самое серьезное внимание на возможность фиксации серебра в формах, близких и внешне и по существу к ярозиту. Как уже указывалось, не исключена вероятность гораздо более широкого развития аргентоярозита чем это до сих пор установлено.

Вполне подчиненное значение, по сравнению с только что описанными способами осаждения серебра в виде галоидов (преимущественно в виде хлорида — кераргирита) и самородного серебра, имеет осаждение серебра в зоне окисления в форме тех или иных сульфидов. Область их преимущественного развития лежит в пределах зоны вторичного сульфидного обогащения, в зоне же окисления они образуются лишь так сказать в аномальных участках.

Общий характер процесса возникновения супергенных сульфидов серебра далеко еще не ясен во многих своих особенностях, что обусловлено и недостаточностью экспериментальных исследований и полным почти совпадением супергенной сульфидной минералогии серебра с соответственной гипогенной.

Взаимодействие серебряного сульфата с теми или иными сульфидами, в связи с высоким положением серебра в серии Шюрмана, должно было бы казалось повести к широкому проявлению реакций типа:

$$RS + Ag_2SO_4 = Ag_2S + RSO_4.$$

На самом же деле, как уже упоминалось, чаще образуется не Ag_2S, а самородное серебро. Кроме того исследования вторично обогащенных руд показывают, что помимо самородного серебра и аргентита весьма широким, а в некоторых случаях и преобладающим развитием пользуются разнообразные сульфоантимониты и сульфоарсениты серебра и особенно пираргирит.

Их образование за счет замещения сульфидов, не содержащих сурьмы или мышьяка, а это очень частый случай, вводит в рассмотрение вопрос о миграции упомянутых элементов, вопрос в отношении сурьмы совершенно еще темный. Скудные же экспериментальные данные говорят как будто бы вполне определенно, что образование сульфоантимонитов и сульфоарсенитов серебра возможно лишь в щелочной среде. Совпадает это и с обычным их положением в нижних горизонтах зоны вторичного обогащения серебром и малой устойчивостью в кислых растворах (см. выше данные Кука о растворимости пираргирита в H_2SO_4). И очень мало шансов ожидать появления этих сульфоантимонитов и сульфоарсенитов серебра даже в аномальных участках зоны окисления, участках с пониженным снабжением кислородом. Здесь, при реакциях взаимодействия сульфатных растворов серебра с сульфидами будут возникать преимущественно самородное серебро и аргентит. Для последнего кстати

следует отметить нередкий случай его образования при действии на Ag_2SO_4 сероводорода, появляющегося при обработке сернокислотными растворами некоторых сульфидов и прежде всего конечно пирротина и сфалерита.

Рассматривая теперь основные пути осаждения серебра из сульфатных растворов в условиях зон окисления и вторичного сульфидного обогащения, можно придти к следующим выводам.

Галоидные соединения серебра в общем случае преимущественно будут развиваться в верхних горизонтах зоны окисления, так как и изобилие свободного кислорода, и кислотность вод, и наличие богатого $Fe_2(SO_4)_3$ не препятствуют их образованию.

Ниже, где кислотность и кислородность вод значительно понижаются, особенно широкое распространение может получить самородное серебро.

Еще ниже, уже в пограничных областях с зоной вторичного сульфидного обогащения, вместе с самородным серебром получает возможность отлагаться и аргентит.

И наконец в пределах зоны вторичного сульфидного обогащения и особенно в ее нижних горизонтах, наряду с самородным серебром и аргентитом развиваются разнообразные сульфоантимониты и сульфоарсениты.

Нарисованная схема является конечно идеальной и отображает лишь основные тенденции, но не безынтересно отметить, что в некоторых месторождениях наблюдалась последовательность, почти точно отвечающая только что описанной.

В заключение несколько слов необходимо сказать об условиях, благоприятствующих образованию зоны вторичного обогащения серебром.

Условия эти, как видно из вышеизложенного материала, те же самые в сущности, что и для золота. Разница только в том, что серебро, будучи значительно более подвижно нежели золото, гораздо чаще дает начало образованию зон вторичного обогащения. Вместе с тем нельзя забывать, что способность серебра к миграции все же не велика, и можно считать сравнительно обычным случаем значительную задержку серебра в пределах зоны окисления. А это влечет за собою то, что аналогично золоту во многих месторождениях содержание серебра в окисленных рудах значительно повышается против содержания в рудах гипогенных за счет сокращения рудной массы. Кроме того в зону окисления по мере хода эрозии может попадать материал, претерпевший вторичное сульфидное обогащение, что в ряде случаев вызовет еще бо́льшую разницу в содержаниях руд окисленных и гипогенных.

Более редко, при наличии целого ряда условий, благоприятствующих миграции серебра, зона окисления оказывается сильно выщелоченной в отношении этого металла и окисленные руды дают более низкие содержания нежели гипогенные, не говоря уже о рудах зоны сульфидного обогащения, вполне вероятной при подобных условиях.

Дать более или менее точные правила в отношении оценки возможности образования вторичных местных концентраций серебра

довольно трудно, в виду значительной еще невыясненности многих особенностей геохимии серебра в условиях зоны окисления.

Как указывает А. Локк (*3*,84), поведение серебра, в этих условиях более напоминающее медь нежели золото, отличается значительной, если можно так выразиться, капризностью. «В одних случаях оно хорошо мигрирует, в других, вполне как-будто бы аналогичных, остается на месте. И например даже в условиях, исключительно благоприятных для миграции, какие имели место при образовании совершенно выщелоченных кварцево-баритовых песков в Кыштымских месторождениях, в которых изобильнейший пирит полностью удален, серебро осталось на месте» (*3*, 84).

Надо добавить затем, что есть много оснований думать о значительной переоценке в прошлом возможностей образования зоны вторичного сульфидного обогащения серебром. Вполне вероятно, что в целом ряде случаев то, что считалось продуктом супергенного обогащения, на самом деле было результатом гипогенного процесса. Нельзя поэтому при исследовании достаточно богатых руд из верхних горизонтов месторождения, руд, несущих разнообразные сульфоантимониты и т. п. минералы, упускать из виду то обстоятельство, что минералы эти могут быть и гипогенными, в связи с чем может резко измениться оценка более глубоких частей месторождения.

СУПЕРГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ СЕРЕБРА

До сих пор супергенная минералогия серебра сравнительно еще мало изучена. Иллюстрацией является уже отмечавшийся случай с открытием в самое недавнее время аргентоярозита, вполне вероятно очень частого минерала серебра в окисленных рудах. Кроме того в целом ряде месторождений, при относительно значительных содержаниях серебра в окисленных рудах, формы его проявления остаются вовсе почти неизвестными. Конечно подобное наблюдается лишь в месторождениях, заключающих руды второй из вышеописанных групп, то есть в месторождениях основных цветных металлов с небольшой примесью серебра. Здесь нередко, серебряные минералы не обнаруживаются даже при более или менее детальных исследованиях.

Обусловлено ли это трудностью диагностирования супергенных минералов серебра, особенно в случае их равномерного рассеяния в рудной массе, или это связано с неполнотой наших сведений о формах фиксации серебра в зоне окисления, сказать трудно. Нельзя во всяком случае исключить возможность, что серебро, и быть может в широком масштабе, захватывается при явлениях адсорбции целым рядом тонко дисперсных веществ, столь обильных в зоне окисления. В связи с этим как и при золоте необходимо обращать внимание на разнообразные глинки, каолины и особенно марганцовые минералы, как на возможные носители серебра в окисленных рудах.

Не вызывает сомнений однако, что главными формами, в которых присутствует серебро в хорошо проработанной зоне окисле-

ния, в подавляющем большинстве случаев являются галоиды (и прежде всего кераргирит) и затем самородное серебро. Подчиненное значение имеет аргентит, особенно типичный для нижних горизонтов зоны окисления.

Парагенетические соотношения отдельных супергенных минералов серебра не вполне ясны и кроме того мало типичны, в связи с чем останавливаться на них не будем и перейдем к краткой характеристике отдельных минеральных групп.

САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Самородное серебро . . . . . Ag

К общеизвестной характеристике форм его проявления трудно прибавить что-нибудь новое. Можно отметить только вероятно нередкую тонкую дисперсность самородного серебра в окисленных рудах.

В частности вполне возможно, что именно тонко распыленным самородным серебром обусловливается серебристость некоторых разностей церусситовых руд.

Следует помнить затем, что самородное серебро может быть как гипогенным, так и супергенным. В последнем же случае оно почти одинаково характерно и для руд зоны окисления и для руд зоны вторичного сульфидного обогащения.

СУЛЬФИДЫ

Супергенные сульфиды серебра составляют довольно обширный список, полностью почти совпадающий с соответственным списком гипогенных сульфидов. В зоне окисления они развиваются, как уже указывалось, лишь в нижних ее горизонтах и вообще в таких участках (аномальных), где снабжение кислородом резко понижено или вовсе отсутствует. Не представляет поэтому особенной нужды давать здесь полный перечень сульфидных минералов серебра, могущих образоваться в отдельных пунктах зоны окисления, тем более, что в сущности лишь один аргентит пользуется среди них сколько-нибудь значительным распространением.

В связи с этим ограничимся упоминанием здесь только следующих наиболее важных минералов:

Аргентит . . . . . Ag_2S
Стромейерит . . . . . $(Cu,Ag)_2S$
Пираргирит . . . . . $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$

Из форм проявления этих минералов отметим для аргентита нередкое развитие его в виде землистых скоплений и примазок черного цвета («серебряная чернь»), возможно связанных своим образованием с действием сероводорода на раствор серебряного сульфата.

ГАЛОИДЫ

Кераргирит . . . . . $AgCl$
Оствальдит [1] . . . . . $AgCl$
Эмболит . . . . . $Ag(Cl, Br)$
Иодобромит . . . . . $Ag(Cl, Br, J)$
Бромаргирит . . . . . $AgBr$
Иодаргирит . . . . . AgJ
Купроиодаргирит . . . . . $CuJ \cdot AgJ$
Мирсит . . . . . $4AgJ \cdot CuJ$
Хуантайанит . . . . . $(Na, Ag)Cl$
Болеит . . . . . $9PbCl_2 \cdot 8CuO \cdot 3AgCl \cdot 9H_2O$

Кераргирит, как неоднократно уже указывалось, является одним из наиболее распространенных минералов серебра в резко окисленных рудах. Конкурирует с ним в этом отношении пожалуй лишь только самородное серебро.

Формы проявления его в рудах разнообразны. Он встречается в виде мелких скоплений — корок, примазок, выполнений трещин спайности и т. п., а также в виде крайне тонкой рассеянной вкрапленности. Физические и морфологические свойства кераргирита недостаточно ярки и констатация его, особенно при невысоком содержании серебра в рудах и рассеянном характере проявления, доставляет большие трудности [2]. Неудивительно поэтому, что кераргирит очень часто пропускается при исследовании окисленного материала.

Все другие галоиды, за исключением пожалуй эмболита, относятся к категории минералов редких.

Весьма интересным представляется тот факт, что в некоторых месторождениях (Тонопа в Неваде и Ханарсилло в Чили), богатых различными галоидными минералами серебра, наблюдается своеобразная зональность в их распределении. Именно в верхних горизонтах развиваются преимущественно хлориды, ниже бромиды и еще ниже иодиды. Зональность эта стоит в прямом противоречии с растворимостью галоидов серебра, так как хлориды являются наиболее растворимыми и иодиды наименее растворимыми (см. выше). И следовательно естественно было бы ожидать как раз обратной зональности. Объяснение подобному противоречию Бэрджесс (*104*) и Бойдэлл (*99*) видят в резком преобладании хлоридов щелочей над бромидами и иодидами в поверхностных водах, в связи с чем осаждение бромидов и иодидов серебра могло происходить лишь после значительного уменьшения концентрации хлоридов.

СУЛЬФАТЫ

Аргентоярозит . . . . . $3Fe_2O_3 \cdot Ag_2O \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$

Минерал этот до сих пор встречен лишь в одном месторождении — Тинтик Стандарт (Юга), но, как уже упоминалось, много оснований думать, что он обладает достаточно широким распространением.

---

[1] Коллоидальная форма $AgCl$.

[2] Помогают иногда аммиачные вытяжки из руд, подозреваемых на присутствие в них кераргирита.

По своим внешним особенностям он чрезвычайно близок к ярозиту и плюмбоярозиту, обладая желтым цветом, сильным блеском, и развиваясь обычно в плотных или землистых скоплениях крайне мелких зерен таблитчатого облика. Пропустить аргентоярозит в общей массе охристого «лимонитового» окисленного материала весьма легко, и быть может именно этим объясняется тот факт, что до настоящего времени он открыт и притом только в 1923 году лишь в одном месторождении.

8. МЫШЬЯК

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Главным гипогенным минералом мышьяка, минералом, распространенным весьма широко и часто встречающимся в крупных концентрациях, несомненно является арсенопирит.

Другие гипогенные минералы мышьяка, как то разнообразные сульфоарсениты и сульфоарсениаты меди, серебра и свинца, арсениды никкеля и кобальта, сульфиды самого мышьяка — реальгар и аурипигмент, все они обладают совершенно подчиненным развитием и лишь относительно редко дают более или менее значительные скопления.

И вовсе уже редкостями являются наконец гипогенные кислородные соединения мышьяка, представленные своеобразными арсенитами и арсениатами Лангбана (Швеция) и Франклин Фэрнэс (Нью Джерси).

В связи со всем этим главное внимание ниже будет обращено на арсенопирит, как наиболее важный исходный продукт, и лишь так сказать мимоходом затронуты будут аурипигмент, реальгар мышьяковистые фальэрцы и энаргит, минералы, занимающие по распространенности следующие места за арсенопиритом.

ОКИСЛЕНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ ГИПОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ МЫШЬЯКА

Вопрос об окислении мышьяковых минералов почти не подвергался экспериментальному изучению. Поневоле поэтому придется воспользоваться в дальнейшем в основном лишь грубой интерпретацией фактов, наблюдавшихся при исследовании природных продуктов изменения тех или иных мышьяковых минералов.

АРСЕНОПИРИТ

По полевым наблюдениям и по скудным экспериментальным данным арсенопирит относится к группе сульфидов средней устойчивости. Так по исследованиям Нишихары (*16*) в растворе $\frac{N}{8}$ H_2SO_4 арсенопирит оказался более устойчивым нежели большинство других обычных сульфидов, за исключением пирита и марказита. В растворе же $\frac{N}{10}$ $Fe_2(SO_4)_3$ его устойчивость оказалась меньшей не

только пирита и марказита, но даже и сфалерита. Изучение полуокисленных руд обычно вскрывает затем, что арсенопирит скорее изменяется нежели пирит.

Каким образом проходит сам процесс окисления, не вполне ясно. Бесспорно лишь одно, а именно, что первым устойчивым продуктом разложения арсенопирита в условиях зоны окисления почти неизменно оказывается скородит. Действительно изучение чисто арсенопиритовых руд, арсенопирито-кварцевых, сложных сульфидных руд однообразно свидетельствует, что обычнейшим и притом первым продуктом изменения арсенопирита является скородит.

В связи с этим можно представить такую грубую схему окисления арсенопирита в водяно-воздушных условиях:

$$2FeAsS + 7O_2 + 6H_2O = 2(FeAsO_4 \cdot 2H_2O) + 2H_2SO_4.$$

И очевидно, что и при действии $Fe_2(SO_4)_3$ происходит примерно то же самое, так как в рудах специфически пирито-арсенопиритовых, на месте окисляющегося арсенопирита преимущественно развивается скородит.

Рис. 27. Скородит (темносерый и черный), замещающий арсенопирит (белый). × 25. Гурулевское месторождение, Восточное Забайкалье. Фото Л. В. Радугиной.

Гипотетически действие $Fe_2(SO_4)_3$ на арсенопирит можно рисовать следующим образом:

$$FeAsS + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O_2 = FeAsO_4 \cdot 2H_2O + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4.$$

Помимо скородита, при окислении арсенопирита могут образовываться и другие арсениаты железа, но, как правило, преобладающим распространением в качестве первого продукта окисления пользуется все же скородит, развивающийся в арсенопирите, вполне аналогично тому, как серпентин развивается в оливине (рис. 27).

Итак можно принять, что при окислении арсенопирита получаются прежде всего скородит и серная кислота [1].

[1] Небезынтересно отметить однако, что по неопубликованным еще результатам исследований Н. И. Хитарова *(105)*, при окислении арсенопирита в аппарате Сокслета, раствор показывал слабо щелочную реакцию. Аналогичное имело место и в старинных опытах Дэльтера. Не связано ли это с действием продуктов окисления на стекло сосудов?

Какова дальнейшая судьба скородита, минерала вообще говоря достаточно устойчивого в условиях зоны окисления, более или менее подробно рассматривается ниже, здесь же остановимся на вопросе о других путях окисления арсенопирита.

Так нередко можно встретить указание об образовании в этих условиях реальгара, указание, вряд ли являющееся достоверным. Можно конечно высказать предположение, как это и делает Фергюсон (*106*), что аналогично реакции:

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 = 3FeSO_4 + 2S$$

не исключена вероятность действия $Fe_2(SO_4)_3$ на арсенопирит по схеме:

$$FeAsS + Fe_2(SO_4)_3 = 3FeSO_4 + AsS,$$

но сам же Фергюсон отмечает, что Стокс, проделывая подобный эксперимент, не получил мышьяковых сульфидов.

Скорее всего, что и в действительности подобная реакция не имеет места, а наблюдавшиеся случаи образования реальгара (и аурипигмента) при супергенном изменении арсенопирита связаны с действием сероводорода на те или иные растворимые мышьяковые соединения (см. ниже), возникающие как в процессе перехода арсенопирита в скородит, так и при разложении последнего.

Наконец встречаются указания на образование при окислении арсенопирита, арсенолита — As_2O_3 как первого продукта. Высказаться определенно по этому вопросу трудно в виду полной невыясненности химизма процесса окисления арсенопирита, но вероятно, что образование арсенолита из арсенопирита может иметь место довольно часто.

Редкая же констатация подобных замещений объясняется и неустойчивостью и растворимостью арсенолита.

РЕАЛЬГАР И АУРИПИГМЕНТ

Об окислении этих сульфидов данные еще более скудны чем для арсенопирита. Общеизвестно только и приводится во всех учебниках минералогии, что реальгар в условиях зоны окисления сравнительно неустойчив и быстро переходит в аурипигмент и арсенолит по реакции [1]:

$$12AsS + 3O_2 = 4As_2S_3 + 2As_2O_3.$$

Особенно же быстро проходит эта реакция на свету, и образцы реальгара в штабелях, отвалах или музейных витринах быстро теряют свою характерную окраску, приобретая желтый цвет. Надо сказать однако, что насколько известно автору, нет еще полной определенности в вопросе об идентичности порошковатого вещества

[1] Дэльтер (*9*, 43) указывает, что по А. Шуллеру, параллельно с As_2S_3 и As_2O_3 образуется также и As_4O_3.

желтого цвета, образующегося при окислении реальгара, аурипигменту. Поэтому вышеприведенная реакция является в известной мере гипотетичной [1].

Что же касается окисления аурипигмента, то вполне возможно, что в условиях водяно-воздушного окисления он преимущественно переходит в арсенолит — As_2O_3, соединение относительно хорошо растворимое и способное к дальнейшему окислению. О том, как скоро проходит подобное изменение, определенных данных также не имеется, а судя по скудным полевым наблюдениям, аурипигмент является сравнительно устойчивым минералом.

Вероятно, что и окисление реальгара может идти непосредственно по пути образования арсенолита, без побочного возникновения аурипигмента (?).

Отсутствуют полностью сведения о действии на реальгар и аурипигмент $Fe_2(SO_4)_3$, так как в месторождениях этих минералов пирит в сколько-нибудь значительных количествах отсутствует, а соответственных экспериментов не производилось.

ЭНАРГИТ

Некоторые данные по вопросу об окислении энаргита приведены выше (стр. 100), и здесь можно ограничиться следующими краткими упоминаниями.

Типичным первым продуктом изменения энаргита в водяно-воздушных условиях, помимо $CuSO_4$ и H_2SO_4, будут различные основные арсениаты меди. Наряду с ними, в зависимости от обстановки, может образоваться также и As_2O_3 и, в особенности, хорошо растворимая H_3AsO_4.

Аналогичные продукты с возможным дополнением лимонита получаются вероятно и при действии $Fe_2(SO_4)_3$.

В случае окисления, в условиях повышенной кислотности и богатого снабжения кислородом, скорее всего, что главным продуктом явится H_3AsO_4.

МЫШЬЯКОВИСТЫЕ ФАЛЬЭРЦЫ И ТЕННАНТИТ

Продукты окисления принципиально ничем не отличаются от энаргитовых за исключением того, что могут возникать также окислы меди (куприт, тенорит) и окислы сурьмы (в случае окисления мышьяково-сурьмянистых фальэрцев).

Таким образом в результате окисления тех или иных мышьяковых минералов образуются преимущественно соли ортомышьяковой кислоты, сама эта кислота и в меньшей мере As_2O_3 и ее производные. За исключением солей щелочных металлов, все остальные соли мышья-

[1] А. И. Демчук *(107)*, исследовавший землистое вещество желтого и желто-оранжевого цвета, образующееся из реальгара в поверхностной зоне Лухумского месторождения (Западная Грузия), нашел, что оно представляет не что иное, как тот же самый реальгар, но только в тонко-дисперсных порошковатых аггрегациях.

ковой и мышьяковистой кислот в воде нерастворимы, но большинство из них сравнительно быстро разлагается более сильными кислотами. В этом отношении наименее устойчивыми являются соли щелочных земель и наиболее устойчивыми соли свинца и отчасти железа.

МИГРАЦИЯ И ОСАЖДЕНИЕ МЫШЬЯКА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Рассмотрим прежде всего главную линию, а именно пути мышьяка при окислении арсенопирита. Последний, окисляясь, замещается преимущественно скородитом. Этот минерал достаточно устойчив в условиях зоны окисления и может здесь долго сохраняться, не претерпевая дальнейших изменений, особенно в случае отсутствия в рудах изобильного пирита. В связи с этим на выходах специфически арсенопиритовых месторождений возникают своеобразные скородитовые шляпы, вполне аналогичные соответственным лимонитовым шляпам.

При длительной переработке однако поверхностными водами скородитового материала, последний, хотя и медленно, но все же будет изменяться, и скорее всего, что изменения эти обусловливаются гидролизом скородита, происходящим по схеме:

$$FeAsO_4 \cdot 2H_2O + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + H_3AsO_4.$$

И если H_3AsO_4 уносится в бока и вниз или расходуется на образование каких-либо других, более устойчивых соединений, например свинцовых, то постепенно скородит будет замещаться лимонитом.

Подобные изменения происходят в общем очень медленно, и в большинстве случаев мы застаем зону окисления специфически арсенопиритовых месторождений в так сказать скородитовой стадии, с небольшим еще количеством лимонита.

Более быстро вероятно идет замещение лимонитом и выщелачивание мышьяка в случае обработки скородита водами, несущими значительные количества H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$. Действительно полевые наблюдения показывают, что при наличии в исходных рудах, наряду с арсенопиритом обильного пирита, лимонитизация скородитов проходит обычно более быстро.

Какова же судьба освобождающейся при лимонитизации скородита H_3AsO_4?

В случае инертной жильной массы и боковых пород и в случае отсутствия в руде элементов, могущих связать мышьяк в более прочные соединения, вполне вероятно, что мышьяк будет постепенно рассеиваться. И нельзя исключить возможность, что в некоторых вообще редких случаях зона окисления специфически арсенопиритового месторождения будет весьма сильно обеднена мышьяком по сравнению с гипогенными рудами. Но если в руде например наряду с арсенопиритом и пиритом присутствуют и свинцовые минералы, то возникающая при распаде скородита H_3AsO_4, воздействуя на церуссит, даст начало образованию устойчивых арсенатов свинца

типа миметезита и т. п. и рассеяния мышьяка не будет или почти не будет.

Разумеется в этой же стадии могут образовываться и другие арсениаты, как то арсениаты щелочных земель, меди, железа, цинка и т. п. Бо́льшая часть из них менее устойчива нежели скородит, и арсениаты эти представляют обычно сравнительно кратковременные формы фиксации мышьяка.

Нарисованная схема путей осаждения и миграции мышьяка при окислении богатых арсенопиритом руд отображает конечно только некоторую часть общей картины, так как не включает вполне вероятное воздействие на скородит солей щелочных металлов, миграцию мышьяка в слабо-кислых растворах в виде солей щелочно-земельных металлов и т. п.

Характер всех этих явлений в условиях зоны окисления совершенно еще не изучен и потому на них мы останавливаться не будем.

Если же отбросить их, то общую схему поведения мышьяка в условиях зоны окисления и в случае гипогенных руд, несущих мышьяк преимущественно в форме арсенопирита, можно представить в таком виде: арсенопирит → скородит → лимонит и мышьяковая кислота → арсениаты меди, свинца, цинка, железа, кальция, магния и т. п.

В свою очередь эти арсениаты, подвергаясь действию вод и особенно кислых, могут вновь переходить в раствор, вновь осаждаться и т. д. При всех этих трансформациях возможность рассеяния мышьяка не исключается, и потому в общем случае вполне вероятно некоторое обеднение мышьяком окисленных руд. Гораздо более редко будет наблюдаться обратное явление — обогащение мышьяком зоны окисления. Последнее возможно при наличии в рудной массе соединений более легко разлагаемых и выщелачиваемых чем скородит, арсениаты свинца и т. п. Иначе говоря обогащение будет осуществляться за счет общего сокращения рудной массы.

Рассмотрим теперь случай, когда мышьяк в гипогенных рудах представлен преимущественно энаргитом или мышьяковистыми фальэрцами. Здесь, как это разбиралось выше, мышьяк переходит или в арсениаты меди или в H_3AsO_4. Арсениаты меди гораздо менее устойчивы нежели скородит, и потому при прочих равных условиях возможности рассеяния мышьяка более значительны чем в вышеописанном арсенопирито-скородитовом случае. Конечно, если жильная масса или боковые породы несут достаточное количество карбонатов, нейтрализующих кислотность вод, или имеются в наличии свинцовые минералы, то и в рассматриваемом случае бо́льшая часть мышьяка может задержаться на долгий срок в зоне окисления. При отсутствии же подобных факторов и им аналогичных, значительная часть мышьяка покинет пределы зоны окисления и рассеется в общем кругообороте грунтовых вод. Линдгрен (*97*, 899) указывает в частности, что в Чиквикамата (Чили) и в Бьютт (Монтана) мышьяк специфически энаргитовых руд полностью почти рассеивается в зоне окисления [1].

[1] Здесь конечно играет роль и то обстоятельство, что и в Чиквикамата и особенно в Бьютт, в зону окисления поступали руды, потерявшие часть мышьяка еще в зоне сульфидного обогащения, при замещении энаргита халькозином.

Мало определенных сведений имеется относительно общего поведения мышьяка в зоне окисления специфически аурипигментово-реальгаровых месторождений. Вполне вероятно однако, что каковы бы ни были первоначальные продукты окисления реальгара и аурипигмента, в дальнейшем мы встретимся опять таки с H_3AsO_4 и ее солями. И следовательно поведение мышьяка будет определяться теми же условиями, что схематически описаны выше. При этом необходимо иметь в виду своеобразие минералогического состава аурипигментово-реальгаровых месторождений, как правило, вовсе почти не заключающих сульфидов меди, свинца, цинка и т. п. и бедных пиритом. Можно думать, что чаще всего в условиях некарбонатной среды мышьяк из зоны окисления подобных месторождений будет в той или иной мере рассеиваться.

МИНЕРАЛОГИЯ МЫШЬЯКА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

Минералогия мышьяка в рассматриваемых условиях чрезвычайно специфична и весьма богата отдельными минеральными видами. Специфичность обусловливается тем, что в силу особенностей мышьяка как кислотообразующего элемента, и в связи с общими условиями зоны окисления, преимущественное развитие получают различные арсениаты, соли H_3AsO_4.

Богатство же минеральными видами вызывается сравнительной устойчивостью большинства арсениатов, могущих возникать в зоне окисления. Действительно, как уже указывалось, соли H_3AsO_4, за исключением солей щелочных металлов, все отличаются крайне незначительной растворимостью в воде.

В связи со всем этим арсениаты различной основности, таких металлов как железо, медь, свинец, цинк, кальций, магний и т. п. и являются главными формами, в которых фиксируется мышьяк в пределах зоны окисления. Все остальные формы имеют совершенно подчиненное значение и фактически ограничиваются сравнительно редкими арсенитами, окислами типа As_2O_3, сульфидами и самородным мышьяком.

Парагенетические соотношения в большинстве случаев довольно однообразны и в частности в месторождениях, несущих мышьяк в виде арсенопирита, определяются преимущественно уже приводившимся рядом: арсенопирит → скородит → лимонит (и H_3AsO_4) → арсениаты меди, свинца, цинка, железа, кальция, магния и т. п.

САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Самородный мышьяк[1] . . . . . As

Встречается в зонах окисления очень редко и всегда почти в небольших количествах. Исключительно типично проявление в виде

[1] Сюда же надо отнести арсеноламприт — As, представляющий возможно модификацию самородного мышьяка, обладающую более низкой симметрией, и затем аллемонтит — (As, Sb) и арсеносульфурит — (As, S).

конкреционных скоплений концентрически-скорлуповатого сложения. Условия образования не вполне ясны.

В некоторых случаях самородный мышьяк возможно является гипогенным.

СУЛЬФИДЫ

Аурипигмент . . . . . As_2S_3
Реальгар . . . . . AsS
Прустит . . . . . $3Ag_2S \cdot As_2S_3$

и другие супергенные сульфоарсениты и сульфоарсениаты серебра, серебра и меди и т. п.

Об образовании аурипигмента при окислении реальгара (особенно на свету) уже говорилось выше и тогда же отмечались значительные еще неясности в этом вопросе. Вполне вероятно затем, что и аурипигмент и реальгар могут образовываться в отдельных пунктах зоны окисления при действии сероводорода на те или иные мышьяк-содержащие растворы.

Образование же их путем взаимодействия мышьяк-содержащих растворов с сульфидами, в условиях зоны вторичного сульфидного обогащения, скорее всего вовсе не имеет места, так как достоверных случаев супергенного замещения реальгаром и аурипигментом других сульфидов не наблюдалось.

В этих условиях образуются иные минералы мышьяка, а именно различные сульфоарсениты и сульфоарсениаты серебра и возможно серебра и меди.

Последние в зоне окисления могут возникать лишь в специальных аномальных участках и потому пользуются здесь совершенно ничтожным развитием. Кроме того, помимо всего прочего их образование обусловливается наличием серебра в гипогенных рудах

ОКИСЛЫ

Арсенолит . . . . . As_2O_3
Клаудетит[1] . . . . . As_2O_3

Вполне вероятно, что при окислении многих гипогенных минералов мышьяка, As_2O_3 образуется как переходная ступень к другим высшим окислам мышьяка и прежде всего к As_2O_5. Но неустойчивость и затем значительная растворимость (15,6 *г/л* при 15°C для кубической модификации) обусловливают весьма ограниченное развитие As_2O_3 в зонах окисления.

Из двух модификаций As_2O_3 бо́льшим распространением пользуется кубическая — арсенолит, клаудетит же встречается чрезвычайно редко.

АРСЕНИАТЫ ЖЕЛЕЗА, ЖЕЛЕЗА И КАЛЬЦИЯ И ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ

Симплезит . . . . . $3FeO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Скородит . . . . . $Fe_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 4H_2O$
Фармакосидерит . . . . $3Fe_2O_3 \cdot 2As_2O_5 \cdot 13H_2O$

[1] Арсенолит — кубическая, и клаудетит — моноклинная модификация As_2O_3.

Феррисимплезит . . . . . $3Fe_2O_3 \cdot 2As_2O_5 \cdot 16H_2O$
Мазапилит . . . . . $2Fe_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 2As_2O_5 \cdot 6H_2O$
Дюссертит . . . . . $3Fe_2O_3 \cdot 6CaO \cdot 2As_2O_5 \cdot 9H_2O$
Арсениосидерит . . . . . $4Fe_2O_3 \cdot 6CaO \cdot 3As_2O_5 \cdot 9H_2O$
Лискердит . . . . . $3(Al, Fe)_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 16H_2O$

Описываемая группа включает наиболее важный супергенный минерал мышьяка — скородит, представляющий столь же обычный продукт окисления арсенопирита, каким лимонит является для пирита. Образование его за счет окисления других мышьяковых минералов вполне возможно и иногда наблюдается, но преимущественно скородит развивается все же за счет окисления арсенопирита.

Таким образом присутствие скородита в окисленных рудах, как правило, может служить показателем наличия арсенопирита в сульфидных рудах. Формы развития скородита в окисленном материале более или менее однообразны, и наиболее типичными являются тонкозернистые, часто криптокристаллические, рыхлые, землистые скопления. Реже встречается он в плотных аггрегациях с характерным плоско-раковистым изломом. Еще более редки натечные формы, и совершенными уже редкостями являются ясно кристаллические аггрегаты и более или менее хорошо образованные кристаллы. В распределении скородита в рудах довольно ясно обнаруживается, что, если главная часть его образуется непосредственно путем замещения арсенопирита, то другая, обычно меньшая часть образована путем отложения из растворов. Вполне вероятен при этом перенос и в виде коллоидных растворов.

Весьма важной особенностью скородитов, особенностью, о которой всегда следует помнить при изучении соответственных выходов, является нередкая лимонитизация скородитов, наиболее интенсивно проявленная в месторождениях, гипогенные руды которых наряду с арсенопиритом несут обильный пирит. Сущность этого процесса разбиралась выше, и здесь мы остановимся только на некоторых чисто внешних моментах.

Уже при незначительной лимонитизации скородиты, как правило, обладающие светлой окраской (яблочно-зеленой, луково-зеленой, зеленовато-серой и даже чисто белой), приобретают цвета, типичные для лимонита. При дальнейшем же прогрессе лимонитизации, по мере того, как все бо́льшая и бо́льшая часть скородита замещается лимонитом, скородитовые скопления получают все внешние особенности лимонита, в который они в конце концов и переходят. В одном и том же выходе нередко можно подобрать всю гамму переходов от почти чистых скородитов до лимонитов, почти не содержащих мышьяка.

И очень часто при беглом исследовании выходов, содержащих лимонитизированные скородиты, последние просто пропускаются, принимаясь за лимонит, хотя «лимонит» этот нередко содержит свыше 10—15% мышьяка. При внимательном осмотре в подобных лимонитах нередко удается заметить участочки более или менее слабо измененного скородита, позволяющие определить истинный характер материала.

Возникающие при полной лимонитизации скородита железняки никем еще не изучались и не исключена вероятность, что при более детальном исследовании в их текстурах, окраске и т. п. будут найдены индивидуальные особенности, могущие послужить к отличению этих лимонитов от других.

В частности следует отметить, что в Восточном Забайкалье в полиметаллических месторождениях лимониты, имеющие «арсенопиритовое» происхождение, обладают обычно яркой окраской, светло-желтой и светлооранжевой [1], резко отличной от окраски пиритовых, монгеймитовых и т. п. лимонитов.

При изучении подобных лимонитов надо иметь в виду, что они могут быть двоякого рода. Одни из них развиваются из скородитов, находящихся на месте замещенного ими арсенопирита, и другие из скородитов переотложенных. И вполне вероятно, что оба эти сорта лимонитов обладают несколько отличными особенностями.

В связи с лимонитизацией скородитов, а также и при обычном ходе окисления смешанных арсенопирито-пиритовых руд весьма нередко образуется так называемый питтицит, аморфный минерал неопределенного состава, ясно коллоидного происхождения. В его состав, помимо Fe_2O_3, As_2O_5 и H_2O, нередко входит и SO_3.

Исследования В. Б. Татарского (*108*) питтицитов из Брич-Мулинского месторождения (Средняя Азия) показали, что вряд ли есть серьезные основания для выделения питтицита как самостоятельного минерального вида. Последний скорее всего представляет сложную коллоидную смесь скородитового вещества с лимонитом и отчасти с ярозитом и кремнеземом.

В заключение характеристики скородита следует отметить значительную еще неизученность этого минерала. Так, судя по оптическим данным, можно предполагать, что под наименованием скородит объединяется несколько отличных минеральных видов. К подобному заключению приходит например Ларсен (*109*), исследовавший оптически ряд скородитов из различных месторождений. По его данным, помимо скородитов, обладающих более или менее обычной для них оптикой ($Nm = 1{,}770—1{,}790$ и $Ng - Np = 0{,}030—0{,}032$), встречаются разности, имеющие как более низкие коэфициенты преломления (с $Nm = 1{,}74$), так и резко более высокие (с $Nm = 1{,}880$ и $1{,}895$ при двупреломлении в первом случае $= 0{,}115$ и во втором $= 0{,}027$).

Следует добавить еще, что в литературе нередки указания на гипогенное (гидротермальное) образование скородита и некоторых других арсениатов железа. В частности Ф. Хэйде (*110*) приписывает термальный генезис скородиту, фармакосидериту и симплезиту из Заубах (Германия).

Не отрицая, как это уже указывалось выше, возможности образования некоторых специфически супергенных минералов в особых специальных условиях и из термальных растворов [2], надо все же резко подчеркнуть, что до сих пор неизвестно еще ни одного вполне

[1] Возможно обусловленной тонкой примесью бэдантитовых охр.

[2] Иллюстрацией чего может служить образование скородита из горячих источников Иеллоустонского Парка (*1*, 368).

убедительно доказанного случая термального генезиса арсениатов железа в сульфидных месторождениях. И например в случае, приводимом Ф. Хэйде, не возникает почти никаких сомнений в происхождении арсениатов железа за счет окисления арсенопирита.

АРСЕНИТЫ И АРСЕНИАТЫ МЕДИ, МЕДИ И КАЛЬЦИЯ, МЕДИ И ЖЕЛЕЗА И Т. П.

Триппкеит	CuO, As_2O_3
Трихальцит	$3CuO \cdot As_2O_5 \cdot 5H_2O$
Оливенит	$4CuO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Лейкохальцит	$4CuO \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Эухроит	$4CuO \cdot As_2O_5 \cdot 7H_2O$
Эринит	$5CuO \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
Корнваллит	$5CuO \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Тиролит	$5CuO \cdot As_2O_5 \cdot 9H_2O$
Клиноклаз	$6CuO \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Халькофиллит	$8CuO \cdot As_2O_5 \cdot 12H_2O$
Хиггинсит	$2CuO \cdot 2CaO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Конихальцит	$8(Cu, Ca)O \cdot 2As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Фрейринит	$6(Cu, Ca)O \cdot 3Na_2O \cdot 2As_2O_5 \cdot 5H_2O$
Дженевиксит	$2CuO \cdot Fe_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Керулеит	$CuO \cdot Al_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Лироконит	$18CuO \cdot 4Al_2O_3 \cdot 5As_2O_5 \cdot 55H_2O$

Краткая характеристика этой группы приведена выше при описании меди.

АРСЕНИАТЫ СВИНЦА, СВИНЦА И МЕДИ И СВИНЦА И ЖЕЛЕЗА

Шультенит	$2PbO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Миметезит	$9PbO \cdot 3As_2O_5 \cdot PbCl_2$
Кампилит	$9PbO \cdot 3(P,As)_2O_5 \cdot PbCl_2$
Эндлихит	$9PbO \cdot 3(V,As)_2O_5 \cdot PbCl_2$
Дуфтит	$2PbO \cdot 2CuO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Байлдонит	$4(Pb, Cu)O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
Карминит	$3PbO \cdot 5Fe_2O_3 \cdot 6As_2O_5$
Бэдантит	$2PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O$
Лоссенит	$4PbO \cdot 9Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6As_2O_3 \cdot 33H_2O$

Группа эта охарактеризована выше, при описании свинца, и здесь нелишним будет добавить только следующее. В месторождениях, где мышьяк встречается совместно со свинцом, всегда исключительно резко проявлена тенденция к образованию арсениатов свинца, как соединений весьма устойчивых в условиях зоны окисления. Понятно поэтому, почему в хорошо проработанных зонах окисления соответственных месторождений, преимущественное развитие по сравнению с другими арсениатами получают именно арсениаты свинца и в особенности наиболее устойчивый среди них миметезит.

Бэдантит, обильно развивающийся в некоторых случаях [1], ско-

[1] Образование его вероятно связано с переработкой церусситов растворами, несущими $Fe_2(SO_4)_3$ и мышьяковокислые соединения.

рее всего является менее устойчивым минералом нежели миметезит и переходит в последний с параллельным образованием лимонита или ярозита.

АРСЕНИАТЫ ЦИНКА, ЦИНКА И МЕДИ И ЦИНКА И КАЛЬЦИЯ

Леграндит	$3ZnO \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Адамин	$4ZnO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Купроадамин	$4(Zn, Cu)O \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Бартит	$3ZnO \cdot CuO \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
Остинит	$2ZnO \cdot 2CaO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Сташицит	$5(Ca, Cu, Zn)O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
Везелиит	$7(Zn, Cu)O \cdot (P, As)_2O_5 \cdot 9H_2O$

Краткая характеристика приведена выше при описании цинка.

АРСЕНИАТЫ НИККЕЛЯ И КОБАЛЬТА, НИККЕЛЯ КОБАЛЬТА И МЕДИ И Т. П.

Форбезит	$2(Ni, Co)O \cdot As_2O_5 \cdot 9H_2O$
Аннабергит	$3NiO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Кабрерит	$3(Ni, Co, Mg)O \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Эритрин	$3CoO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Кэттигит	$3(Zn, Co, Ni)O \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Розелит	$3(Ca, Co, Mg)O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
Лавендулан	$3(Cu, Co, Ni)O \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Линдакерит	$6CuO \cdot 3NiO \cdot SO_3 \cdot 2As_2O_5 \cdot 7H_2O$

Некоторые подробности о перечисленных арсениатах приводятся ниже, здесь же подчеркнем лишь, что аннабергит и эритрин являются исключительно характерными минералами зон окисления месторождений, несущих в гипогенных рудах арсениды никкеля и кобальта.

АРСЕНИАТЫ ВИСМУТА, ВИСМУТА И МЕДИ И ВИСМУТА И УРАНА

Ателестит[1]	$3Bi_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
Рагит	$5Bi_2O_3 \cdot 2As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Миксит	$Bi_2O_3 \cdot 20CuO \cdot 5As_2O_5 \cdot 22H_2O$
Вальпургит	$5Bi_2O_3 \cdot 3UO_3 \cdot 2As_2O_5 \cdot 12H_2O$

Кратко характеризуются ниже при описании висмута.

АРСЕНИАТЫ УРАНА, УРАНА И МЕДИ И УРАНА И КАЛЬЦИЯ

Трегерит	$3UO_3 \cdot As_2O_5 \cdot 12H_2O$
Цейнерит	$2UO_3 \cdot CuO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Ураноспинит	$2UO_3 \cdot CaO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$

Всё это очень редкие минералы, характерные лишь для зон окисления месторождений, заключающих уранинит или другие гипогенные соединения урана.

---

[1] К ателеститу близок арсенобисмит, состав которого, не вполне достоверно установленный, таков — $2Bi_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$.

АРСЕНИАТЫ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Гайдингерит	$2CaO \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Фармаколит	$2CaO \cdot As_2O_5 \cdot 5H_2O$
Вапплерит[1]	$2(Ca, Mg)O \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$?
Пикрофармаколит	$3(Ca, Mg)O \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O$
Розлерит	$2MgO \cdot As_2O_5 \cdot 15H_2O$
Хорнезит	$3MgO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$

Все эти арсениаты сравнительно легко разлагаются слабыми сернокислотными растворами, и кроме того растворимость их в воде значительно превышает растворимость арсениатов железа, меди, свинца, цинка и т. п. В связи со всем этим не приходится ожидать сколько-нибудь широкого их развития в зоне окисления. И действительно, даже в месторождениях, заключенных среди известняковых пород или изобилующих жильными карбонатами кальция и магния, соответственные арсениаты имеют совершенно ничтожное распространение или вовсе отсутствуют. Относительная подвижность мышьяка в форме рассматриваемых соединений позволяет предполагать, что в рассеянии мышьяка из зоны окисления арсениаты кальция и магния играют серьезную роль, наряду с арсениатами щелочных металлов.

9. СУРЬМА

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Антимонит и разнообразные сульфоантимониты свинца, меди, серебра и некоторых других металлов в основном составляют почти всю гипогенную минералогию сурьмы, если не считать чрезвычайно редких минералов, представляющих соли сурьмянистой и сурьмяной кислот, встреченных всего в двух-трех месторождениях и преимущественно в Лангбане (Швеция).

Сульфоантимониты сурьмы в качестве второстепенных примесей пользуются относительно широким распространением и констатируются в рудах многих сульфидных месторождений. Особенно же частыми среди них являются разнообразные фальэрцы, бурнонит и сульфоантимониты свинца (преимущественно буланжерит и джемсонит). В очень редких случаях минералы эти дают и крупные местные скопления.

В противоположность сульфоантимонитам, антимонит, сравнительно редко встречающийся как примесь к обычным сульфидным рудам, весьма часто дает крупные местные скопления в виде хорошо всем известных стандартных, кварцево-антимонитовых месторождений эпитермального типа, как правило, чрезвычайно убогих другими минералами, помимо кварца и антимонита. И именно эти месторождения сурьмы являются наиболее интересными в промышленном отношении.

Таким образом, если сульфоантимониты сурьмы обычно сопровождаются целой серией других минералов (и прежде всего пиритом)

[1] Вапплерит возможно представляет смесь фармаколита и розлерита.

и их окисление происходит в сравнительно сложной обстановке, антимонит в большинстве случаев окисляется в гораздо более простых условиях специфически кварцевой жильной массы.

ОКИСЛЕНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ ГИПОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ СУРЬМЫ

Из всех многочисленных гипогенных минералов сурьмы рассмотрим здесь характер изменений в условиях зоны окисления лишь антимонита, тетраэдрита и буланжерита, как наиболее важных минералов сурьмы в сульфидных рудах.

АНТИМОНИТ

Скудные экспериментальные данные по вопросу об окислении и растворении антимонита в условиях, близких к условиям зоны окисления, фактически ограничиваются следующими экспериментами Кука (*1*, 231). Один грамм антимонита обрабатывался в течение 84 дней водой, разбавленным раствором H_2SO_4 и смесью растворов H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$. Получены были такие результаты (таблица 13 в которой A обозначает $\frac{M}{20}$ раствор H_2SO_4 и F — $\frac{M}{20}$ раствор $Fe_2(SO_4)_3$).

Таблица 13

Результаты экспериментов Кука по растворимости антимонита

Раствор	Вес Sb_2O_4 в г. полученный при анализе раствора
Вода	0,0175
A	0,0205
A : F = 3 : 1	0,0185
A : F = 1 : 3	0,0160

Из этих экспериментов как будто бы вытекает, что скорость окисления антимонита в водяно-воздушных условиях мало отличается от скорости окисления в растворах, содержащих H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$. Кроме того скорость окисления оказывается сравнительно большой. Отвечает ли это полностью действительности, судить на основании столь скудных данных достаточно трудно. Полевые наблюдения говорят все же скорее за бо́льшую устойчивость антимонита в поверхностных условиях нежели это можно заключить из данных экспериментов Кука.

Кроме того те же полевые наблюдения указывают, что окисление антимонита в обычном типе его руд (кварцево-антимонитовом) проходит гораздо медленнее по сравнению со случаем окисления антимонита, заключенного в сложных сульфидных рудах. Что ускоряет в последнем случае окисление антимонита, присутствие ли более обильных H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$, или здесь главное значение имеет

низкий потенциал антимонита (всего от — 0,17 до — 0,60 V), сказать трудно [1].

В общем по совокупности полевых данных антимонит, в случае окисления его в кварцевой жильной массе, почти свободной от других сульфидных минералов, следует отнести к группе сульфидов средней устойчивости в отношении окисления и к группе малоустойчивых в случае окисления сложных сульфидных руд.

Опуская теперь общеизвестные данные о сравнительно заметной растворимости антимонита в щелочных растворах (в связи с образованием комплексных сульфидов), как не имеющей большого значения в рассматриваемых нами условиях, перейдем к химизму процесса окисления антимонита. Последний в результате окисления переходит преимущественно в Sb_2O_4 (минерал сервантит), $Sb_2O_4 \cdot nH_2O$ (стибиоконит) и в меньшей мере в Sb_2O_3 (валентинит), причем очень часто одновременно возникают и те и другие соединения.

В связи с этим можно в грубой схеме окисление антимонита представить таким образом [2]:

$$Sb_2S_3 + 6O_2 = Sb_2(SO_4)_3.$$

И так как сульфаты сурьмы чрезвычайно неустойчивы и гидролизируются даже в слабо-кислых растворах, то одновременно с возникновением идет и гидролитический распад их, результирующийся в образовании H_2SO_4 и тех или иных соединений типа Sb_2O_4 и Sb_2O_3.

Или, минуя сульфатную стадию, окисление антимонита можно представлять как процесс непосредственного образования из Sb_2S_3 под влиянием $H_2O + O_2$, окислов сурьмы (типа Sb_2O_3 и Sb_2O_5) и H_2SO_4, причем Sb_2O_5 связывается с Sb_2O_3, давая сурьмяную соль ортосурьмяной кислоты — Sb_2O_4 или $Sb_2O_4 \cdot n\ H_2O$ [3].

Возможно затем, что окисление антимонита идет обоими указанными путями, ведущими в конце концов к полному замещению его $Sb_2O_4 \cdot nH_2O$, Sb_2O_4, Sb_2O_3. В редких случаях, помимо указанных соединений, первым продуктом окисления антимонита оказывается сульфокисл, типа Sb_2S_2O (минерал кермезит), являющийся очевидно результатом неполного окисления.

БУЛАНЖЕРИТ

Окисление буланжерита более или менее подробно разбиралось выше при описании свинца. Тогда же было показано, что самым обычным первым продуктом окисления как буланжерита, так равно и всех других многочисленных сульфоантимонитов свинца, является помимо H_2SO_4 и $PbSO_4$, биндгеймит. Последний представляет аморфный минерал, несколько колеблющегося состава, чаще всего отвечающий формуле пироантимониата свинца — $Pb_2Sb_2O_7 \cdot nH_2O$. В дальнейшем пироантимониат этот, разлагаясь, может дать начало

---

[1] Не без влияния конечно остается и большая водопроницаемость окисляющихся сложных сульфидных руд по сравнению с кварцево-антимонитовыми.

[2] Разумеется кроме приводимого здесь сульфата можно предполагать образование и других сульфатов сурьмы.

[3] $Sb_2O_4 — \dot{S}b_2\dot{S}b_2\dot{O}_8$.

образованию более устойчивых соединений, таких как $PbCO_3$, Sb_2O_3, $Sb_2O_4 \cdot nH_2O$ и Sb_2O_4. Последние частично образуются и одновременно с биндгеймитом.

Гораздо реже окисление буланжерита и других сульфоантимонитов свинца сопровождается возникновением надорита, антимонита свинца, состава — $(PbCl)_2Sb_2O_4$.

ТЕТРАЭДРИТ

Окисление этого минерала также уже разбиралось раньше, при описании меди, и здесь следует лишь напомнить, что первыми продуктами окисления являются помимо $CuSO_4$, CuO и Cu_2O кислородные соединения сурьмы типа Sb_2O_3, $Sb_2O_4 \cdot nH_2O$ и Sb_2O_4. Иногда образуются и мало определенные соединения типа антимонитов и антимониатов меди (см. ниже тромболит и ривотит), возможно представляющие просто механические смеси медных карбонатов и т. п. с Sb_2O_3 и $Sb_2O_4 \cdot nH_2O$.

МИГРАЦИЯ И ОСАЖДЕНИЕ СУРЬМЫ В ПРЕДЕЛАХ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ

Основные продукты, получаемые при окислении антимонита и других сурьмяных минералов, а именно — Sb_2O_3, Sb_2O_4, $Sb_2O_4 \cdot nH_2O$, обладают столь ничтожной растворимостью (менее тысячных долей грамма на литр воды), что в сущности говорить о сколько-нибудь заметной миграции сурьмы почти не приходится. Несколько более растворимы сульфаты сурьмы, но они крайне неустойчивы и необходима достаточно высокая кислотность растворов, чтобы предохранить эти сульфаты от гидролитического распада [1].

И фактически из всех главнейших соединений сурьмы, могущих возникнуть в зоне окисления, если исключить щелочные полисульфиды, более или менее значительной растворимостью обладают лишь щелочные соли сурьмяной кислоты. Так растворимость пироантимониата калия — $K_2H_2Sb_2O_7$ определяется цифрой в 27,4 *г/л* при 20° С и пироантимониата натрия в 0,3 *г/л* при 12,3° С. Вполне вероятно поэтому, что в значительной части, именно в виде подобных соединений осуществляется констатируемый иногда незначительный перенос сурьмы в пределах зоны окисления. А что этот перенос в отдельных случаях действительно имеет место, говорит и изредка наблюдающееся несомненное переотложение сурьмы в окисленных рудах, и наличие следов сурьмы в единичных анализах рудничных вод (*1*,81), и, главное, развитие супергенных сульфоантимонитов серебра в зоне вторичного сульфидного обогащения.

Помимо переноса сурьмы в виде щелочных антимониатов, в отдельных случаях некоторое значение может иметь миграция в сильно кислотных растворах (в виде сульфата) и миграция в щелочных растворах (в виде полисульфидов).

---

[1] Аналогичное имеет место и для хлорида сурьмы — $SbCl_3$.

Все эти и другие возможные пути миграции сурьмы по самому характеру своему не могут повести к значительным перемещениям сурьмы в зоне окисления, и этот элемент мы можем рассматривать в наших условиях столь же малоподвижным, если не более, как и свинец.

Необходимо только следующее замечание. В самых поверхностных частях зоны окисления (в поверхностном слое) кварцево-антимонитовых месторождений весьма нередко наблюдается почти полное удаление сурьмы из рудной массы. На выходе обнаруживается лишь жильный кварц с легко обычно интерпретируемыми пустотами от выщелоченных шестоватых кристаллов антимонита. Такого рода вынос сурьмы скорее всего обусловлен следующими причинами. При окислении антимонит замещается Sb_2O_3, Sb_2O_4, $Sb_2O_4 \cdot nH_2O$, дающими, как правило, крайне тонкозернистые, часто даже аморфные, землистые и рыхлые аггрегации. И вполне вероятно ожидать, особенно в условиях приповерхностных частей зоны окисления, широкого образования тонких суспензий и возможно даже коллоидных растворов, постепенно так сказать вымывающих сурьмяные минералы из рудной массы. Аналогичные явления как исключение могут конечно происходить и в более глубоких частях зоны окисления.

МИНЕРАЛОГИЯ СУРЬМЫ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

Минералогия сурьмы в зоне окисления весьма однообразна, определяясь в основном в месторождениях кварцево-антимонитовых валентинитом (Sb_2O_3), сервантитом (Sb_2O_4) и стибиоконитом ($Sb_2O_4 \cdot n\ H_2O$) и теми же минералами, с дополнением скудных и мало определенных антимонитов и антимониатов меди, свинца и т. п. в месторождениях, несущих сурьму в виде сульфоантимонитов.

Весьма характерным при этом является то обстоятельство, что Sb_2O_3, Sb_2O_4 и $Sb_2O_4 \cdot nH_2O$, замещая окисляющийся антимонит, очень часто развиваются совместно, что в связи с их обычной криптокристалличностью или даже аморфностью весьма затрудняет исследование так называемых «сурьмяных охр», являющихся неизменным продуктом окисления антимонита и других сурьмяных минералов. Для иллюстрации можно привести результаты исследований А. С. Вальтером (приводятся у Блэнчарда и Босуэлла — *52*) окисленных сурьмяных руд из различных месторождений юго-западной части Северной Америки. Вальтер нашел, что такие минералы, как валентинит, сервантит и стибиоконит, почти неизменно проявляются совместно, давая очень тесные смеси. Далее им было констатировано обилие разнообразных посторонних подмесей, таких как SiO_2, Al_2O_3, CaO и т. п., обнаруживаемых даже в случае развития более или менее хорошо образованных кристаллов валентинита и сенармонтита.

В значительной мере аналогичное наблюдалось Ларсеном (*109*) и автором при оптическом исследовании «сурьмяных охр» различнейших месторождений.

И именно этими особенностями проявления сурьмяных окислов объясняется сравнительное обилие малоопределенных минеральных видов в супергенной минералогии сурьмы.

САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Самородная сурьма . . . . . Sb
Аллемонтит . . . . . As, Sb

Весьма редкие минералы зоны окисления, никогда почти не дающие сколько-нибудь крупных скоплений.

СУЛЬФИДЫ

Пираргирит . . . . . $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$

и другие супергенные сульфоантимониты серебра (и возможно серебра и меди).

Некоторые подробности об этих минералах изложены выше при описании серебра.

ОКИСЛЫ

Валентинит . . . . . Sb_2O_3 (ромбический)
Сенармонтит . . . . . Sb_2O_3 (кубический)

Валентинит, являющийся довольно обычным продуктом окисления антимонита и отчасти других сурьмяных минералов, развивается, как уже указывалось, преимущественно в виде тонких смесей с Sb_2O_4 и $Sb_2O_4 \cdot nH_2O$. Реже встречается он вполне индивидуально, давая нередко в таких случаях волокнистые и звездчатые аггрегаты призматических и таблитчатых кристаллов.

Сенармонтит констатируется в окисленных рудах гораздо более редко.

К этой же группе окислов сурьмы относятся еще два редких минерала, стибианит — $Sb_2O_5 \cdot H_2O$(?) и фольгерит — $Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$(?), скорее всего представляющие механические смеси Sb_2O_3 и Sb_2O_4.

СУЛЬФОКИСЛЫ

Кермезит . . . . . Sb_2S_2O

Сравнительно редкий минерал, возникающий при неполном окислении антимонита. Благодаря своей красной окраске, при невнимательном просмотре может быть принят за киноварь, являющуюся частым спутником антимонита.

ОКСИХЛОРИДЫ

Саравакит . . . . . оксихлорид (?) Sb

Довольно сомнительный минеральный вид, совершенно еще не изученный и констатированный среди других супергенных минералов сурьмы лишь в одном месторождении. Вполне возможно представляет механическую смесь.

АНТИМОНИТЫ

Надорит . . . . . $PbO \cdot Sb_2O_3 \cdot PbCl_2$
Тромболит . . . . . $3CuO \cdot Sb_2O_3 \cdot 6H_2O$?

Очень редкие продукты окисления сульфоантимонитов свинца (надорит) и фальэрцев (тромболит). Не исключена возможность притом, что тромболит является механической смесью окислов сурьмы с медными минералами.

АНТИМОНИАТЫ

Сервантит . . . . . Sb_2O_4
Стибиоконит . . . . . $Sb_2O_4 \cdot nH_2O$
Биндгеймит . . . . . $2PbO \cdot Sb_2O_5 \cdot nH_2O$

и целый ряд (см. ниже) мало изученных минеральных видов типа антимониатов, чаще вероятно представляющих механические смеси.

Антимониаты являются наиболее важной группой в минералогии сурьмы в зоне окисления. В частности сервантит и стибиоконит, как уже упоминалось, самые обычные продукты окисления антимонита, а биндгеймит — обычнейший продукт окисления сульфоантимонитов свинца.

И сервантит и стибиоконит, известные только в аморфном или криптокристаллическом состоянии и весьма часто образующие взаимные смеси (с нередким добавлением валентинита), изучены еще очень мало. В сущности помимо валового состава и тот и другой минерал не имеют сколько-нибудь определенной характеристики. Их оптические свойства колеблются в широких пределах, и в частности Ларсен (*109*), исследовавший сервантит и стибиоконит из различных месторождений, обнаружил колебания коэфициента преломления от 1,60 до 2,00. Кроме того одни разности оказались изотропными, другие анизотропными.

На основании своих чисто оптических исследований Ларсен предполагает, что вероятно более чем два минерала заключаются в группе соединений валового состава Sb_2O_4 и $Sb_2O_4 \cdot nH_2O$.

Мало изучен и биндгеймит, также проявляющийся исключительно в аморфных или криптокристаллических аггрегациях. Его состав варьирует в довольно широких пределах, и целесообразнее было бы (как это и делает Лакруа) изображать состав биндгеймита в виде — $xPbO \cdot y\,Sb_2O_5 \cdot zH_2O$. Некоторые исследователи предполагают даже, что биндгеймит представляет тонкую механическую смесь гидроокислов сурьмы и свинца.

Помимо сервантита, стибиоконита и биндгеймита, являющихся наиболее распространенными антимониатами зон окисления, в последних известен еще целый ряд неопределенных и спорных минералов типа антимониатов. Именно сюда относятся следующие минералы, большинством исследователей рассматриваемые как механические смеси окислов сурьмы с теми или иными соединениями зоны окисления.

Ривотит . . . . . Sb_2O_5, CuO, Ag_2O, CO_2
Партцит . . . . . Sb_2O_4, Cu_2O, Ag_2O, PbO, H_2O
Штетефельдтит . . . . . близок к партциту
Стибиоферрит . . . . . Sb_2O_5, Fe_2O_3, H_2O
Аммиалит . . . . . смесь антимониата (?) меди с HgTe
Барценит . . . . . смесь антимониата (?) кальция с Sb_2O_5 и HgS

Коронгит . . . . . смесь $Sb_2O_4 \cdot nH_2O$ с окислами(?) Pb и Ag
Арекипит . . . . . свинцовый силикоантимониат (?)
Тацнит . . . . . смесь антимониата (?) и арсениата висмута с бисмитом

В заключение следует упомянуть еще, что атопит, пироантимониат кальция — $2CaO \cdot Sb_2O_5$, встреченный как гипогенный минерал в Лангбане (Швеция), указывается Симпсоном (*111*) в числе продуктов окисления антимонитовых руд в Вилуна (Западная Австралия).

СИЛИКО-АНТИМОНИАТЫ

Чапманит . . . . . $5FeO \cdot 5SiO_2 \cdot Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$

Предположительно супергенный минерал, обнаруженный в одном из месторождений района Кобальт (Онтарио).

10. ВИСМУТ

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Среди многочисленных гипогенных минералов висмута, представленных самородным металлом, сульфидами, селенидами, теллуридами и разнообразными сульфовисмутитами, главное значение имеет несомненно висмутин, сульфид висмута. Все остальные, за исключением быть может самородного висмута, являются минералами редкими, проявляющимися в качестве третьестепенных примесей в тех или иных сульфидных месторождениях обычных металлов.

Висмутин, аналогично антимониту, встречается и как примесь к сульфидным рудам других металлов, и в специфически висмутиновых месторождениях. Характерно затем проявление его совместно с минералами олова, вольфрама и мышьяка.

ОКИСЛЕНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ ГИПОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ВИСМУТА

Рассмотрим здесь только висмутин как наиболее важный гипогенный минерал висмута.

Никаких экспериментальных данных по вопросу об окислении висмутина нет. Полевые же наблюдения позволяют предполагать, что висмутин, аналогично антимониту, может быть отнесен к группе средне-устойчивых сульфидов в случае окисления руд, почти лишенных других сульфидных минералов, и к группе малоустойчивых в случае окисления сложных сульфидных руд. Главными продуктами его окисления почти неизменно оказываются или гидроокиси висмута, или основные карбонаты, или смесь тех и других.

В связи с этим процесс окисления висмутина можно представить таким образом:

Под действием $H_2O + O_2$ или H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ образуется тот или иной сульфат висмута, например нормальный, по схеме:

$$Bi_2S_3 + 6O_2 = Bi_2(SO_4)_3.$$

Сульфат этот (а равным образом и другие, могущие возникнуть сульфаты висмута) чрезвычайно неустойчив и гидролизируется даже в кислых растворах, переходя в основные сульфаты, в конечном итоге замещающиеся гидроокисью висмута — $Bi_2O_3 \cdot nH_2O$. При наличии же CO_2 в водах, а это обычный случай, гидролитический распад висмутовых сульфатов может предупреждаться или сопровождаться осаждением висмута в виде основных карбонатов, соединений, столь же трудно растворимых, как и гидроокись висмута. Эти карбонаты затем могут возникать и из гидроокиси путем обработки последней водами, несущими CO_2 (аналогично образованию церуссита из англезита), и вполне вероятно, что именно этим путем главным образом и происходит замещение висмутита карбонатным материалом.

При окислении сульфовисмутитов, в основном имеют место аналогичные явления, и висмут и в этом случае прежде всего связывается в форме гидроокиси или основных карбонатов.

МИГРАЦИЯ И ОСАЖДЕНИЕ ВИСМУТА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

Непосредственные продукты окисления гипогенных минералов висмута — гидроокись и карбонаты являются соединениями, чрезвычайно трудно растворимыми. В частности растворимость гидрата — $Bi(OH)_3$ определяется всего в 0,0014 *г/л* при средних температурах. Кроме того и в дальнейшей переработке продуктов окисления поверхностными водами висмут не дает никаких сколько-нибудь растворимых соединений, подобных например щелочным антимониатам.

В связи со всем этим висмут оказывается в зоне окисления еще менее подвижным элементом нежели даже сурьма, и только лишь в случае исключительно долгого воздействия поверхностных вод или в случае весьма повышенной кислотности растворов [1] можно ожидать некоторого рассеяния висмута из окисленных руд. Нельзя исключить затем и возможности незначительных перемещений висмута в коллоидных растворах в виде гидрозоля гидроокиси.

В общем же, хотя изучение зон окисления висмут-содержащих месторождений и показывает иногда ясные признаки миграции висмута, последняя никогда не достигает такой степени, чтобы с ней серьезно считаться при оценке выходов. Следует помнить только, что аналогично уже описывавшемуся при сурьме явлению «вымывания» охристых продуктов окисления из поверхностного слоя, последний может в значительной мере, а иногда и целиком почти освободиться от соответственного материала.

МИНЕРАЛОГИЯ ВИСМУТА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Гипогенные висмутовые минералы, как правило, псевдоморфно замещаются гидроокисью или основными карбонатами, в дальней-

[1] В растворах повышенной кислотности гидролитический распад сульфатов висмута (возникших как в процессе окисления сульфидов, так и при действии H_2SO_4 на карбонаты и гидроокись) замедляется или даже вовсе не имеет места.

шем почти не претерпевающими каких-либо заметных изменений. И именно эти карбонаты и гидроокись и являются самыми распространенными, а в большинстве случаев даже и единственными минералами висмута в зоне окисления. Все остальные перечисленные ниже супергенные минералы висмута, как то молибдаты, арсениаты и т. п., относятся к категории очень редких, известных лишь из единичных месторождений. Их возникновение обычно связано с переработкой карбонатов и гидроокиси растворами, несущими MoO_3, As_2O_5 и т. п.

САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Самородный висмут . . . . . Bi

В некоторых вообще редких случаях самородный висмут (являющийся преимущественно гипогенным минералом) образуется и в зоне окисления.

ОКИСЛЫ

Бисмит . . . . . $Bi_2O_3 \cdot nH_2O$

После карбонатов наиболее распространенный минерал висмута в зоне окисления. Встречается в плотных и землистых аггрегатах, псевдоморфных по висмутину и другим висмутовым гипогенным минералам. Аморфный или криптокристаллический. Нередко образует тесные смеси с карбонатами висмута.

СУЛЬФОКИСЛЫ

Карелинит . . . . . $3BiO \cdot BiS$?

Минерал этот, известный лишь из зоны окисления Заводинского месторождения (Алтай), скорее всего является механической смесью.

ОКСИХЛОРИДЫ

Добреит . . . . . $2Bi_2O_3 \cdot BiCl_3 \cdot 3H_2O$?

Мало изученный минеральный вид, также известный лишь из одного месторождения (Тацна в Боливии)[1].

КАРБОНАТЫ

Висмутосферит . . . . . $Bi_2O_3 \cdot CO_2$
Нормаинит . . . . . $3Bi_2O_3 \cdot CO_2$
Висмутит . . . . . $Bi_2O_3 \cdot CO_2 \cdot nH_2O$
Базовисмутит . . . . . $2Bi_2O_3 \cdot CO_2 \cdot H_2O$

Карбонаты — самая важная группа супергенных минералов висмута, и в частности висмутит обнаруживается почти в каждой зоне

[1] В самое последнее время E. D. Mountain'ом описан новый оксихлорид висмута из Капской провинции — бисмоклит, имеющий состав — BiOCl (E. D. Mountain, «Two new bismuth minerals from South Africa», The Min. Mag., 1935, vol. XXIV, № 149, pp. 59—64).

окисления соответственных месторождений, обычно являясь здесь главным висмутовым минералом.

Чрезвычайно устойчивы и даже переходят в россыпи аллювиально-делювиального типа (Карийские и Шерловогорские россыпи Восточного Забайкалья).

Как правило, развиваются псевдоморфно по тем или иным гипогенным висмутовым минералам в виде плотных, а чаще землистых аггрегаций. Аморфны или криптокристалличны, и это в связи с нередким наличием механических подмесей сильно затрудняет точное диагностирование отдельных карбонатов висмута. Этим же объясняется и сравнительно недостаточная исследованность рассматриваемой группы[1].

ТЕЛЛУРАТЫ

Монтанит . . . . . $Bi_2O_3 \cdot TeO_3 \cdot 2H_2O$

Редкий минерал, характерный лишь для зон окисления месторождений, заключающих в рудах теллуриды висмута.

МОЛИБДАТЫ

Кэхлинит . . . . . $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$

Очень редкий минерал, известный лишь из одного месторождения (рудник Даниель, Шнееберг). Образуется за счет замещения гидроокиси и карбонатов висмута.

УРАНАТЫ

Ураносферит . . . . . $Bi_2O_3 \cdot 2UO_3 \cdot 3H_2O$?

До сих пор также известен лишь из одного месторождения (рудник Вейсер Хирш, Шнееберг).

АРСЕНИАТЫ

Ателестит . . . . . $3Bi_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
Рагит . . . . . $5Bi_2O_3 \cdot 2As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Миксит . . . . . $Bi_2O_3 \cdot 20CuO \cdot 5As_2O_5 \cdot 22H_2O$
Вальпургит . . . . . $5Bi_2O_3 \cdot 3UO_3 \cdot 2As_2O_5 \cdot 12H_2O$

Очень редкие минералы, образующиеся из гидроокиси и карбонатов, при обработке последних мышьяк-содержащими растворами. Частая ассоциация висмута с мышьяком заставляет предполагать более широкое развитие минералов группы нежели это до сих пор считается.

ВАНАДАТЫ

Пухерит . . . . . $Bi_2O_3 \cdot V_2O_5$

Известен из довольно большого числа месторождений, но всегда в ничтожно малых количествах.

---

[1] Упоминавшимся уже E. D. Mountain'ом в последнее время описан из Капской провинции новый сложный карбонат свинца и висмута — бокспутит, имеющий состав — $6PbO \cdot Bi_2O_3 \cdot 3CO_2$ (E. D. Mountain, «Two new bismuth minerals from South Africa», The Min. Mag., 1935, vol. XXIV, № 149, pp. 59—64).

Эулитин . . . . . $2Bi_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (кубический)
Агриколит . . . . . $2Bi_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (моноклинный)
Висмутоферрит [1] . . . . . Bi_2O_3, Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 . . . .

Редкие минералы, супергенное происхождение которых вызывает некоторые сомнения.

II. ВАНАДИЙ

В настоящей работе мы оставим без всякого рассмотрения карнотитовые руды ванадия, связанные с осадочными породами. Равным образом опустим и уникальные руды таких месторождений, как Тюя-Муюн (Средняя Азия), Минас-Рагра (Перу) [2] и Бурра-Бурра (Австралия) [3].

Разберем же здесь только довольно обычный случай развития ванадиевых минералов в зонах окисления свинцовых и свинцово-цинковых месторождений.

В этих зонах окисления, как уже упоминалось ранее, весьма нередко встречаются ванадаты свинца и цинка, обусловливающие относительно высокие содержания ванадия в соответственных окисленных рудах. Главным ванадиевым минералом в подавляющем большинстве случаев оказывается ванадинит — $9PbO \cdot 3V_2O_5 \cdot PbCl_2$ и реже деклуазит — $4(Pb, Zn)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$, развивающиеся совместно с целым рядом обычных супергенных минералов свинца и цинка, таких как англезит, церуссит, каламин, смитсонит и т. п. При этом в высшей степени характерным является то обстоятельство, что упомянутые выше ванадаты, как правило, развиваются или за счет замещения супергенных минералов свинца и цинка (преимущественно церуссита), или (и это чаще) отлагаются в непосредственной связи с ними в пустотах окисленных руд. И почти не вызывает сомнения, что в подавляющем большинстве случаев ванадаты представляют более позднее образование нежели церуссит, главный минерал свинца в окисленных рудах рассматриваемых месторождений.

Другой своеобразной особенностью этих месторождений представляется тот факт, что при содержаниях ванадия в окисленных рудах, достигающих нередко десятых долей процента, а иногда и процентов, гипогенные сульфидные руды их вовсе не несут каких-либо минералов ванадия. Последний, если и содержится в таких рудах, то только в рассеянном состоянии и в ничтожных количествах, определяющихся скорее всего цифрами порядка 0, $0n\%$ — $0{,}00n\%$.

В частности химические и спектроскопические исследования некоторых пиритов, сфалеритов и галенитов (*79* и *112*) обнаружили в них содержания ванадия, выражающиеся цифрами упомянутого порядка.

---

[1] Скорее всего механическая смесь различных гидроокислов и окислов.

[2] В Минас-Рагра главным минералом является ванадиевый сульфид — патронит ($V_2S_5 + nS$), в зоне окисления дающий начало образованию минасрагриту — $V_2O_4 \cdot 3SO_3 \cdot 16H_2O$, паскоиту — $2CaO \cdot 3V_2O_5 \cdot 11H_2O$ и некоторым другим минералам ванадия.

[3] В Бурра-Бурра встречен ванадиевый сульфид — сульванит ($3Cu_2S \cdot V_2S_5$), известный также из одного незначительного месторождения в Северной Америке.

Таким образом мы имеем относительно богатую ванадием зону окисления и исключительно убогую им зону сульфидных руд.

Каким же путем возникают подобного рода концентрации ванадия, носящие очевидно чисто супергенный характер?

По этому вопросу существуют две точки зрения.

Первая точка зрения, развитая особенно подробно Ньюхаузом (*79*), в качестве источника ванадия рассматривает по преимуществу тот рассеянный ванадий, который в ничтожных количествах нередко констатируется при анализе обычных сульфидов, таких, как пирит, сфалерит, галенит, халькопирит.

При этом самый процесс концентрации ванадия в зоне окисления представляется как процесс обогащения трудно растворимыми соединениями за счет выноса более легкоподвижных. Иными словами говоря, зоны окисления, богатые ванадатами, рассматриваются как своего рода остаточные месторождения, столь характерные вообще для приповерхностной зоны земной коры.

Подобная точка зрения, вполне приемлемая в тех случаях, когда содержания ванадия в окисленных рудах более или менее соизмеримы с соответственными содержаниями руд гипогенных, неприложима для наиболее интересных случаев высоких концентраций ванадия в окисленном материале.

Действительно, когда содержания ванадия в окисленных рудах достигают десятых долей процента, а иногда даже и целых процентов, необходимо предполагать исключительно высокую обогащенность окисленных руд по сравнению с гипогенными сульфидными. В последних содержания ванадия определяются всего сотыми и тысячными долями процента, и следовательно возникновение из этих крайне убогих руд богатых ванадиевых руд должно сопровождаться десятикратным, стократным и более сокращением материала в зоне окисления. Подобный же масштаб выноса материала или даже сколько-нибудь близкий к нему никогда еще не был наблюдаем в соответственных зонах окисления.

В качестве иллюстрации к сказанному можно привести пример Брокен Хиллского месторождения (Родезия), крупнейшего месторождения рассматриваемого типа. По исследованиям Скерла (*112*) сульфидные сфалерито-галенитовые руды Брокен Хилла содержат ванадий в количествах, меньших 0,005%. В то же время среднее содержание ванадия во всей массе окисленных руд определяется цифрой в 0,5%, доходя в отдельных случаях до 5% и более. Таким образом в этом случае необходимо предположить более чем стократное сокращение рудного материала в зоне окисления.

Трудно согласовать затем с рассматриваемой точкой зрения указанные уже парагенетические соотношения ванадатов с другими минералами, в частности, как правило, более поздний возраст их, по сравнению с церусситом.

Разумеется можно сделать дополнительное предположение, а именно, что где-то в нижних горизонтах зоны окисления образуется своего рода зона вторичного обогащения ванадием в виде тех или иных ванадатов и что по мере хода эрозии ванадий успевает мигрировать вниз, давая здесь богатые местные концентрации.

Таким путем, при известном гармоничном сочетании скорости эрозии и скорости миграции ванадия, могли бы возникнуть и резко обогащенные (в сто раз и более) окисленные руды.

И в частности Фошэг (*113*), описывая свинцовые месторождения Лос Ламентос (Чихуахуа, Мексика), указывает, что здесь в зоне окисления наблюдается как бы некоторая зональность, выражающаяся в следующем: в верхних горизонтах преобладает англезит, ассоциирующийся с серой, гипсом, гематитом и лимонитом; в средних развивается преимущественно церуссит; в самых же нижних, наряду со свинцовыми супергенными минералами широкое распространение получают вульфенит, ванадинит и деклуазит. Это обстоятельство, а равно и некоторые особенности парагенезиса (сколько-нибудь детально в работе не освещаемые) позволяют Фошэгу высказать предположение, что «ванадий и молибден мигрировали постепенно вниз, образуя зону, вторично обогащенную редкими металлами». Вполне аналогичная приуроченность супергенных минералов ванадия и молибдена к нижним горизонтам зоны окисления наблюдалась по Фошэгу и в месторождении Ожуела (Мапими, Дюранго).

Разбирая это предположение, мы прежде всего сталкиваемся с полным почти отсутствием каких-либо вполне конкретных данных, доказывавших бы значительную миграцию ванадия в пределах зоны окисления свинцовых месторождений. Правда наблюдения показывают, что ванадаты развиваются чаще всего путем отложения на стенках тех или иных полостей, указывая тем самым на некоторый перенос в растворах ванадия совместно со свинцом. Но этот перенос только в редких случаях является более или менее значительным, обычно же ванадаты отлагаются в непосредственной близости, а часто и в непосредственной связи с теми или иными обычными супергенными минералами свинца и цинка. Вообще, имея в виду, что свинец с ванадием образует крайне трудно растворимые соединения, можно думать, что наличие достаточных количеств свинца (а это условие всегда соблюдается в разбираемом случае) делает весьма маловероятной сколько-нибудь значительную миграцию ванадия.

Последняя не находит себе никаких подтверждений и в парагенетических особенностях проявления ванадия, вполне одинаковых как в нижних, так и в верхних горизонтах зоны окисления.

Кроме того в подавляющем большинстве случаев никакой зональности в распределении ванадатов в пределах зоны окисления не наблюдается, и случаи, упоминаемые Фошэгом, представляются в сущности редкими исключениями, обусловленными несомненно своеобразием циркуляции поверхностных вод.

И наконец какое должно быть исключительно благоприятное сочетание скорости эрозии и скорости миграции ванадия, чтобы могли возникнуть стократные и более обогащения окисленных руд по сравнению с гипогенными?

Ведь даже в случае меди, неизмеримо более подвижной чем ванадий в данных условиях, неизмеримо более склонной давать вторично обогащенные руды, мы никогда не наблюдаем подобных стократных обогащений.

Таким образом считать главным источником ванадия в сколько-

нибудь богатых окисленных рудах рассеянный ванадий гипогенных сульфидных руд никак не приходится [1].

Последний играет совершенно подчиненную роль, и лишь в случае низких содержаний ванадия в окисленных рудах, рассеянный ванадий гипогенных руд может рассматриваться как главная причина возникновения ванадатов.

Переходим теперь к рассмотрению другой точки зрения, представляющейся нам наиболее убедительной.

Эта точка зрения сводится к следующему. Ванадий привносится в зону окисления поверхностными водами и фиксируется здесь в виде крайне трудно растворимых ванадатов свинца и цинка. Иначе говоря зона окисления свинцовых месторождений представляет своего рода фильтр, задерживающий ванадий, растворенный в том или ином виде в поверхностных водах. И понятно, что даже при ничтожных содержаниях ванадия этими водами подобный процесс при длительной обработке может повести к значительным накоплениям ванадия в зоне окисления. Такое предположение прекрасно увязывается со всеми особенностями парагенезиса ванадатов, кратко очерченными выше. В частности становится совершенно понятным обычно более поздний возраст их по сравнению с церусситом. Не возникает затем и затруднений в объяснении причин резкого несоответствия в содержаниях руд окисленных и сульфидных.

А то, что ванадий действительно присутствует в водах поверхностной циркуляции, вряд ли вызывает какое-нибудь сомнение. Элемент этот принадлежит к числу сравнительно широко распространенных и его среднее содержание в земной коре определяется цифрой в 0,02% (*114*).

При этом вполне бесспорно, что ванадий может выщелачиваться из содержащих его горных пород и перемещаться водами поверхностной циркуляции. Из многочисленных иллюстраций относительной подвижности ванадия в рассматриваемых условиях, приведем только общеизвестный факт образования карнотитовых месторождений в осадочных породах.

Таким образом не приходится сомневаться, что есть все возможности приноса ванадия в зону окисления, где он, фиксируясь в виде трудно растворимых ванадатов свинца, может постепенно дать значительные концентрации.

МИНЕРАЛОГИЯ ВАНАДИЯ В ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВЫХ И СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Вся относительно скудная минералогия ванадия в подобных зонах окисления представлена исключительно ванадатами, главным из которых несомненно является ванадинит. Вполне подчиненное значение имеет обычно деклуазит, и совсем редки другие, перечисляемые ниже ванадаты.

---

[1] Разумеется мы не имеем в виду отдельные спорадические скопления богатых ванадием руд, а принимаем во внимание лишь обогащение en masse.

Ванадинит	$9PbO \cdot 3V_2O_5 \cdot PbCl_2$
Эндлихит	$9PbO \cdot 3(V, As)_2O_5 \cdot PbCl_2$
Чилеит [1]	медь содержащий ванадинит
Деклуазит	$4(Pb, Zn)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$
Купродеклуазит [2]	$4(Pb, Cu)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$
Хугелит	водный ванадат Pb и Zn
Бракебушит	$3(Pb, Mn, Fe)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$?
Эозит	$PbO \cdot (Mo, V)O_3$?

Все эти ванадаты, как правило, занимают одни из последних мест в парагенетических сериях окисленных свинцовых и цинковых руд. Так в Кзыл-Эспинских и Сулейман-Сайских рудах, как уже упоминалось, по данным Е. М. Янишевского (*82*) обычна такая последовательность: церуссит-вульфенит-ванадинит.

В Брокен Хилл наблюдается также более поздний возраст ванадатов по сравнению с обычными супергенными минералами свинца и цинка. Аналогичное отмечается и при описании других месторождений ванадатов свинца.

12. МОЛИБДЕН

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

До последнего времени мы знали только один минерал молибдена в гипогенных рудах, а именно молибденит — MoS_2 [3]. Минерал этот относительно широко распространен, и очень многие интрузии кислого или среднего состава сопровождаются концентрациями молибдена в виде молибденита, концентрациями, как правило, не обладающими значительными размерами.

При этом молибденит, развиваясь в разнообразных месторождениях, от скарнов и пегматитов до мезотермальных сульфидных образований (таких например, как порфировые медные руды), наиболее часто встречается в специфически молибденитово-кварцевых месторождениях гипотермального (и пневматолитового) типа, помимо молибденита заключающих лишь совершенно незначительные количества других минералов и в частности других сульфидов. Подобный тип месторождений столь же характерен для молибдена, как например антимонитово-кварцевые месторождения для сурьмы.

Кроме молибденита, в самое последнее время открыт другой гипогенный минерал носитель молибдена, а именно колюзит, минерал состава — $(Cu, Fe, Mo, Sn, Zn)_4(S, As, Te, Sb)_{3-4}$, содержащий по одному анализу 8,80% Mo [4]. Обнаружен этот минерал пока только в медных жилах Бьютт (Монтана), но вполне возможно, что в каче-

---

[1] Он же называется купрованадинитом.

[2] С ним вероятно идентичны моттрамит и пситтацинит.

[3] Если не считать молибден-содержащий содалит (молибдосодалит) Везувия.

[4] Впервые колюзит описан Лондоном и Моджильнором в 1933 году (*115*). Тогда же он исследован рентгеноскопически Захариазеном (*116*), показавшим принадлежность колюзита к группе сфалерита.

стве третьестепенной примеси он нередко встречается в рудах и других месторождений.

Дополнением к скудной гипогенной минералогии молибдена является несомненный факт широкого рассеянного проявления его, вероятно в твердом растворе, в различных минералах, связанных с магматической деятельностью.

Так ряд анализов на молибден как химических, так и спектроскопических обнаружил присутствие его в количествах порядка 0,00*n* — 0,000*n*% в пиритах, галенитах и сфалеритах различных месторождений (*79*). А анализ халькопирита из Кзыл-Эспе (Казакская степь) дал в одном случае даже 0,09% Мо (*117*). При этом в исследованном материале никаких следов молибденита при самом тщательном микроскопическом изучении обнаружено не было [1].

Весьма важным является и анализ на молибден сборной пробы 282 изверженных пород, произведенный Хэвеши и Хоббье (*118*), показавший 0,0015%Мо.

И если учесть, что молибден бесспорно обладает некоторой подвижностью в условиях приповерхностной зоны, факт широкого проявления рассеянного молибдена (и притом не в столь уже ничтожных концентрациях) приобретает для нас особо большое значение. Как увидим ниже, именно с этим рассеянным молибденом связаны значительные иногда концентрации его в зонах окисления свинцовых месторождений, гипогенные руды которых вовсе не заключают молибденита.

ОКИСЛЕНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ МОЛИБДЕНИТА

Молибденит принадлежит к группе сульфидов, сравнительно медленно разлагающихся в условиях зоны окисления. И например в зонах окисления медных порфировых месторождений весьма нередко встречается сохранившийся еще неизмененным молибденит, в то время как сульфиды меди и железа окислены почти полностью (*119*). О большой устойчивости молибденита говорят и скудные экспериментальные данные. Так Н. И. Хитаров и Л. А. Иванов (*120*), изучавшие скорость окисления в водяно-воздушных условиях марказита, галенита и молибденита, получили результаты, ясно указывающие значительно бо́льшую стойкость молибденита по сравнению с марказитом и галенитом.

Особенно же медленно проходит окисление молибденита в тех специфически кварцевых рудах, которые, как отмечалось выше, являются наиболее типичными для молибдена.

Особенная медленность окисления в подобных рудах очевидно в значительной мере связана с затрудненностью доступа окисляющих поверхностных вод к отдельным зернам и скоплениям молибденита, зацементированным плотным кварцем. Понятно поэтому, почему мы так часто встречаем очень мало измененные молибденитово-

[1] Нельзя конечно исключить возможность того, что в некоторых случаях нахождения в сульфидах рассеянного молибдена, последний частично присутствует в виде колюзита.

кварцевые руды в самых поверхностных частях соответственных месторождений.

И вообще можно отметить, что случаи глубокого и более или менее универсального окисления специфически молибденитовых месторождений почти неизвестны. В подавляющем большинстве случаев, всегда на самом выходе или непосредственно глубже обнаруживаются те или иные количества молибденита, еще не затронутого окислением.

Таким образом интерпретация окисленных выходов молибденитово-кварцевых месторождений обычно не доставляет каких-либо значительных затруднений.

Переходя теперь к самому химизму процессов окисления и растворения молибденита, отметим сразу же, что в силу особенностей минералогии рассматриваемых месторождений (как правило, очень бедных другими минералами помимо молибденита и кварца), самым общим случаем будет случай водяно-воздушного окисления. Окисление и растворение в водах, несущих обильные H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$, очевидно имеют самое ограниченное развитие. К тому же, как указывает Эммонс (*1*,384), и серная кислота и сульфат окиси железа сравнительно мало активны по отношению к молибдениту. Так «молибденит, погруженный в соляную и серную кислоты, по истечении месяца не показал никакой потери. Ни сульфат окиси железа, ни хлорное железо не повысили его растворимости».

Конечно эти отрывочные наблюдения не исчерпывают вопрос об активности H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ по отношению к молибдениту, но мы все же оставим его без рассмотрения в силу причин, указанных выше.

Обращаясь к случаю водяно-воздушного окисления, заметим, что главным повсюду почти встречающимся продуктом окисления молибденита в этих условиях является молибдит, минерал, вероятнее всего имеющий состав $Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7^1/_2\ H_2O$, т. е. представляющий водный молибдат окиси железа.

Другим продуктом окисления молибденита, распространенным гораздо менее нежели молибдит, является повеллит, молибдат кальция состава — $CaO \cdot MoO_3$. И еще более редким, известным лишь из единичных месторождений и притом в ничтожных количествах, оказывается ильземаннит, коллоидный минерал не вполне определенного состава, чаще всего отвечающего $Mo_3O_8 \cdot n\ H_2O$, с тем или иным количеством адсорбированной H_2SO_4.

Как проходит превращение молибденита в эти соединения, далеко еще не ясно. Единственные эксперименты по окислению молибденита в условиях, близких к условиям естественного водяно-воздушного окисления, проделанные Диттлером (*121*) и позже повторенные Н. И. Хитаровым и Л. А. Ивановым (*120*), как будто бы указывают, что в первую очередь происходит образование комплексного соединения $MoO_2 \cdot SO_4$ по реакции:

$$2MoS_2 + 9O_2 + 2H_2O = 2(MoO_2 \cdot SO_4) + 2H_2SO_4.$$

Это соединение растворимо в воде и при отсутствии восстановителей устойчиво. Вполне вероятно затем, что при окислении молибденита возникает и молибденовая кислота — H_2MoO_4 по реакции:

$$2MoS_2 + 9O_2 + 6H_2O = 2H_2MoO_4 + 4H_2SO_4,$$

но нет никаких экспериментальных данных, подтверждающих подобный вполне естественный ход окисления молибденита.

Примем поэтому, что в начальные стадии образуются только $MoO_2 \cdot SO_4$ и H_2SO_4 и что именно из $MoO_2 \cdot SO_4$ возникают в дальнейшем как молибдаты железа и кальция (молибдит и повеллит), так и ильземаннит.

При этом предположении образование молибдита можно представить себе при взаимодействии каких-либо растворимых солей железа, например $Fe_2(SO_4)_3$ с указанным комплексным соединением $MoO_2 \cdot SO_4$ или при действии последнего на лимонит, на гидрозоль гидроокиси — $Fe(OH)_3$ и т. п. по следующим, совершенно правда не доказанным реакциям [1]:

$$4Fe(OH)_3 + 6MoO_2 \cdot SO_4 + 15H_2O \rightleftarrows 2(Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7^1/_2H_2O) + \\ + 6H_2SO_4$$

или

$$2Fe_2(SO_4)_3 + 6MoO_2 \cdot SO_4 + 27H_2O \rightleftarrows 2(Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7^1/_2H_2O) + \\ + 12H_2SO_4.$$

И если серная кислота тем или иным путем нейтрализуется и ее концентрация в растворах не становится достаточно высокой, то вполне естественно ожидать в таких условиях образования молибдита. Следует отметить кстати, что последний развивается преимущественно псевдоморфно по молибденитовым зернам или непосредственно близ них, и очевидно надо предполагать привнос железных соединений к окисляющемуся молибдениту.

Образование повеллита мы можем рисовать себе аналогично вышеизложенному. Действительно при омывании окисляющегося молибденита бикарбонатными водами можно ожидать возникновения молибдата кальция по реакции:

$$Ca(HCO_3)_2 + MoO_2 \cdot SO_4 \rightleftarrows CaMoO_4 + H_2SO_4 + 2CO_2,$$

и при условии удаления серной кислоты молибденит постепенно целиком может заместиться повеллитом. Почему в подавляющем большинстве случаев образуется при окислении молибденита молибдит, а не повеллит, при имеющихся сведениях не вполне ясно.

Скорее всего однако связано это со степенью кислотности растворов, возникающих при рассматриваемом процессе. Повеллит гораздо более легко растворяется в кислых растворах нежели молибдит и по исследованиям Н. И. Хитарова и Л. А. Иванова (*120*) наиболее легко образуется и наиболее устойчив в слабощелочных растворах (с pH = = 7—8). Можно думать поэтому, что хотя общее количество сульфидного материала в стандартной молибденитово-кварцевой руде и совершенно незначительно для придания повышенной кислотности растворам зоны окисления, все же последние в окрестностях оки-

[1] Вполне аналогично можно было бы представить образование молибдита и при взаимодействии H_2MoO_4 с $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(OH)_3$, лимонитом и т. п.

сляющихся молибденитовых зерен или скоплений, при условии затрудненной обычно циркуляции грунтовых вод в пределах кварцевой жильной массы, обладают кислотностью, достаточной для воспрепятствования образования повеллита.

Относительно ильземаннита, исключительно редкого продукта окисления молибденита, можно заметить только, что Диттлер (*121*) рисует образование его путем восстановления H_2MoO_4 или $Mo_2O \cdot SO_4$ сульфатом закиси железа в сернокислых растворах по реакции:

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 3H_2MoO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Mo_3O_8 \cdot H_2O + 3H_2O \cdot$$

По крайней мере именно в таких условиях Диттлеру удалось экспериментально получить продукт, близкий к естественному ильземаннитy.

Все вышеизложенное по вопросу об окислении молибденита мы можем резюмировать таким образом.

Молибденит, хотя и является достаточно устойчивым сульфидом и очень часто сохраняется даже в самых поверхностных частях зоны окисления, при длительном воздействии $H_2O + O_2$ все же разлагается, давая в качестве начальных продуктов $MoO_2 \cdot SO_4$ и вполне вероятно H_2MoO_4. Из этих растворимых соединений, непосредственно вслед за их возникновением, образуется трудно растворимый молибдат железа—молибдит ($Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7^1/_2\ H_2O$), в редких случаях молибдат кальция — повеллит ($CaMoO_4$) и исключительно редко ильземаннит, комплексный окисел состава $Mo_3O_8 \cdot nH_2O$.

И следовательно основная линия изменения молибденита в условиях зоны окисления специфически молибденитово-кварцевого месторождения рисуется нам в такой схеме: молибденит — $MoO_2 \cdot SO_4$ (и вполне вероятно H_2MoO_4) — молибдит.

Далее есть данные предполагать, что молибдит в некоторых условиях, вероятнее всего в связи с действием H_2SO_4 или $Fe_2(SO_4)_3$, а может быть и путем гидролитического распада, замещается лимонитом. Во всяком случае псевдоморфозы лимонита по молибдениту наблюдаются в зонах окисления медных порфировых руд (описаны Блэнчардом и Босуэллом — *122*) и иногда отмечаются и в молибденитово-кварцевых месторождениях. Далеко не ясно еще, что собственно замещалось лимонитом — молибденит ли или молибдит, а равным образом неясен и химизм подобных замещений. Однако вероятность замещения лимонитом именно молибдита достаточно велика, и потому вышеприведенная основная линия изменения молибденита может быть для некоторых случаев представлена в таком виде: молибденит — $MoO_2 \cdot SO_4$ (и вероятно H_2MoO_4) — молибдит — — лимонит (и H_2MoO_4).

МИГРАЦИЯ И ОСАЖДЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ МОЛИБДЕНИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

При окислении молибденита в первую очередь образуется хорошо растворимое в воде соединение $MoO_2 \cdot SO_4$. Вполне вероятно затем, что наряду с этим соединением возникает и H_2MoO_4, растворимость которого при 18°С определяется в 1,065 *г/л*.

И очевидно, что в условиях повышенной кислотности, препятствующих образованию молибдатов железа и особенно кальция, молибден может мигрировать. Что это действительно иногда имеет место, иллюстрируется фактами нахождения пустот от выщелоченных кристаллов молибденита, замещением последних лимонитом, наличием явно переотложенного молибдита, а не только псевдоморфного по молибдениту и т. п. Но ни в одном из известных случаев окисления молибденитово-кварцевых месторождений миграция молибдена не достигает такой степени, чтобы с нею приходилось серьезно считаться. Очевидно обычное незначительное количество сульфидов в подобного рода месторождениях не обеспечивает кислотности растворов, достаточной для более или менее значительных перемещений молибдена. Последний, перейдя в раствор, очень быстро осаждается в виде молибдатов, как только понижается кислотность растворов. В редких же случаях руд, в которых молибденит ассоциирует с обильными сульфидами железа и особенно с пиритом, вполне можно ожидать ощутимых перемещений молибдена в пределах зоны окисления, могущих даже вызвать иногда некоторое обеднение молибденом окисленных руд.

Правда имеющиеся данные по месторождениям медных порфировых руд как будто бы говорят, что даже и в случае ассоциации молибденита с железосодержащими сульфидами молибденит не рассеивается в сколько-нибудь значительной мере из зоны окисления. Но здесь, как правило, количество сульфидов все же недостаточно велико, чтобы обеспечить повышенную кислотность растворов, особенно в условиях полуактивной жильной массы.

Следует сделать только одно замечание, относящееся к поверхностному слою молибденитово-кварцевых месторождений. При далеко зашедшем окислении последних весьма нередко случается, что некоторая и иногда значительная часть молибдита, заместившего молибденит, выщелачивается из поверхностного слоя, оставляя пустоты характерной пластинчатой формы. В общем происходит примерно то же самое, что указывалось для поверхностного слоя висмутовых и сурьмяных месторождений. Каким образом выщелачивается молибдит неясно, и возможно, что главную роль здесь играет образование тонких суспензий (быть может даже коллоидных растворов). В пользу такого предположения говорит обычная рыхлость и тонкая дисперсность молибдитовых аггрегаций, заместивших молибденит.

О КОНЦЕНТРАЦИЯХ МОЛИБДЕНА В ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Помимо только что рассмотренных гипогенных концентраций молибдена, представленных исключительно месторождениями, несущими молибденит, существует обширная группа свинцовых и свинцово-цинковых месторождений, в которых молибден концентрируется лишь в зоне окисления и притом преимущественно в форме вульфенита — $PbMoO_4$.

Эти вульфенитовые руды по условиям своего проявления, а равно

и по другим особенностям чрезвычайно близки к описанным уже рудам ванадия, приуроченным к тем же зонам окисления свинцовых и свинцово-цинковых месторождений. И характерно, что весьма нередко вульфенит и ванадаты свинца развиваются совместно, обусловливая иногда высокие содержания окисленных свинцовых руд одновременно и молибденом и ванадием. Прекрасной иллюстрацией подобного совместного развития этих минералов служат например два наших месторождения — Кзыл-Эспинское (Казакская степь) и Сулейман-Сайское (Средняя Азия).

Две особенности, отмеченные ранее для ванадинитовых руд, равным образом наблюдаются и в рудах вульфенитовых.

Здесь также приходится констатировать нередкое крайне большое различие в содержании молибдена рудами окисленными и рудами сульфидными, и в последних обычно также отсутствуют какие-нибудь гипогенные минералы молибдена. При этом в разбираемом случае разница в содержаниях очень часто бывает еще более значительной нежели в случае ванадиевых руд. Действительно уже указывалось, что содержания молибдена в некоторых обычных сульфидах определяются всего цифрами порядка $0{,}00n$ — $0{,}000n\%$. В то же время в окисленных свинцовых рудах, заключающих вульфенит, весьма нередки средние содержания, выражающиеся десятыми долями процента и даже процентами.

Другая особенность ванадиевых руд зон окисления, а именно более поздний возраст ванадатов по отношению к церусситу, равным образом наблюдается и в вульфенитовых рудах. Вульфенит, как правило, развивается или за счет замещения супергенных минералов свинца или отлагается в пустотах в непосредственной связи с этими минералами.

В общем как и при ванадии почти не подлежит сомнению, что вульфенит возникает главным образом за счет переработки обычных супергенных минералов свинца молибден-содержащими растворами.

По вопросу образования подобных концентраций молибдена существуют три точки зрения и именно следующие:

1. Вульфенит представляет в некоторых случаях не супергенное, а гипогенное образование, и молибден привнесен термальными восходящими водами.

2. Вульфенитовые руды образовались в результате длительных процессов окисления и выщелачивания за счет того молибдена, который в рассеянном виде в ничтожных содержаниях присутствует в сульфидных рудах.

3. Вульфенитовые руды образовались в результате длительных процессов окисления, главным образом за счет молибдена, введенного в зону окисления свинцового месторождения поверхностными водами. Содержание молибдена в последних обусловлено выщелачиванием рассеянного молибдена боковых пород.

Как видно, две последние точки зрения полностью совпадают с уже разобранными выше взглядами на источник ванадия в ванадинитовых рудах зоны окисления свинцовых и свинцово-цинковых месторождений. И их обсуждение заставит в сущности повторить все то, что было сказано при ванадии.

Но прежде чем перейти к разбору этих точек зрения, коснемся слегка гипогенной гипотезы образования вульфенита, поддерживаемой отдельными авторами, изучавшими альпийские свинцовые месторождения (см. Брандес — *123*). Против этой маловероятной гипотезы говорят почти все особенности проявления вульфенита в рассматриваемых месторождениях и прежде всего неизменное исчезновение вульфенита из руд, незатронутых процессами окисления. Поэтому, если нельзя вообще отрицать возможности образования вульфенита в специальных условиях и из термальных растворов, то все же следует категорически подчеркнуть, что ни в одном еще из хорошо изученных вульфенитовых месторождений не получено было сколько-нибудь убедительных данных в пользу термального происхождения вульфенита.

Теперь, что касается двух других точек зрения, то, применяя абсолютно те же самые рассуждения, что изложены выше в случае ванадинитовых руд, можно придти к заключению о бо́льшей приложимости третьей гипотезы.

Последняя тем более убедительна в отношении молибдена, что здесь расхождения в содержаниях руд окисленных и руд сульфидных часто еще более значительны нежели в случае ванадия. И если при ванадии нам приходилось, исходя из второй гипотезы, говорить о десятикратных и стократных сокращениях рудной массы в зоне окисления, то при молибдене придется говорить о стократных и тысячекратных сокращениях. Но разумеется, как это указывалось и в случае ванадия, при содержаниях молибдена в окисленных рудах, соизмеримых с содержаниями руд сульфидных, вполне возможно принимать и вторую точку зрения, особенно если она подкрепляется парагенетическими данными.

Остается сказать несколько слов о возможном наличии молибдена в водах, омывающих зону окисления.

Среднее содержание молибдена в земной коре по А. Е. Ферсману — 0,001% (*114*). Содержание в сборной пробе 282 изверженных горных пород, по анализу Хэвеши и Хоббье, как уже отмечалось, оказалось равным 0,0015% Mo. По данным же Гиллебранда [1] некоторые осадочные породы юрского возраста показали содержания MoO_3 от 0,008 до 0,01%.

Таким образом вряд ли возникают сомнения в том, что молибден может заключаться в породах, включающих рассматриваемые месторождения, и что содержания его в этих породах могут быть относительно высокими.

Правда у нас отсутствуют цифры содержания молибдена в карбонатных породах, особенно часто заключающих месторождения, зоны окисления которых богаты вульфенитом. Но вряд ли известняки и доломиты составят какое-то резкое исключение в отношении содержаний рассеянного молибдена, и к тому же почти всегда, кроме карбонатных пород, в окрестностях месторождений имеются и другие породы.

Не возникает затем особых сомнений и в возможности выщела-

---

[1] Приведены у Брандеса (*123*).

чивания молибдена поверхностными водами из боковых пород. В частности в этом отношении особенно любопытны данные, полученные Н. И. Хитаровым и Л. А. Ивановым (*120*) при исследовании вод ручья Дара-Сай, дренирующего окрестности Нура-Атинского молибденового месторождения. Именно анализ воды, взятой в нескольких стах метров от месторождения, дал содержание MoO_3 в 0,0045 *г/л*. Форма, в которой присутствует молибден, в этих водах неизвестна. Характер вод слабо щелочной (pH = 7,5), по составу же они представляют нормальные грунтовые воды с резким преобладанием бикарбоната кальция над другими растворенными соединениями.

Уместно упомянуть здесь и об обычных констатациях молибдена в карнотитовых месторождениях ванадия, нахождении его в золе морских водорослей, в золе шунгитов и т. п.

В общем как и для ванадия трудно отрицать возможность перехода в раствор рассеянного молибдена боковых пород. А если это имеет место, то образование концентраций молибдена путем фильтрации поверхностных вод через зону окисления свинцового месторождения представляется явлением вполне естественным.

МИНЕРАЛОГИЯ МОЛИБДЕНА В ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В супергенной минералогии молибдена, вообще чрезвычайно скудной, лишь два минерала, а именно молибдит и вульфенит являются минералами относительно широко распространенными. Первый из них характерен для зон окисления молибденитово-кварцевых месторождений и вообще молибденитовых, второй — для зон окисления свинцовых и свинцово-цинковых месторождений. Относительно нередок затем повеллит, характерный для зон окисления тех же месторождений, что и молибдит.

Все остальные минералы, перечисляемые ниже, относятся к категории очень редких.

Причины преимущественного развития в зонах окисления свинцовых месторождений вульфенита, а не молибдита или повеллита, вряд ли нуждаются в подробных разъяснениях. Свинец образует с молибденом наиболее трудно подвижные соединения, и очевидно, если даже в соответственных зонах окисления и возникают молибдит или повеллит, они в дальнейшем дадут начало тому же вульфениту. Кроме того, и это также достаточно важно, при тех ничтожных концентрациях молибдена, которые характерны для более или менее нормальных поверхностных вод, молибдит и повеллит, как правило, не могут образовываться [1].

В связи со всем этим трудно ожидать сколько-нибудь значительного развития молибдита и повеллита наряду с вульфенитом, хотя

---

[1] В этом отношении характерны вышеприведенные результаты анализа вод Дара-Сая, показывающие присутствие в растворе ничтожных количеств молибдена совместно с изобильным бикарбонатом кальция.

конечно в небольших количествах и молибдит и повеллит могут присутствовать в вульфенитовых рудах, особенно при условии длительной обработки последних бикарбонатными водами.

ОКИСЛЫ

Ильземаннит . . . . . $Mo_3O_8 \cdot nH_2O$

Как указывалось уже, ильземаннит представляет очень редкий продукт окисления молибденита. Еще более редко встречается он в вульфенитовых рудах.

Состав ильземаннита в связи с его аморфностью и обычной загрязненностью примесями до сих пор не может считаться вполне определенно установленным. Диттлер (*121*) рассматривает его как смесь окислов MoO_3, Mo_2O_5, MoO_2 и дает брутто-формулу — $Mo_3O_8 \cdot nH_2O$. Обычное же наличие в ильземанните SO_3 он объясняет адсорбцией серной кислоты ильземаннитовым гелем. Шэллер (*124*) наоборот вводит SO_3 в состав минерала и рассматривает последний как сульфат — $MoO_3 \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$.

Вполне возможно, что ильземаннит, являющийся типичным продуктом отложения из коллоидных растворов, обладает вообще колеблющимся химическим составом.

Помимо ильземаннита целый ряд авторов к группе супергенных окислов молибдена относит и молибдит, которому приписывается состав MoO_3 (с водой или без нее). До сих пор однако минерал молибдена, отвечавший бы по составу MoO_3, еще не обнаружен. Все имеющиеся анализы охристого материала желтого цвета, развивающегося в связи с окислением молибденита, неизменно показывают присутствие Fe_2O_3 и притом в более или менее постоянных количествах, ближе всего отвечающих составу — $Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7^1/_2H_2O$. В связи с этим Шэллер (*125*) вполне основательно оспаривает наличие среди известных минералов молибдена соединения с составом MoO_3.

МОЛИБДАТЫ [1]

Молибдит . . . . . $Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7^1/_2H_2O$
Вульфенит . . . . . $PbO \cdot MoO_3$
Чиллагит . . . . . $PbO \cdot (Mo, W)O_3$
Эозит . . . . . $PbO \cdot (Mo, V)O_3$?
Повеллит . . . . . $CaO \cdot MoO_3$
Линдгренит [2] . . . . . $3CuO \cdot 2MoO_3 \cdot H_2O$
Патераит [3] . . . . . $CoO \cdot MoO_3$?
Кэхлинит . . . . . $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$

---

[1] Кроме приводимых ниже молибдатов, к этой же группе относят ахрематит, по составу отвечающий арсенио-молибдату свинца, но вероятнее всего представляющий механическую смесь миметезита и вульфенита.

[2] Линдгренит, встреченный в медном месторождении Чиквикамата (Чили) в виде прожилков в лимонитово-кварцевой массе, чрезвычайно кратко описан Пэлэчом (*126*) в 1935 г.

[3] Не исключена возможность, что такого минерала не существует. Приведенная формула получена после исключения из анализа целого ряда других компонентов, так как анализировался чрезвычайно нечистый материал.

Молибдит, или как его иногда называют — молибденовая охра, а также ферримолибдит, представляет самый характерный и самый обычный продукт окисления молибденита.

Редко развиваясь в сколько-нибудь значительных количествах, в отдельных случаях он принимает серьезное участие в рудной массе верхних частей месторождения. И например в самом крупном из известных месторождений молибдена, а именно в Клаймакс (Колорадо), в верхних горизонтах около 25% всего молибдена рудной массы присутствует в виде молибдита (*119*). Широкое развитие его здесь и громадность запасов окисленного материала заставили даже изыскивать способы извлечения помимо молибденита и молибдита.

Формы его проявления чрезвычайно характерны — рыхлые аггрегации крайне мелких тонко-игольчатых кристаллов (прекрасно диагностируемых под микроскопом), развивающиеся обычно непосредственно на месте молибденита. Яркая канареечно-желтая или серно-желтая окраска и вышеупомянутый характер проявления, в большинстве случаев позволяют сравнительно просто констатировать присутствие молибдита в окисленном материале. И лишь в продуктах окисления сложных сульфидных руд молибдит, особенно загрязненный подмесью других минералов, легко может быть пропущен в общей массе охристых железистых продуктов [1].

В связи с молибдитом уместно будет упомянуть здесь о лимонитовых псевдоморфозах по молибдениту. Подобные замещения наиболее часто наблюдаются в зонах окисления медных порфировых руд, несущих молибденит, и очень редко отмечаются в случае зон окисления молибденитово-кварцевых месторождений.

Каким образом происходит такое замещение, не вполне ясно, но тот факт, что наибольшее развитие оно получает лишь в рудах, богатых пиритом, скорее всего говорит за участие в этом процессе H_2SO_4 или $Fe_2(SO_4)_3$. При этом вполне вероятно, что молибденит сначала окисляется до молибдита и уже этот минерал под действием H_2SO_4 или $Fe_2(SO_4)_3$ переходит в лимонит. Не исключена возможность и непосредственного действия $Fe_2(SO_4)_3$ на молибденит с образованием лимонита.

И наконец можно сделать предположение о медленном гидролитическом распаде молибдита в обычных водах, результирующемся в образовании $Fe(OH)_3$ и H_2MoO_4. Против последнего предположения говорит правда сравнительная скудость лимонитовых псевдоморфоз по молибдениту в молибденитово-кварцевых месторождениях, заключающих, как правило, незначительные количества пирита.

Блэнчард и Босуэлл (*122*) изучали лимониты молибденитового происхождения и пришли к заключению, что наиболее характерными и наиболее широко распространенными являются следующие два типа лимонитов:

1. Лимонит с «листоватой» ящичной текстурой, обусловленной как прекрасной пинакоидальной спайностью молибденита, так и пластинчатым обликом его зерен.

---

[1] Присутствие его и в этом случае легко может быть доказано с помощью микроскопа.

2. Лимонит «зернистой» текстуры обычно с реликтами «листоватой» и обладающий характерным жирным блеском, вызванным очевидно наличием незамещенного еще лимонитом молибдита.

Оба эти типа лимонитов, по словам авторов, требуют тщательного исследования под лупой, так как внешне очень напоминают лимониты, возникшие из халькозинов.

Вульфенит — другой наиболее важный минерал молибдена в зонах окисления, в отношении условий образования более или менее подробно характеризовался выше. Констатация его не вызывает особых затруднений в виду обычной чрезвычайной яркости проявления. Следует отметить только большие вариации форм вульфенитовых кристаллов (от таблитчатых до остродипирамидальных, почти игольчатых) и их окраски (от светлой серно-желтой [1] до почти красной).

Повеллит, третий по важности минерал молибдена в зонах окисления, резко уступает в отношении распространенности и молибдиту и вульфениту. И известно сравнительно немного месторождений, в зонах окисления которых повеллит играет серьезную роль. К числу этих месторождений относятся в частности Азегурское (Марокко), Нура-Атинское (Средняя Азия) и Огикуйское (Восточное Забайкалье). Здесь повеллит является главным, если не единственным продуктом окисления молибденита. Варьирующая окраска сероватых тонов и обычное отсутствие более или менее хорошо образованных кристаллов не дают достаточно четких диагностических признаков. Но так как повеллит чаще всего образует псевдоморфозы по молибдениту, обычно прекрасно консервирующие пластинчатый облик молибденитовых зерен, то идентификация его, как правило, не доставляет больших затруднений.

Что касается остальных перечисленных выше молибдатов, то они настолько редко встречаются, что нет необходимости в сколько-нибудь подробном их рассмотрении.

13. ВОЛЬФРАМ

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Гипогенная минералогия вольфрама фактически исчерпывается шеелитом и членами изоморфной серии ферберит — гюбнерит [2]. Исключительно редок сульфид вольфрама — тунгстенит, имеющий состав — WS_2.

Помимо этих специфически вольфрамовых минералов вольфрам присутствует в гипогенных рудах в качестве ничтожной примеси (вероятно в состоянии твердого раствора) в целом ряде других не вольфрамовых минералов.

Так спектроскопические исследования пиритов, сфалеритов и галенитов, взятых из различных месторождений, показали содержания вольфрама в этих сульфидах порядка $0{,}0n$ — $0{,}00n\%$ (*79*).

---

[1] Бэрджесс (*104*) в окисленных рудах Тонопа (Невада) встретил даже совершенно бесцветные кристаллы вульфенита.

[2] В этой серии общепринято выделять следующие три минеральные вида: ферберит — $FeWO_4$, вольфрамит — $(Fe,Mn)WO_4$ и гюбнерит — $MnWO_4$.

Интересно упомянуть затем, что анализ сборной пробы 282 изверженных пород, произведенный Хэвеши и Хоббье (*118*), дал содержание вольфрама в 0,0069% [1]. Цифра эта значительно превышает цифру среднего содержания вольфрама в земной коре, даваемую А. Е. Ферсманом (*114*) — 0,0009%, и близка к цифре Кларка и Вашингтона — 0,005%.

Стандартным, наиболее широко распространенным типом вольфрамовых месторождений являются гипотермальные кварцевые жилы, несущие наряду с вольфрамитом, ферберитом и т. п. скудные или умеренные количества сульфидов, слюд, карбонатов и некоторых других минералов. Относительно нередок и скарновый тип, характерный исключительно для шеелита. Руды этого типа заключают шеелит в жильной массе, состоящей преимущественно из скарновых силикатов и отчасти карбонатов.

ИЗМЕНЕНИЕ ВОЛЬФРАМОВЫХ МИНЕРАЛОВ В ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ

Все перечисленные выше четыре гипогенных минерала вольфрама являются в условиях зоны окисления весьма стойкими. Общеизвестен факт обычного нахождения тех или иных количеств шеелита в шлихах — факт, иллюстрирующий большую физическую и химическую стойкость этого минерала. Более редки в шлихах вольфрамит, ферберит и гюбнерит, что в первую очередь объясняется не меньшей их химической стойкостью по сравнению с шеелитом [2], а главным образом наличием в них прекрасной спайности, обусловливающей быструю дезинтеграцию отдельных зерен, дезинтеграцию, весьма облегчающую химическое разложение [3].

Стойкость гипогенных минералов вольфрама в рассматриваемых условиях ведет к тому, что в подавляющем большинстве случаев не возникает никаких затруднений в интерпретации соответственных выходов и зоны окисления. И очень редко разложение и связанное иногда с ним выщелачивание достигают такой степени, что вызывают значительные различия в минералогии и содержании вольфрама в рудах гипогенных и рудах окисленных [4].

При этом пожалуй чаще наблюдается не обеднение вольфрамом зоны окисления, а некоторое обогащение, за счет выщелачивания других, менее стойких соединений.

Каким образом происходит изменение вольфрамовых минералов в зоне окисления, не вполне ясно. Скорее все же оно идет по линии

---

[1] Конечно эти 0,0069% W определяются не только вольфрамом, рассеянным в других минералах, но в некоторой части и присутствием специфически вольфрамовых минералов.

[2] Ниже мы увидим, что судя по экспериментальным данным шеелит даже менее устойчив в отношении целого ряда реагентов.

[3] В связи с этим вольфрамит, ферберит и гюбнерит относительно редко дают россыпи чисто аллювиального типа; для них гораздо более характерны делювиально-аллювиальные и особенно делювиальные типы россыпных месторождений.

[4] Например в Бирме в условиях тропического климата некоторые выхода вольфрамовых месторождений выщелочены очень резко.

гидролитического распада вольфраматов, так как самыми обычными продуктами подобного изменения являются соединения типа $WO_3 \cdot nH_2O$ (тунгстит, меймацит) и гидроокиси железа и марганца — лимонит, псиломелан, пиролюзит. В случае шеелита обычный вынос кальция оставляет на месте разлагающегося минерала лишь $WO_3 \cdot nH_2O$.

Более редко происходит замещение одних вольфраматов другими. Так отмечаются случаи супергенных замещений шеелитом вольфрамита, ферберита, гюбнерита и обратно. Образуются также иногда гидратированные основные вольфраматы типа ферритунгстита — $Fe_2O_3 \cdot WO_3 \cdot 6H_2O$ и купротунгстита — $2CuO \cdot WO_3 \cdot H_2O$.

Обращаясь к наиболее распространенному типу изменения, а именно распаду вольфраматов на $WO_3 \cdot nH_2O$ и гидроокиси железа и марганца, надо отметить, что здесь могут встретиться следующие случаи, в действительности и наблюдаемые в зонах окисления соответственных месторождений:

1. Распад происходит без параллельного или последующего выноса вольфрама, железа и марганца. В результате разлагающийся гипогенный вольфрамат замещается смесью тунгстита, лимонита и т.п.

2. Распад происходит с выносом вольфрама, вследствие чего на месте вольфрамата остаются лишь гидроокиси железа и марганца.

3. Распад происходит с выносом железа и марганца, и на месте вольфрамата остается только тунгстит.

Разумеется возможны и промежуточные случаи, а также и случай полного выщелачивания вольфраматов.

В каких условиях получаются те или иные результаты и что благоприятствует вообще разложению отдельных вольфраматов, в некоторой мере можно уяснить себе из экспериментов Гэннэта (*127*).

Этим исследователем подвергались обработке растворами (типа природных) тонко измельченные шеелит, вольфрамит и ферберит, и получены были такие результаты:

1. Бикарбонатные растворы, гумусовые кислоты, растворы солей окиси железа, натрия и кальция не оказывают растворяющего действия на все три минерала.

2. Серная кислота, одна и в комбинации с сульфатами кальция, натрия и двухвалентных железа и марганца оказывает растворяющее действие на все три минерала.

3. Щелочи не действуют на шеелит, но разлагают ферберит и вольфрамит.

4. Соли марганца неизменно повышают растворимость.

5. Сульфатные растворы более активны чем растворы хлоридов.

6. За исключением действия щелочей, шеелит более легко разлагается нежели вольфрамит и ферберит.

7. Из раствора вольфраматов щелочей соли кальция осаждают $CaWO_4$ при условии слабой кислотности, но осаждение это неполное. Из этих же растворов соли двухвалентных марганца и железа осаждают в нейтральных условиях $FeWO_4$ и $MnWO_4$, причем осаждение полное или почти полное. В слабо же кислых растворах $FeWO_4$ не осаждается, а $MnWO_4$ осаждается только частично.

8. Кислоты частично осаждают вольфрам из раствора $NaWO_4$ в виде H_2WO_4.

Из этих экспериментов вполне очевидно, что вольфрам может выноситься и в кислых и в щелочных растворах и что при прочих равных условиях разложение вольфраматов проходит гораздо быстрее при наличии в рудах сульфидов, могущих доставить серную кислоту и сульфаты. Подобный вывод подкрепляется и полевыми наблюдениями. Но почему в одних случаях на месте например разлагающегося вольфрамита остается только тунгстит, а в другом случае только смесь гидроокислов железа и марганца, из экспериментов Гэннэта не вполне ясно. Можно сделать правда следующее предположение. В кислых растворах выносится и вольфрам, и железо, и марганец, но первый выщелачивается подобными растворами неизмеримо более слабо чем железо и марганец. Поэтому в условиях разложения в кислотных растворах железо и марганец вынесены будут скорее чем вольфрам, и на месте окисляющегося вольфрамита останется только тунгстит или вообще ничего не останется.

В условиях же разложения в слабо-щелочных растворах и при наличии свободного кислорода железо и марганец почти не выщелачиваются, в то время как вольфрам может быть вынесен (в виде вольфраматов щелочей) за пределы разлагающегося минерала, и последний заместится только гидроокислами марганца и железа.

Полевые наблюдения частично подтверждают сделанное предположение, так как в месторождениях, богатых сульфидами, обусловливающими некоторую кислотность растворов, замещение вольфраматов тунгститом наблюдается чаще чем в месторождениях, бедных сульфидами.

Как указывалось уже, случаи резкого и более или менее универсального выщелачивания вольфрама из зоны окисления исключительно редки. Вольфрам, даже если он и перешел в раствор, достаточно быстро осаждается (прежде всего в результате гидролиза) в виде тех или иных супергенных минералов в пределах самого рудного тела. Однако, учитывая возможность случаев сильного выщелачивания, необходимо обращать самое серьезное внимание на различные псевдоморфозы гидроокислов железа и марганца, а равным образом и на различные пустоты в жилах кварца, если последние по общегеологическим условиям могут заключать и вольфрамовые минералы. В подобных псевдоморфозах или пустотах, связанных с вольфраматами, при тщательном исследовании почти всегда можно обнаружить следы тунгстита или каких-либо других супергенных минералов вольфрама. Кроме того псевдоморфозы по вольфраматам железа и марганца имеют обычно столь характерную форму («пластинчато-вытянутую»), что во многих случаях их правильная интерпретация не доставляет особо больших затруднений.

МИНЕРАЛОГИЯ ВОЛЬФРАМА В ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ

ОКИСЛЫ И ГИДРООКИСЛЫ

Тунгстит . . . . . $WO_3 \cdot nH_2O$
Меймацит . . . . . $WO_3 \cdot nH_2O$

Тунгстит самый широко распространенный продукт разложения всех гипогенных вольфраматов в зоне окисления. Его состав, судя

о крайне скудным аналитическим данным, скорее всего чаще отвечает — $WO_3 \cdot H_2O$. Обычная форма проявления тунгстита, это канареечно-желтого цвета налеты и охристые аггрегации крайне мелких зерен таблитчатого облика.

Более редкий меймацит представляет вероятно аморфный аналог тунгстита.

ВОЛЬФРАМАТЫ

Шеелит	$CaO \cdot WO_3$
Ферберит [1]	$FeO \cdot WO_3$
Вольфрамит [2]	$(Fe, Mn)O \cdot WO_3$
Штольцит	$PbO \cdot WO_3$
Распит [3]	$PbO \cdot WO_3$
Ферритунгстит	$Fe_2O_3 \cdot WO_3 \cdot 6H_2O$
Купротунгстит [4]	$2CuO \cdot WO_3 \cdot H_2O$
Торотунгстит	$(ThO_2, Ce_2O_3, ZrO_2) \cdot 2WO_3 \cdot 3H_2O$

Все перечисленные минералы относятся к категории редких, и лишь ферритунгстит возможно развивается в зонах окисления довольно часто, но принимается обычно за тунгстит ввиду более или менее одинаковой окраски с последним и одинаковому характеру проявления в рудах.

МОЛИБДАТЫ С ИЗОМОРФНОЙ ПРИМЕСЬЮ ВОЛЬФРАМАТОВ

Чиллагит	$PbO \cdot (Mo, W)O_3$

Затем весьма нередко вольфрам обнаруживается при анализе вульфенитов и особенно повеллитов.

Чиллагит, вольфрам-содержащий вульфенит и штольцит с распитом иногда встречаются в зонах окисления свинцовых месторождений, гипогенные руды которых не заключают вольфрамовых минералов. Однако количество вольфрама в подобных окисленных рудах настолько ничтожно, что его легко объяснить той незначительной примесью вольфрама к обычным сульфидам, о которой упоминалось выше.

Более же значительное развитие свинцовых вольфраматов и вольфрамато-молибдатов, как правило, обусловлено наличием в гипогенных рудах и специфически вольфрамовых минералов.

Для иллюстрации можно привести месторождение Сильвер Майн (Миссури), в котором кварцево-лимонитовый материал зоны окисления, обильно проникнутый ферритунгститом и отчасти штольцитом, возник из гипогенных руд, содержавших и галенит и вольфрамит (*80*).

---

[1] Вполне вероятен и супергенный гюбнерит, до сих пор, насколько известно автору, еще не констатированный.

[2] Псевдоморфозы вольфрамита по шеелиту иногда называются рейнитом.

[3] Распит кристаллизуется в моноклинной сингонии, а штольцит в тетрагональной.

[4] Формула купротунгстита (купрошеелита) дается по новым данным Шэллера (*128*).

14. ОЛОВО

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ ОЛОВА

В настоящее время известны следующие гипогенные минералы олова.

СУЛЬФИДЫ

Кольбекин [1] . . . . . Sn_2S_3
Колюзит [2] . . . . . $(Cu, Fe, Mo, Sn, Zn)_4 \cdot (S, As, Te, Sb)_{3-4}$

СУЛЬФОСТАННАТЫ

Станнин . . . . . $Cu_2S \cdot FeS \cdot SnS_2$
Тиллит . . . . . $PbS \cdot SnS$
Канфильдит . . . . . $4Ag_2S \cdot (Sn, Ge)S_2$
Франкеит . . . . . $5PbS \cdot 2SnS_2 \cdot Sb_2S_3$
Килиндрит . . . . . $6PbS \cdot 6SnS_2 \cdot Sb_2S_3$
Плюмбостаннин [3] . . . . . $2PbS \cdot 2(Fe, Zn)S \cdot 2SnS_2 \cdot Sb_2S_3$

СТАННОБОРАТЫ

Норденскьелдин . . . . $CaO \cdot SnO_2 \cdot B_2O_3$
Гульсит . . . . . $12(Fe, Mg)O \cdot Fe_2O_3 \cdot SnO_2 \cdot 3B_2O_3 \cdot 2H_2O$
Пэйджеит . . . . . $3OFeO \cdot 5Fe_2O_3 \cdot SnO_2 \cdot 6B_2O_3 \cdot 5H_2O$

СИЛИКОСТАННАТЫ

Стокезит . . . . . $CaO \cdot SnO_2 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$
Арандизит [4] . . . . . $5SnO_2 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$

СТАННОТАНТАЛАТЫ

Торэулит . . . . . $SnO_2 \cdot Ta_2O_5$?
Хьелмит . . . . . станнотанталат Y, Fe, Mn, Ca

Из всех перечисленных минералов только два, а именно касситерит и станнин являются минералами более или менее распространенными. Все остальные относятся к категории очень редких, известных лишь из единичных месторождений.

А если добавить сюда, что станнин хотя и обладает относительно широким распространением, но всегда почти встречается в совершенно незначительных количествах, то фактически единственным

---

[1] Впервые описан в 1932 г. Херценбергом (*129*) из Боливии. Состав с полной определенностью еще не установлен и по исследованиям Рамдора (*130*) скорее не Sn_2S_3, а SnS . Рамдор же предлагает назвать этот минерал херценбергитом в виду того, что название кольбекин уже использовано ранее для другого минерала.

[2] Единственный имеющийся анализ дал 6,64% Sn (*115*).

[3] Возможно представляет смесь сульфостанната с другими сульфидами.

[4] Возможно супергенный минерал.

промышленно-важным минералом олова, нередко дающим крупные концентрации этого металла, окажется лишь касситерит.

Месторождения касситерита довольно разнообразны, но схематизируя можно все их разбить на следующие три группы.

Пегматитовые месторождения, представленные пегматитами, в той или иной мере обогащенными касситеритом, в связи обычно с процессами грейзенизации.

Пнеуматолитовые месторождения, стандартным типом которых являются специфически кварцевые жилы с касситеритом, слюдами, турмалином, топазом, флюоритом, бериллом, скудными сульфидами и т. п. Изредка в этой группе встречаются и месторождения, богатые сульфидным материалом.

Термальные месторождения, как правило, наряду с касситеритом заключающие большие количества обычных сульфидов, таких, как пирротин, арсенопирит, пирит, сфалерит, галенит и т. п.

В общем же для наших целей с точки зрения вещественного состава всего удобнее различать две группы месторождений касситерита.

Первая группа, в которую попадут все пегматитовые месторождения и преобладающая часть пнеуматолитовых, характерна обычной чрезвычайной бедностью сульфидами. Вторая группа, включающая почти все термальные месторождения и некоторые из пнеуматолитовых, в противоположность первой группе характеризуется богатством сульфидами.

ИЗМЕНЕНИЕ ГИПОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ОЛОВА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

Рассмотрим здесь только касситерит и в небольшой мере станнин.

Касситерит принадлежит к категории самых устойчивых минералов. Иллюстрацией этой исключительной устойчивости касситерита в условиях поверхностной зоны является факт его прекрасной сохранности в аллювиальных отложениях. Это типичный минерал шлихов, нередко дающий крупные россыпные месторождения, доставляющие свыше 60% всей ежегодной мировой продукции олова. Прекрасно сохраняется касситерит и в зонах окисления специфически сульфидных месторождений, где, как правило, наблюдается обогащение оловом окисленных руд за счет выноса других более подвижных элементов.

И насколько действительно устойчив касситерит, даже в зонах окисления этих специфически сульфидных месторождений, показывает тот факт, что очень часто в кварцево-лимонитовом материале, происшедшем от полного окисления почти сплошных пирротиновых, пиритовых и т. п. руд, кристаллы касситерита не теряют даже зеркального блеска своих граней.

В связи с этой бесспорной, крайне значительной устойчивостью касситерита главным вопросом, который необходимо всегда поставить при исследовании зон окисления оловянных месторождений, является вопрос о том, не имеет ли место обогащение оловом окислен-

ного материала за счет выноса других элементов. И если в случае месторождений малосульфидных, таких, как пегматитовые или специфически кварцевые, поставленный вопрос всегда почти решается отрицательно, то в случае сульфидных месторождений очень часто мы будем иметь положительное его решение.

Резкое обогащение оловом зон окисления многих Боливийских месторождений повело даже к возникновению теории о вторичном обогащении оловом, обусловленном миграцией его в растворах и последующем отложении в виде супергенного касситерита.

Автор этой теории Кёберлин (*131*) не приводил правда сколько-нибудь убедительных доказательств геохимического характера, аргументируя по преимуществу данными о распределении олова на различных горизонтах отдельных месторождений. В последних же, как правило, наиболее богатыми (и иногда исключительно богатыми) [1] были самые верхние части, резко обычно окисленные. При переходе же в сульфидную зону почти всегда наблюдалось значительное и часто резкое падение в содержании олова рудами.

Теория Кёберлина вызвала оживленную дискуссию, в которой приняли участие многие из виднейших специалистов по оловянным месторождениям, такие, как Скривенор, Зингевальд, Альфельд и др. (*133*). Особенно же подробно вопрос о супергенном касситерите и вторичном обогащении оловом был разобран Зингевальдом (*134*).

Итогом этой дискуссии несомненно можно считать установление того положения, что нет никаких серьезных общегеохимического порядка данных в пользу значительной миграции олова в пределах зоны окисления. Обогащение же зон окисления оловом в подавляющем большинстве случаев, если не всегда, обусловлено крайне малой подвижностью олова в этих условиях.

Будет небезынтересным однако хотя бы в самой краткой форме коснуться вопроса о растворимости касситерита и переноса олова в растворах, в пределах зоны окисления.

Общеизвестны старые опыты Дэльтера [2], по которым касситерит оказывается несколько растворимым в воде при повышенных температурах. Так 0,7084 *г* SnO_2, обрабатывавшиеся дистиллированной водой в течение 22 суток при температуре в 80°С, показали потерю 0,0236 *г*. Повторение этих опытов Гольдсбери [3] не подтвердило данных Дэльтера, и некоторые полагают, что последним не было учтено вероятное влияние щелочей, попавших в раствор из стеклянных стенок сосудов, в которых Дэльтер производил свои опыты. Впоследствии Тюгютт (*135*) вновь повторил опыты Дэльтера, но уже в платиновых сосудах, дабы избегнуть вероятного влияния щелочей, и при сравнительно высоких температурах 211—215°С. При этих температурах, в течение 100 часов из 1,08421 *г* касситерита, помещенного в 575 *кб. см* воды, перешло в раствор 0,00147 *г*, т. е. 0,14%. Обработанный в аналогичных условиях кварц показал растворимость,

---

[1] В Оруро например содержание руд зоны окисления было порядка 10—15% олова, доходя в отдельных участках до 50% (*132*).

[2] Приведены у Эммонса (*1*, 363).

[3] Приведены у Эммонса (*1*, 363).

в 78 раз превосходящую растворимость касситерита (в раствор перешло 10,89%).

Опыты Скривенора (*134*) по растворимости крайне тонко размельченного касситерита в воде при нормальных температурах, продолжавшиеся более года, не дали никаких положительных результатов. Равным образом тот же Скривенор, в течение ряда лет исследовавший Малайские россыпные месторождения олова, указывает, что в этих месторождениях нет никаких признаков того, чтобы касситерит растворялся и переотлагался.

Исследования растворимости касситерита в тех или иных растворах, близких к природным, также показали исключительную его стойкость.

Так Грюнер и Лин (*134*) обрабатывали касситерит холодными кислыми растворами в течение двух месяцев, и касситерит практически не показал никакой растворимости.

В опытах Гольдсбери (*1*, 363) только слабые следы растворения олова были констатированы после месячной обработки тонко измельченного касситерита раствором $\frac{N}{10}$ H_2SO_4.

Более положительные результаты получены Мантеллем (*136*), применявшим правда растворы значительной концентрации, в природных условиях никогда почти не встречающиеся. Обрабатывался им касситеритовый концентрат (Боливийский) с содержанием SnO_2 в 86,2%, причем десять грамм подобного концентрата (в одной серии опытов крайне тонко истолченного) подвергались обработке в течение 6 — 12 месяцев с двухнедельной ажитацией различными растворами, взятыми в количестве 100 *см*³.

Обработка велась при комнатной температуре и дала такие результаты (таблица 14) [1].

Таблица 14

Результаты экспериментов Мантелля по растворимости касситерита

Характер раствора	Количество растворившегося олова в *г/л*	
	не толченый концентрат	тонко растолченный концентрат
$\frac{M}{10}$ $Fe_2(SO_4)_3$	0,25	0,30
2M · H_2SO_4	0,04	0,04
15% H_2SO_4 · 5% NaCl	0,89	0,26
30% H_2SO_4 · 30% $FeSO_4$ · 5% NaCl	0,50	0,52
$\frac{M}{10}$ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,03	0,03

[1] В этой таблице приведена только небольшая часть результатов, полученных Мантеллем, так как все остальные относятся к растворам, в природных условиях не встречающимся и давшим в общем результаты, аналогичные указанным в таблице.

По Грину (*134*) наибольшим растворяющим действием по отношению к касситериту обладает фосфорная кислота, но это соединение обладает, как правило, ничтожным распространением в водах зоны окисления, и потому указанный Грином факт не имеет для нас серьезного значения [1].

Все эти экспериментальные данные, а равным образом и вышеприведенные результаты наблюдений в соответственных зонах окисления в общем достаточно однообразно говорят о крайне ничтожной растворимости касситерита в рассматриваемых условиях. Но даже если олово и перейдет в тех или иных количествах в раствор, например в виде некоторых прекрасно растворимых (но маловероятных в условиях зоны окисления) солей закисного олова [2] или в виде метаоловянной кислоты — H_2SnO_3 (в коллоидном растворе), оно достаточно быстро осадится вновь. Окисление закисных солей и последующий гидролиз, коагуляция золя H_2SnO_3 и т. п., все это однообразно приведет к быстрому выпадению олова вновь в виде SnO_2.

Таким образом и крайне ничтожная растворимость касситерита и чрезвычайная неустойчивость растворов олова в условиях зоны окисления, не дают никаких оснований предполагать сколько-нибудь значительные перемещения олова в поверхностных частях его месторождений, даже если гипогенные руды и богаты сульфидами.

Несколько слов необходимо затем сказать об окислении станнина.

Судя и по полевым наблюдениям и по скудным экспериментальным данным, этот минерал гораздо менее устойчив нежели касситерит. И например, как правило, в зонах окисления Боливийских месторождений большая часть станнина оказывается окисленной.

Процесс окисления станнина можно представить в такой схеме:

$$2Cu_2FeSnS_4 + 17O_2 + 4H_2O = 4CuSO_4 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 + 2H_2SnO_3.$$

Метаоловянная кислота, образующаяся при этом окислении станнина, дает коллоидный раствор, быстро коагулирующийся различными электролитами. Возникающий гель H_2SnO_3 при последующей дегидратации дает супергенный касситерит.

Подобный супергенный касситерит очень часто констатируется в окисленных рудах Боливийских месторождений и имеет своеобразные структурные и текстурные особенности.

В частности многие исследователи полагают, что так называемое деревянистое олово в Боливийских месторождениях имеет преимущественно супергенное происхождение. Альфельд (*43*) наоборот считает деревянистое олово за гипогенное образование [3].

---

[1] Интересно, что тот же Грин (*134*) указывает содержания олова в рудничных водах Ллаллагуа (Боливия) от 19,4 до 180,9 *мг/л*, т. е. вообще говоря крайне высокие. Но в этом месторождении много станнина, при разложении которого (см. ниже) олово может попадать в раствор, и кроме того окисленные руды Ллаллагуа несут обильные фосфаты, такие, как вивианит, вавеллит, воксит, паравоксит.

[2] При 19° С в воде растворяется 188 *г/л* $SnSO_4$ и при 15° С — 2698 *г/л* $SnCl_2$.

[3] Бесспорно гипогенное деревянистое олово известно из ряда месторождений других стран, в частности из некоторых месторождений Мексики и США, связанных с гипабиссальными интрузиями.

В результате же окисления станнина возникают по данным Альфельда пористые и землистые аггрегации, не показывающие никаких колломорфных текстур, состоящие из крайне тонких зерен касситерита неопределенного облика. Окраска этих скоплений супергенного касситерита по большей части светложелтая.

Аналогичный супергенный касситерит образуется и при окислении других сульфостаннатов.

В сущности этот супергенный касситерит, в некоторых случаях возникающий и в результате растворения гипогенного касситерита, является единственным супергенным минералом олова в зоне окисления.

15. РТУТЬ

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Главным гипогенным минералом ртути является киноварь. Все другие, как то ртуть-содержащие фальэрцы (т. н. шватциты), теллуриды и селениды ртути принадлежат к категории очень редких минералов.

Характерной особенностью месторождений киновари является обычная их скудость другими сульфидами.

ИЗМЕНЕНИЯ КИНОВАРИ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

Киноварь весьма устойчива в условиях зоны окисления, и до сих пор неизвестно примеров сколько-нибудь значительных изменений киноварных месторождений в их поверхностных частях. Об этой устойчивости киновари говорит также и факт частого нахождения ее в шлихах, взятых на значительном расстоянии от коренных месторождений.

Подтверждают мнение об устойчивости киновари и экспериментальные исследования Бродрика (*137*). Последним было показано, что например растворы $\frac{N}{20}$ H_2SO_4, $\frac{N}{20}$ H_2SO_4 + $\frac{N}{20}$ $Fe_2(SO_4)_3$ практически почти не действуют на киноварь.

И очевидно, что реакция:

$$HgS + 2O_2 = HgSO_4$$

имеет самое ограниченное развитие в зонах окисления.

В то же время и эксперименты Бродрика и скудные полевые наблюдения указывают, что при наличии обильных хлоридов в водах и особенно при наличии условий, вызывающих образование свободного хлора, киноварь относительно легко переходит в раствор, очевидно с образованием $HgCl_2$, растворимость которой определяется в 69,0 *г/л* при 25°С. И интересно, что единственное в сущности месторождение, где процессы окисления киновари проявлены весьма интенсивно, а именно месторождение Терлингуа (Тексас), находится в районе, обладающем крайне сухим климатом, обусловливающим повышенное содержание хлоридов в поверхностных водах. Кроме того

в рудах этого месторождения сравнительно изобильны и пирит и пиролюзит (*97*, 893), в связи с чем образование свободного хлора в зоне окисления было вполне возможным.

Раствор $HgCl_2$ в общем довольно устойчив, и следовательно в специальных условиях мог бы осуществиться не только перевод ртути в раствор, а и некоторое ее выщелачивание из зоны окисления. Но подобные условия исключительно редки и потому не приходится говорить о каких-либо практически важных количествах ртути, вынесенной за пределы месторождения.

Окисный сульфат — $HgSO_4$, возникающий при окислении киноварных руд, в противоположность $HgCl_2$ крайне неустойчив и быстро гидролизируется, давая основные сульфаты, в свою очередь легко восстанавливающиеся до самородного металла.

Легко восстанавливается и закисный сульфат — Hg_2SO_4, возможно образующийся в условиях зоны окисления и обладающий растворимостью в 0,058 *г/л* (при температуре в 25° и наличии в растворе небольших количеств H_2SO_4).

Легкая восстанавливаемость сульфатов ртути, а равным образом и хлоридов, ведет к тому, что в зоне окисления появляется самородная ртуть, в действительности и являющаяся пожалуй наиболее распространенным продуктом изменения киновари в зоне окисления.

Другим относительно распространенным супергенным минералом ртути является каломель — HgCl, хлорид закисной ртути, который в противоположность $HgCl_2$ обладает ничтожной растворимостью всего в 0,002 *г/л* при 13°C.

И если добавить сюда метациннабарит — кубическую модификацию HgS, изредка отмечаемую в поверхностной зоне киноварных месторождений, то мы исчерпаем этим список сколько-нибудь обычных супергенных минералов ртути.

Можно заключить в общем, что с прикладной точки зрения вопрос о зоне окисления ртутных месторождений не представляется важным.

МИНЕРАЛОГИЯ РТУТИ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

ЭЛЕМЕНТЫ

Самородная ртуть . . . . . Hg

Как указывалось уже, является наиболее распространенным супергенным минералом ртути в зонах окисления. Изредка встречаемые золотая — (Hg, Au) и серебряная — (Ag, Hg) амальгамы скорее являются гипогенными минералами. Так по исследованиям Ньюхауза (*138*) ртуть, как правило, отсутствует в серебре супергенного происхождения.

СУЛЬФИДЫ

Киноварь . . . . . HgS
Метациннабарит . . . . . HgS

Супергенная киноварь иногда отмечается в верхних частях ртутных месторождений. В частности Линдгрен (*97*, 983) указывает образование ее при окислении шватцита.

Более обычен, но все же в общем редок, метациннабарит.

ОКИСЛЫ

Монтроидит . . . . . HgO

Исключительно редкий минерал, до настоящего времени встреченный только в двух месторождениях, в уже упоминавшемся Терлингуа (Тексас) и в Сан-Матео (Калифорния) [1]. Интересно, что в последнем месторождении в одном случае монтроидит был обнаружен в виде пленок и отдельных кристаллов на каплях самородной ртути.

ГАЛОИДЫ

Каломель . . . . . Hg_2Cl
Кокцинит . . . . . HgJ_2?

Каломель относительно нередкий минерал зоны окисления и известна из ряда месторождений. Кокцинит же известен лишь из Брокен Хилл (Австралия).

ОКСИХЛОРИДЫ

Терлингуаит . . . . . Hg_2OCl
Игльстонит . . . . . Hg_4OCl_2
Клейнит [2] . . . . . $Hg_4O_3Cl_2$?

Все три перечисленных минерала являются очень редкими. В частности терлингуаит и клейнит встречены только в Терлингуа (Тексас). Игльстонит же известен в Терлингуа, Сан-Матео (Калифорния) и в округе Пайк (Арканзас) [3]. Во всех этих месторождениях оксихлориды ртути присутствуют в совершенно ничтожном количестве и сопровождаются более изобильными самородной ртутью и каломелью.

16. КАДМИЙ

В гипогенных сульфидных рудах этот элемент присутствует почти исключительно в качестве изоморфной примеси в сфалерите, в количествах, доходящих до одного процента, но обычно гораздо меньших. Вполне возможно затем, что в гипогенных рудах развивается и сульфид кадмия — гринокит (CdS), но до сих пор присутствие этого минерала в подобных рудах еще не доказано.

Поведение кадмия в зоне окисления вполне идентично поведению его аналога цинка. Возникающий при окислении сфалерита кадмиевый сульфат обладает прекрасной растворимостью (433,7 *г/л* при 20°C) и в дальнейшем ведет себя совершенно так же, как и $ZnSO_4$. Доказа-

---

[1] Монтроидит из этого месторождения описан Вудхаузом (*139*).

[2] Клейнит содержит также серу, водород и азот и некоторыми исследователями считается минералом спорным. Равным образом оспаривается и существование люзезита, минерала, близкого по составу к клейниту.

[3] Игльстонит из круга Пайк описан Зольбергом (*140*).

тельством этого является тот факт, что большинство специфически смитсонитовых руд, отложенных иногда достаточно далеко от исходных сульфидных руд, содержат кадмий (присутствующий здесь очевидно в виде изоморфной примеси в $ZnCO_3$) в количествах более или менее соизмеримых с соответственными для руд сульфидных. Часто даже подобные окисленные руды богаче кадмием, что очевидно связано с параллельным обогащением цинком за счет выделения последнего из общей рудной массы [1].

Мало существенным отличием является только то обстоятельство, что весьма нередко в зоне окисления и особенно в тех участках ее, которые слабо снабжаются кислородом, образуется сульфид кадмия — гринокит. Последний, как правило, развивается в виде ничтожных налетов на полуокисленных сфалеритовых рудах и никогда не дает сколько-нибудь значительных скоплений. Образование гринокита в подобных условиях скорее всего обусловлено тем, что в слабо-кислых растворах сульфид кадмия более устойчив чем сфалерит. В связи с этим образующийся при действии серной кислоты на сфалерит сероводород может осадить из раствора $CdSO_4$ кадмиевый сульфид, в то время как цинковый сульфид в подобных условиях (в кислом растворе) осаждаться не будет. Разумеется затем, что такого рода осаждение в рассматриваемом случае происходит в отсутствии кислорода или при крайне пониженном его содержании.

Можно предположить также, что образование гринокита происходит при взаимодействии $CdSO_4$ с ZnS (кадмий выше цинка в серии Шюрмана), но условия развития гринокита на сфалерите (а равно иногда и на других сульфидах и жильных минералах) противоречат подобному предположению. Гринокит не замещает сфалерит или другой какой-нибудь сульфид, а отлагается на поверхности их зерен, по трещинам и т. п.

Супергенная минералогия кадмия чрезвычайно бедна, и в основном в окисленных рудах аналогично сульфидным, кадмий присутствует почти только в качестве изоморфной примеси к цинковым минералам. Так бесспорна изоморфная примесь $CdCO_3$ к $ZnCO_3$, и не исключена возможность, что то же самое имеет место и в случае других цинковых минералов.

Сравнительно нередок затем гринокит, но как уже отмечалось, этот минерал всегда развивается в количествах совершенно ничтожных.

И наконец только в одном месторождении, а именно в Тзумеб (Ю.-З. Африка) констатирован был основной карбонат кадмия — отавит.

Таким образом минералогия кадмия в зоне окисления исчерпывается кадмий-содержащим смитсонитом [2], гринокитом и отавитом.

---

[1] Вопрос о содержаниях кадмия в различных типах окисленных цинковых руд — в оставшихся на месте, вынесенных на те или иные расстояния, в рудах специфически каламиновых, смитсонитовых и т. п. — совершенно еще не изучен.

[2] И возможно некоторыми другими кадмий-содержащими супергенными минералами цинка.

17. НИККЕЛЬ И КОБАЛЬТ

ГИПОГЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Наиболее распространенными гипогенными минералами никкеля являются следующие:

Пентландит . . . . . (Fe, Ni)S
Герсдорфит . . . . . NiAsS
Хлоантит . . . . . $NiAs_2$
Никкелин . . . . . NiAs

и соответственно для кобальта:

Кобальтин . . . . . CoAsS
Шмальтин . . . . . $CoAs_2$
Линнеит . . . . . $(Co, Ni, Fe)_3S_4$

Все остальные довольно многочисленные сульфидные минералы никкеля и кобальта встречаются очень редко и потому здесь не упоминаются.

Промышленно важные концентрации никкеля представлены по преимуществу магматическими сульфидными сегрегациями, в которых главным минералом никкеля является пентландит (Содбери, Онтарио; Норильск, СССР). Для кобальта же наиболее важными являются своеобразные чрезвычайно редкие термальные месторождения, несущие кобальт главным образом в виде арсенидов (Эрцгебирге, Саксония; Кобальт, Онтарио)[1] или в виде линнеита (медистые песчаники Родезии).

Помимо указанных типов месторождений очень часто арсениды никкеля и кобальта встречаются в качестве совершенно ничтожной примеси в рудах обычных термальных месторождений свинца, цинка, меди, мышьяка и т. п. И именно с этой формой их проявления приходится наиболее часто встречаться.

Следует упомянуть также факт широкого распространения никкеля и кобальта в основных и ультраосновных породах, где оба эти металла присутствуют преимущественно в качестве изоморфной примеси в пироксенах и оливинах и в меньшей мере в виде тех или иных сульфидных минералов. При процессах поверхностного изменения подобных пород весьма нередко возникают промышленно интересные концентрации никкеля (и реже кобальта), так называемые месторождения выветривания, широко известные например у нас на Урале. В этих месторождениях никкель присутствует преимущественно в виде разнообразных силикатов, кобальт же в виде сложных гидроокислов типа асболанов и т. п.

Условия образования месторождений никкеля и кобальта типа выветривания в значительной мере отличны от условий развития зоны окисления сульфидных месторождений и потому здесь рассматриваться не будут.

---

[1] В этих месторождениях наряду с кобальтом встречаются никкель, висмут и серебро. Последний металл обычно является главным в промышленном отношении.

ОКИСЛЕНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ ГИПОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ НИККЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Экспериментальные данные по вопросу об окислении сульфидов и арсенидов никкеля и кобальта почти отсутствуют. Данные же изучения зон окисления соответственных месторождений показывают, что все главные перечисленные выше гипогенные минералы окисляются сравнительно легко. И особенно легко окисляется пентландит, мало уступающий в этом отношении своему неизменному спутнику — пирротину.

При окислении пентландита — (Fe, Ni)S, а равным образом и линнеита — $(Co, Ni, Fe)_3S_4$ очевидно возникают сульфаты — $NiSO_4$, $CoSO_4$ и $FeSO_4$, дальнейшую судьбу которых мы проследим ниже. Здесь же отметим только, что все эти три сульфата прекрасно растворимы в воде и при подходящих условиях окисление может повести к полному выщелачиванию и пентландита и линнеита, в лучшем случае замещаемых лишь лимонитом (образующимся из $FeSO_4$).

Несколько более сложный случай представляет окисление арсенидов, таких, как NiAsS, $NiAs_2$ и т. п. Их изменение, как правило, сопровождается образованием трудно растворимых арсенпатов никкеля и кобальта, параллельно с которыми могут возникать также сульфаты и свободная мышьяковая кислота, по таким например схемам:

$$4NiAsS + 13O_2 + 6H_2O = 4NiSO_4 + 4H_3AsO_4$$

или

$$3NiAs_2 + 9O_2 + 14H_2O = Ni_3As_2O_8 \cdot 8H_2O^{1} + 4H_3AsO_4.$$

И если кислотность вод, омывающих рассматриваемые арсениды, невелика и особенно, если имеются в наличии те или иные нейтрализаторы, то, как правило, в результате окисления арсениды никкеля и кобальта замещаются арсениатами.

В случае же кислотных вод (вод, заключающих H_2SO_4), в которых арсениаты никкеля и кобальта неустойчивы, оба эти металла перейдут в раствор в сульфатной форме.

При действии на рассматриваемые минералы H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ мы получим принципиально те же самые продукты, что и при рассмотренном водяно-воздушном окислении, и лишь условия для миграции никкеля и кобальта будут более благоприятны.

МИГРАЦИЯ И ОСАЖДЕНИЕ НИККЕЛЯ И КОБАЛЬТА В УСЛОВИЯХ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Возникающие при окислении никкелевых и кобальтовых минералов сульфаты обладают прекрасной растворимостью. Так растворимость $NiSO_4$ определяется в 274,8 *г/л* при 22° С и растворимость $CoSO_4$ в 265,8 *г/л* при 20° С.

---

[1] Минерал аннабергит.

Кроме того оба эти сульфата вполне устойчивы — они не окисляются и не гидролизируются, составляя в этом отношении полную противоположность сульфатам железа [1].

И совершенно очевидно, что когда окисляются пентландитовые или линнеитовые руды рассматриваемых металлов, руды, дающие в качестве первого продукта окисления преимущественно сульфаты никкеля и кобальта, последние должны показать резко выраженную тенденцию к рассеянию из зоны окисления.

В противоположность этому в рудах, где никкель и кобальт представлены преимущественно арсенидами, тенденция к рассеянию проявится гораздо более слабо, так как уже первые продукты окисления — арсениаты никкеля и кобальта являются трудно растворимыми соединениями. Но конечно и в этом случае, если арсениды сопровождаются достаточным количеством пирита, пирротина и т. п. минералов, могущих доставить изобильные H_2SO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$, никкель и кобальт в значительной части будут переведены в раствор в сульфатной форме и создадутся условия миграции, более или менее близкие к условиям пентландитовых и линнеитовых руд.

Что же может задержать никкель и кобальт в пределах зоны окисления в том случае, когда тот и другой переведены в сульфатные растворы?

Рассмотрим прежде всего влияние универсальных осадителей зоны окисления, карбонатов и бикарбонатов. Вполне естественным было бы ожидать, особенно имея в виду ничтожную растворимость карбонатов никкеля и кобальта (меньшую, чем у кальцита), что реакции:

$$NiSO_4 + CaCO_3 \rightleftarrows NiCO_3 + CaSO_4$$

или

$$NiSO_4 + Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows NiCO_3 + CaSO_4 + CO_2 + H_2O,$$

должны были бы иметь самое широкое распространение в условиях зоны окисления. Между тем, хотя карбонаты никкеля и кобальта и известны вообще как минералы, образование их происходит в крайне редких случаях и в ничтожных количествах, даже в условиях богатства жильной массы или боковых пород теми или иными карбонатами.

А. А. Смуров и Н. В. Мюллер (*141*) экспериментально изучали реакцию:

$$NiSO_4 + CaCO_3 \rightleftarrows NiCO_3 + CaSO_4$$

и хотя пришли к заключению, что реакция эта идет крайне медленно, но все же было констатировано несомненное осаждение никкеля из раствора.

Именно получены были следующие результаты в одной из серий опытов (таблица 15).

---

[1] Вообще следует подчеркнуть, что если для железа в поверхностной зоне наиболее устойчивыми являются соединения трехвалентного железа, то для никкеля и кобальта устойчивы соединения, в которых они присутствуют в двухвалентной форме.

Таблица 15

Результаты экспериментов Смурова и Мюллер по изучению взаимодействия между сульфатом никкеля и кальцитом

Продолжительность опыта в сутках	№ 29		№ 30		№ 31		№ 32	
	не подкисленный раствор		подкислено 1 каплей H_2SO_4 уд. веса 1,84		подкислено 2 каплями H_2SO_4 уд. веса 1,84		подкислено 4 каплями H_2SO_4 уд. веса 1,84	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
42	3,3	2,0	1,8	1,1	1,8	1,1	0,5	0,3
126	7,9	4.9	3,6	2,2	3,6	2,2	2,5	1,5
168	9,2	5,1	2,3	1,4	3,6	2,2	2,1	1,3
294	16,8	10,4	11,5	7,1	12,0	7,4	0,6	0,3
495	25,0	15,5	22,2	19,8	18,5	11,5	2,3	1,4
1055	49,4	30,6	50,4	31,3	46,5	28,9	10,7	6,7

Примечания к таблице:

1. Краткое описание условий опыта: 10 *г* мрамора в кусочках обрабатывались 150 *см*³ раствора $NiSO_4$. Концентрация раствора—161,2 *мг* никкеля в 150 *см*³. Опыты в банках без ажитации, лишь время от времени пробы взбалтывались от руки.
2. Колонки *a*. Количество никкеля, выделившегося из раствора в *мг*.
   Колонки *b*. То же, в % от первоначального содержания в растворе.

К сожалению А. А. Смурову и Н. В. Мюллер не удалось изучить зеленый аморфный осадок, получавшийся в результате указанных экспериментов, но вероятнее всего, что это был или $NiCO_3$ или продукты его гидролиза [1].

Таким образом абсолютно бесспорно, что кальцит высаживает никкель из раствора. Медленность же хода соответственной реакции в нашем случае особого значения не имеет, так как в участках зоны окисления с пониженной скоростью циркуляции вод несомненно могут осуществиться условия полного почти осаждения никкеля из растворов. И почему все же ни в одном еще случае не пришлось наблюдать сколько-нибудь значительного развития карбонатов никкеля и кобальта, остается далеко не ясным. Мы должны поэтому ограничиться здесь простой констатацией указанной особенности, подчеркнув лишь, что карбонаты, понижая или вовсе уничтожая кислотность, являются и в случае никкеля и кобальта отрицательным фактором в отношении миграции.

[1] Чрезвычайно характерно при этом, что в противоположность обычному случаю совершенно не наблюдалось явлений метазоматоза кальцита, получавшимся соединением никкеля.

Рассмотрим теперь другой, гораздо более действенный путь фиксации, особенно широко проявленный в упоминавшихся выше месторождениях выветривания, но имеющий большое значение и в нашем случае. Путь этот — адсорбция никкеля и кобальта теми или иными столь обычными в зонах окисления тонко дисперсными веществами. Действительность подобного способа осаждения никкеля доказана целым рядом исследований и не вызывает никаких сомнений. При этом эксперименты Шорнштейна, Смурова и др. показали, что «адсорбция никкеля природными гелями (глинами) из слабых растворов $NiSO_4$ имеет ионный характер, т. е. адсорбируются преимущественно только катионы $Ni^{\cdot\cdot}$. Величина адсорбции зависит от кислотности (pH), концентрации и объема исходных растворов. Абсолютная величина адсорбции возрастает с увеличением концентрации и объема электролита. При появлении первых признаков свободной кислоты в электролите, величина адсорбции резко снижается» (*141*, 66—67). Далее было выяснено, что «адсорбция ионов никкеля носит обменный характер, так как вместо адсорбированного никкеля в растворе появляются в эквивалентных количествах ионы $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, т. е. происходит катионный обмен между адсорбентом и раствором» (*141*, 67).

В то же время А. А. Смуров и Н. В. Мюллер на основании своих экспериментов делают тот вывод, что «образование богатых никкелевых руд исключительно путем чистого адсорбционного процесса без участия каких-либо других факторов невозможно. Затруднительным моментом является малая вероятность достижения значительных концентраций (до 40% и более) отдельными никкелевыми минералами исключительно адсорбционными процессами и нахождение в природе редко встречающихся студнеобразных никкелевых минералов» (*141*, 67). В связи с этим ими высказывается предположение, что наряду с явлениями адсорбции происходят процессы взаимодействия между молекулярными растворами никкеля и теми или иными золями, ведущие к осаждению гелей, богатых никкелем. В случае же коллоидных растворов никкеля подобные богатые гели могут вероятно возникать и в результате явлений комплексной (одновременной) коагуляции.

Вполне возможно, что все три указанных способа осаждения никкеля, связанные с коллоидными растворами, имеют место и в наших условиях. Во всяком случае в зонах окисления месторождений, несущих никкелевые сульфиды, встречаются как убогие никкелем гелевые образования (каолины, глины, халцедоны, псиломеланы и т. п.), так изредка и специфически никкелевые силикаты типа например гарниерита.

В отношении кобальта соответственные процессы изучены еще очень мало и здесь можно отметить лишь следующую, бросающуюся в глаза особенность. В Каледонии, в месторождениях, связанных с выветриванием основных пород, наибольшие концентрации кобальта обычно связаны с гидроокислами марганца, образуя так называемые асболаны. Вполне аналогичное наблюдается в Катанго (Бельгийское Конго), где в результате окисления медных сульфидных руд, содержащих незначительные количества линнеита, в зоне окисления местами возникают богатые кобальтом асболановые руды.

Характерно наконец и то, что иногда при ничтожном содержании кобальта в сульфидных рудах некоторых месторождений свинца, цинка и меди, в зоне окисления в массе материала, вовсе лишенного кобальта, изредка встречаются богатые кобальтом скопления марганцовых гидроокислов. Подобные случаи наблюдались например в двух-трех месторождениях Восточного Забайкалья.

Все эти факты дают возможность сделать предположение об избирательной адсорбционной способности гелей гидроокислов марганца по отношению к катиону кобальта. При наличии такой способности марганцовых гидроокислов вполне возможно ожидать местных концентраций кобальта в окисленных рудах, даже в случае ничтожного содержания его в рудах сульфидных.

В общем же не подлежит сомнению, что осаждение никкеля и кобальта путем адсорбции имеет большое значение и в зонах окисления сульфидных месторождений и следовательно при изобилии тонко дисперсного материала миграция этих металлов сильно затрудняется.

Можно сказать даже, что осаждение этим путем в случае отсутствия более или менее значительных количеств мышьяка, могущего связать никкель и кобальт в виде трудно растворимых арсениатов[1], является фактически единственным средством задержать рассматриваемые металлы в пределах зоны окисления.

Действительно осаждение карбонатами мало эффективно и равным образом мало эффективны все другие возможные в наших условиях пути осаждения. В частности относительно высокая растворимость сульфидов никкеля и кобальта по сравнению с растворимостью большинства других обычных сульфидов делает мало вероятным образование супергенных сульфидов и никкеля и кобальта. Согласно ряда Шюрмана (см. выше) они могли бы правда образовываться за счет замещения пирротина, столь частого спутника пентландита, но подобного рода замещения супергенного характера, насколько известно автору, с полной достоверностью не наблюдались. Не отмечались они и в отношении других сульфидов, в связи с чем вообще можно думать, что образование супергенных сульфидов никкеля и кобальта, если даже иногда и осуществляется, то не имеет никакого значения.

Разбирая все другие пути осаждения, возможные в условиях зоны окисления, мы также придем к заключению о их несостоятельности.

И если нет достаточных количеств мышьяка в рудах, или явления адсорбции и связанные с ними не имеют благоприятных условий для широкого проявления, совершенно очевидно, что никкель и кобальт будут рассеиваться из зоны окисления и в некоторых случаях последняя почти полностью может освободиться от этих металлов.

В Содбери например железные шляпы специфически пирротиновых месторождений (с халькопиритом, пентландитом и силикатной жильной массой) в значительной части резко выщелочены в отношении никкеля.

---

[1] Вполне вероятно, что аналогичную мышьяку роль может играть и фосфор, но его обычно так мало в водах зоны окисления, что этот путь осаждения не имеет никакого серьезного значения.

Вряд ли следует добавлять затем, что как и всегда повышенная кислотность растворов зоны окисления, обусловленная теми или иными причинами, благоприятствует миграции и никкеля и кобальта.

МИНЕРАЛОГИЯ НИККЕЛЯ И КОБАЛЬТА В ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Только что изложенные пути осаждения никкеля и кобальта намечают следующие основные черты их минералогии в пределах зоны окисления.

При наличии мышьяка в рудах, а это условие очень часто осуществляется в рассматриваемом случае, широкое развитие должны получить арсениаты никкеля и кобальта.

Параллельно с последними, а часто и в преобладающем развитии, образуются те или иные минералы или минеральные комплексы, в которых содержание никкеля и кобальта обусловлено адсорбцией и прочими явлениями, связанными с коллоидными растворами. Из этих минералов и минеральных комплексов характерными для никкеля будут разнообразные никкель-содержащие глины, каолины, халцедоны, опалы, псиломелан-вады и т. п., а также и никкелевые силикаты; для кобальта же особенно характерными будут кобальт-содержащие псиломеланы и вады, так называемые асболаны.

Указанные две группы минералов никкеля и кобальта — арсениаты и только что перечисленные минералы специфически коллоидного происхождения, в основном и составляют почти всю минералогию рассматриваемых металлов в пределах зоны окисления. Количественное преобладание той или иной группы зависит от ряда условий и прежде всего разумеется от количества мышьяка в рудах. При этом имея в виду, что арсениаты никкеля и кобальта в конечных стадиях развития зоны окисления оказываются неустойчивыми, можно предполагать, что даже при богатстве мышьяком гипогенных руд, в некоторых случаях преобладание получат перечислявшиеся выше минералы и минеральные комплексы, не содержащие мышьяка.

СУЛЬФИДЫ

Миллерит . . . . . NiS
Полидимит . . . . . Ni_3S_4

По Линдгрену (*97*, 895) и Эммонсу (*1*, 420—421) миллерит и полидимит неоднократно констатированы были как супергенные образования.

ОКИСЛЫ И ГИДРООКИСЛЫ

Бунзенит [1] . . . . . NiO
Трансваалит [2] . . . . . $Co_2O_3 \cdot nH_2O$

---

[1] В ничтожном количестве встречен только в одном месторождении совместно с арсениатами никкеля.

[2] Помимо типичного трансваалита выделяются еще следующие его разновидности: гейбахит, содержащий Ni_2O_3 и Fe_2O_3; гетерогенит, близкий по составу к $CoO \cdot 2Co_2O_3 \cdot 6H_2O$; шульценит — медь-содержащий гетерогенит; стейнерит, имеющий состав — $(Co, Fe, Al)_2O_3 \cdot H_2O$.

Винклерит . . . . . $(Co, Ni)_2O_3 \cdot nH_2O$

Асболан . . . . . $kMnO \cdot lMnO_2 \cdot mCoO \cdot nH_2O$

Группа эта включает самый важный минерал для кобальта, именно асболан, представляющий псиломелан-вад с богатым содержанием кобальта. Все другие минералы группы являются очень редкими. Из них трансваалит и винклерит представляют вероятно продукты далеко зашедшего окисления кобальтовых сульфидов и арсенидов. И в частности для винклерита отмечается его образование за счет разложения эритрина.

КАРБОНАТЫ

Сферокобальтит . . . . . $CoO \cdot CO_2$
Кобальт-смитсонит . . . . . $(Zn, Mg, Co)O \cdot CO_2$
Ремингтонит . . . . . $CoO \cdot CO_2 \cdot nH_2O$
Заратит . . . . . $3NiO \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$

Как отмечалось уже, карбонаты никкеля и кобальта представляют минералы очень редкие и развиваются притом в количествах совершенно ничтожных. В частности ремингтонит и сферокобальтит до настоящего времени известны всего из 1—2 месторождений. Более часто встречается заратит, являющийся вероятно продуктом гидролиза нормального карбоната никкеля.

СУЛЬФАТЫ

Моренозит . . . . . $NiO \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$
Биберит . . . . . $CoO \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$

Оба эти минерала прекрасно растворимы в воде и развиваются в ничтожных количествах (в виде выцветов и т. п. аггрегаций) как чисто временные образования при испарении растворов, несущих $NiSO_4$ и $CoSO_4$[1].

МОЛИБДАТЫ

Патерайт . . . . . $CoO \cdot MoO_3$?

При описании молибдена уже отмечалось, что существование минерала подобного состава представляется довольно сомнительным. Обнаружен он только в одном пункте в тесном смешении с другими минералами.

АРСЕНИАТЫ

Форбезит . . . . . $2(Ni, Co)O \cdot As_2O_5 \cdot 9H_2O$

Аннабергит . . . . . $3NiO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$

---

[1] К группе сульфатов никкеля и кобальта можно было бы затем отнести плагиоцитрит — $2(K, Na)_2O \cdot 2(Fe, Mg, Ni, Co, Ca)O \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot 10SO_3 \cdot 18H_2O$ и клинофеит — $4(K, Na)_2O \cdot (Fe, Mg, Ni, Co, Ca)O \cdot (Fe, Al)_2O_3 \cdot 10SO_3 \cdot 18H_2O$, содержащие никкель и кобальт в количествах, меньших одного процента. Оба эти сульфата встречены пока только в одном месторождении и в условиях, отличных от условий типичной зоны окисления сульфидного месторождения. Аналогичное относится и к рединготиту — $(Fe, Mg, Ni)O \cdot (Cr, Al, Fe)_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 21H_2O$ и кноксвиллиту — $2(Fe, Mg, Ni)O \cdot 7(Fe, Cr, Al)_2O_3 \cdot 16SO_3 \cdot 17H_2O$.

Кабрерит . . . . . $3(Ni, Co, Mg)O \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Эритрин . . . . . $3CoO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Кэттигит . . . . . $3(Zn, Co, Ni)O \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$
Розелит . . . . . $3(Ca, Co, Mg)O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
Лавендулан . . . . . $3(Cu, Co, Ni)O \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$
Кобальтадамин . . . . . $4(Zn, Co)O \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
Линдакерит . . . . . $3NiO \cdot 6CuO \cdot SO_3 \cdot 2As_2O_5 \cdot 7H_2O$

Чрезвычайно важная группа минералов для зон окисления месторождений, заключающих арсениды никкеля или кобальта. Наиболее широким распространением пользуются аннабергит и эритрин, встречающиеся почти в каждом случае окисления соответственных руд и иногда в значительных количествах.

Яблочно-зеленый цвет аннабергита и лиловато-розовый эритрина позволяют без особых затруднений констатировать присутствие их в окисленных рудах[1], что в связи с большой распространенностью делает оба эти минерала чрезвычайно ценными индикаторами кобальта и никкеля в выходах и зонах окисления.

Помимо перечисленных выше арсениатов известны еще два безводных основных арсениата никкеля, а именно:

Ксантиозит . . . . . $3NiO \cdot As_2O_5$?
Аеругит . . . . . $5NiO \cdot As_2O_5$?

Оба они совместно с бунзенитом и лимонитом встречены только в одном пункте (Иогангеоргенштадт), изучены недостаточно и достоверность их существования возбуждает некоторые сомнения.

ФОСФАТЫ

Корнетит . . . . . $4(Cu, Co)O \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$?

Минерал этот, встречающийся в окисленных медных рудах Катанго (Бельгийское Конго) и Северной Родезии по новым данным скорее всего является ни чем иным, как либетенитом с механической примесью гетерогенита.

СИЛИКАТЫ

Супергенные силикаты никкеля[2] главным образом развиваются в месторождениях, связанных с выветриванием основных и ультраосновных пород, в зонах же окисления сульфидных месторождений с полной достоверностью до настоящего времени констатированы только единичные представители этой группы (гарниерит и возможно конарит). Последнее обусловлено скорее всего слабой еще изученностью соответственных окисленных руд, так как по условиям зоны окисления здесь возможно встретить почти все силикаты, обнаруженные в месторождениях выветривания.

---

[1] Нередко только аннабергит принимается за те или иные супергенные минералы меди зеленого цвета.

[2] Для кобальта известен только один силикат, имеющий притом гипогенное происхождение, именно люзакит, кобальт-содержащий андалузит — $2(Co, Ni)O \cdot FeO \cdot MgO \cdot 9(Al, Fe)_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$, заключающий по двум анализам 6,79—8,48% CoO и 0,53 — 0,89% NiO (*142*).

В связи с этим ниже приводится полный список известных теперь силикатов никкеля[1], или точнее было бы сказать силикатов никкеля и магния, так как в подавляющем большинстве случаев часть никкеля изоморфно замещается магнием.

Простые силикаты

Конарит	$2NiO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$
Реттицит[2]	$2NiO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$
Гарниерит[3]	$NiO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
Гентит	$4NiO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$
Непуит	$3NiO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Ревдинскит[4]	$3NiO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Ферригарниерит	гарниерит с $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$

Алюмосиликаты

Ряд гарниерит-галлуазит	$\{m[NiO \cdot SiO_2 \cdot H_2O] + n[(Al, Fe)_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O]\} \cdot kH_2O$, где m и n от 0 до 1, а k от 1 до 2
Айдырлит	$2NiO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 10H_2O$
Шухардтит[5]	$NiO, Al_2O_3, SiO_2, H_2O$
Пимелит	$NiO, Al_2O_3, SiO_2, H_2O$
Мауфит	$NiO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$

В заключение обзора супергенной минералогии никкеля и кобальта отметим, что никкель помимо более или менее хорошо индивидуализированных минералов широко развивается местами как примесь (в результате явлений адсорбции и т. п.) к глинам, каолинам, халцедонам и т. п.

18. НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ГЕОХИМИИ КРЕМНИЯ, АЛЮМИНИЯ, ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ

Перечисленные элементы главным образом входят в состав так называемых нерудных минералов окисленных руд. Последние представлены с одной стороны остаточными нерудными минералами гипогенных руд и с другой — обширной серией различных новообразований, возникших параллельно и в связи с процессами окисления сульфидов.

---

[1] Список этот составлен М. Н. Годлевским, с разрешения которого здесь и приводится.

[2] Реттицит — скрыто-кристаллический аналог моноклинного (?) конарита.

[3] Известен еще минерал заулезит, близкий к гарниериту, но содержащий мышьяк и возможно представляющий механическую смесь гарниерита с аннабергитом. Встречен он совместно с арсениатами никкеля в полуокисленной хлоантитовой руде.

[4] Ревдинскит — скрыто-кристаллический аналог моноклинного (?) непуита.

[5] Шухардтит — никкелевый хлорит.

Первая группа минералов, включающая остаточные минералы гипогенных руд, в основном состоит, как это само собою понятно, из наиболее стойких нерудных минералов, таких, как кварц, барит, турмалин и т. п.

В меньшей мере сюда входят гипогенные минералы, обладающие средней устойчивостью в условиях зоны окисления, а именно — серицит, полевые шпаты и т. п.

И наконец сюда же входят сохраняющиеся лишь в самых ранних стадиях развития зоны окисления разнообразные гипогенные карбонаты. Неустойчивость этих карбонатов в сернокислотных и сульфатных растворах обусловливает их сравнительно быстрое исчезновение из состава рудного материала, и в общем случае гипогенные карбонаты пользуются самым ничтожным развитием в пределах сколько-нибудь развитой зоны окисления.

Вторая группа минералов, состоящая из минералов, возникающих при самих процессах развития зоны окисления, включает главным образом минералы кремния, алюминия, кальция и магния, такие, как кварц, халцедон, опал, различные алюмо-кремневые соединения, гипс, эпсомит и т. п.

До сих пор минералогия этой группы изучена еще очень мало и мы в сущности располагаем лишь скудными и отрывочными сведениями по геохимии кремния, алюминия, щелочных и щелочно-земельных металлов в условиях зоны окисления сульфидных месторождений. В связи с этой малой еще проработанностью геохимии указанных элементов, а главным образом в силу чисто технических причин, мы ограничимся здесь лишь самыми краткими сведениями об особенностях геохимии кремния, алюминия, кальция, магния и т. п. Подчеркнем только, что роль этих элементов в развитии зоны окисления и особенно в позднейшие стадии исключительно велика и заслуживает в будущем самого пристального изучения.

КРЕМНИЙ

Анализы рудничных вод неизменно почти показывают относительно высокие содержания кремнезема. Как правило, содержания эти выражаются тысячными долями процента и нередко даже сотыми. О подвижности кремнезема свидетельствует далее и широкое развитие в зоне окисления явно переотложенных кварца, халцедона, опала, хризоколлы, каламина и т. п.

Таким образом мы можем заключить, что несмотря на обилие электролитов в водах зоны окисления и несмотря на относительно высокую кислотность этих вод, некоторое и подчас значительное количество кремнезема почти всегда может удерживаться в растворе.

Источники, из которых кремнезем может попадать в воды зоны окисления, столь обычны и столь многочисленны, что вряд ли на них следует здесь останавливаться. Отметим только, что сравнительно энергичное разложение серно-кислотными растворами различных силикатов и алюмосиликатов как рудной массы, так и боковых пород, во многих случаях может сопровождаться переводом кремнезема в раствор.

Из этих растворов, имеющих очевидно в основном коллоидный характер, кремнезем осаждается в тех или иных формах преимущественно путем коагуляции различными электролитами, противоположно заряженными золями и т. п. И в зависимости от условий могут возникать как более или менее чистые гели кремнезема, так и комплексные гели, состоящие из смеси различных гелей (кремнезема, глинозема, гидроокиси железа).

Чистые гели кремнезема при последующих дегидратизации и раскристаллизации дают начало опалу, халцедону и кварцу.

Комплексные гели кремнезема и глинозема, возникшие путем взаимной коагуляции[1] или путем смешения гелей, высаженных одновременно теми или иными электролитами, в дальнейшем могут дать различные алюмокремневые соединения типа например каолинита, галлуазита и т. п.

Комплексные гели кремнезема и гидроокиси железа, образовавшиеся тем же путем, дают нонтронит и тесные смеси опала, халцедона или кварца с лимонитом, смеси столь характерные для зоны окисления.

При этом как простые гели, так и комплексные в подходящих условиях могут адсорбировать различные ионы и различные соединения, в результате чего и возникают медистые опалы, некоторые разности хризоколл, медь-содержащие алюмокремневые соединения, цинковые алюмосиликаты и т. п.

Помимо описанных процессов, в которых кремнезем участвует как золь, вполне вероятно, что в более поздние стадии развития зоны окисления[2], когда воды вовсе почти теряют свою кислотность и становятся нейтральными или даже слабо-щелочными, известное значение получают и истинные растворы кремнезема. Так вполне возможно, что в ряде случаев образование каламина, некоторых разностей хризоколл (диоптаза например), некоторых разностей алюмосиликатов цинка и т. п. происходит путем взаимодействия молекулярных растворов кремнезема с теми или иными минералами или растворами.

И наконец целый ряд алюмокремневых соединений возникает при процессах разложения сернокислотными и сульфатными водами различных алюмосиликатов рудной массы и боковых пород. При этих процессах отщепление оснований от каолинового ядра обусловливает появление различных минералов каолинитового типа.

На основании всего вышеизложенного можно дать такой список наиболее важных минералов кремния, образующихся в условиях зоны окисления сульфидного месторождения:

Опал	$SiO_2 \cdot nH_2O$
Халцедон	SiO_2
Кварц	SiO_2
Каламин	$2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
Группа хризоколлы	$mCuO \cdot nSiO_2 \cdot lH_2O$

[1] Золь кремнезема заряжен отрицательно, золи глинозема и гидроокиси железа преимущественно положительно.

[2] А также и в более ранние в некоторых «аномальных» участках.

Группа алюмокремневых соединений[1] . . . . . $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot lH_2O$
Нонтронит . . . . . $(Fe, Al)_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + aq$.

И в заключение несколько слов следует сказать о нередко встречающихся случаях резкой силификации выходов и более глубоких участков отдельных зон окисления.

Подобная силификация довольно часто наблюдается в областях с сухим климатом и вероятнее всего обусловлена такими причинами.

Поверхностные воды сухих областей обычно имеют повышенную щелочность, благодаря чему содержание в них растворенного кремнезема может быть достаточно высоким. Если теперь эти воды попадают в пределы зоны окисления сульфидного месторождения, то вполне вероятно ожидать, что при встрече их с кислотными и сульфатными растворами значительная часть кремнезема будет высаживаться. И при дальнейшем течении этого процесса зона окисления и особенно ее приповерхностная часть будет все более и более обогащаться кремнеземом.

В других случаях при богатстве например рудной массы силикатами и пиритом, сернокислотные растворы, разлагая силикаты, могут вызвать резкое обогащение зоны окисления кремнеземом за счет выноса не только оснований, но и алюминия.

Подобного рода явления скорее всего также могут происходить преимущественно в областях с сухим и жарким климатом, где повышенная кислотность растворов зоны окисления и относительно высокая температура особенно благоприятствуют разложению силикатов и алюмосиликатов до кремнезема.

Таким образом в областях с сухим и жарким климатом силификация выходов и зон окисления в силу обеих вышеуказанных причин может иметь самое широкое развитие.

И действительно в Мексике, Новой Мексике, Аризоне, Тексасе, Неваде и Колорадо выхода многих сульфидных месторождений резко силифицированы и в ряде случаев силификация эта является даже ценным поисковым признаком. Ценность же его обусловливается тем, что в условиях сухого климата при относительно высокой кислотности вод зоны окисления, все железо может быть выщелочено из выхода и исчезнет лимонит, наиболее характерный индикатор выходов сульфидных месторождений.

АЛЮМИНИЙ

Источником алюминия в зоне окисления по преимуществу являются алюмосиликаты рудной массы или боковых пород. Эти алюмосиликаты при действии на них сернокислотных или кислых сульфатных растворов разлагаются, выделяя прежде всего основания и затем алюминий и замещаясь в конечном итоге кремнеземом. При неполном же разложении, при уцелевшем еще каолиновом ядре,

---

[1] Об этой группе несколько более подробные сведения приводятся ниже при описании алюминия.

на месте алюмосиликатов возникают те или иные минералы типа каолинита.

Происходит в общем примерно то же самое, что наблюдается и при процессах общего выветривания. Разница в том только, что в рассматриваемых условиях процесс разложения проходит быстрее и кроме того значительная часть алюминия переходит в раствор в виде сульфата — $Al_2(SO_4)_3$.

После этого судьба алюминия во многом напоминает судьбу железа в тех же условиях.

Сульфат алюминия хорошо растворим в кислотных водах, в нейтральных же и особенно щелочных легко гидролизируется, давая в результате коллоидный раствор $Al(OH)_3$.

В связи с этим в начальные стадии развития зоны окисления, при повышенной кислотности вод может иметь место целая серия реакций между сульфатом алюминия и теми или иными растворами и минералами. В частности подобным путем могут образовываться некоторые трудно растворимые комплексные сульфаты типа например алунита, трудно растворимые фосфаты и арсениаты и т. п.

Кроме того многочисленная серия хорошо растворимых в кислотных водах простых и сложных сульфатов алюминия может возникать при испарении растворов соответственного состава.

В более же поздние стадии развития зоны окисления, по мере того, как кислотность вод все более и более падает, усиливается роль другой линии эволюции алюминиевых соединений. Сульфатные растворы легко гидролизируются, давая коллоидные растворы $Al(OH)_3$.

Золь $Al(OH)_3$, заряженный по преимуществу положительно, высаживается далее теми или иными электролитами и особенно вероятно часто отрицательно заряженным гелем кремнезема.

В первом случае может высадиться чистый или почти чистый гель $Al(OH)_3$, дающий впоследствии минералы типа гидраргиллита и диаспора.

Во втором случае получается комплексный гель глинозема и кремнезема, из которого в дальнейшем могут образоваться те или иные минералы типа каолинита.

И в том и в другом случае кроме того одновременно с $Al(OH)_3$ может высаживаться и $Fe(OH)_3$.

Нарисованная схема эволюции сульфата алюминия предполагает как будто бы широкое распространение в зонах окисления, находящихся в срединных и особенно в конечных стадиях развития, наряду с теми или иными алюмокремневыми соединениями и свободных гидроокислов алюминия.

В действительности же факты констатации последних в соответственных зонах окисления сравнительно редки.

Чем объясняется подобная скудость развития гидраргиллита, диаспора и т. п. не вполне ясно. Можно думать однако, что скудость эта в значительной мере обусловлена малой еще изученностью сложных глинистых каолиноподобных образований, столь частых в пределах зоны окисления. Вполне вероятно, что при более детальном их изучении случаи находок свободных гидроокислов алюминия будут гораздо более часты.

В общем же резюмируя все изложенное выше, можно дать такую грубую схему эволюции алюминиевых соединений.

Алюмосиликаты → простые и сложные сульфаты, фосфаты, арсениаты и т. п. → гидроокислы и алюмокремневые соединения.

И если добавить сюда, что, как уже упоминалось, при неполном разложении алюмосиликатов могут также возникать различные «остаточные» алюмокремневые соединения, то всем вышеуказанным вероятно и определятся главнейшие особенности поведения алюминия в условиях зоны окисления сульфидного месторождения.

Супергенная его минералогия здесь сравнительно изобильна и схематически может быть представлена в таком виде.

ГИДРООКИСЛЫ

До настоящего времени в зонах окисления с полной достоверностью констатирован только гидраргиллит — $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, встреченный в очень редких случаях и в ничтожных количествах.

Как указывалось уже, подобное скудное развитие гидроокислов алюминия возможно связано с малой еще изученностью «нерудной» минералогии зоны окисления.

Вообще же в этих условиях вполне вероятно ожидать и других гидроокислов алюминия (из групп моногидратов и тетрагидратов).

СУЛЬФАТЫ

Это самая обильная пожалуй группа среди минералов алюминия, развивающихся в зоне окисления.

Здесь встречено свыше двух десятков простых и сложных сульфатов, содержащих алюминий как главную или важную составную часть. Преобладающее большинство из них прекрасно растворимо в воде, в связи с чем сульфаты эти редко развиваются в сколько-нибудь значительных количествах. Исключение составляет сравнительно трудно растворимый алунит — $(K, Na)_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$[1], минерал, довольно часто встречающийся в зонах окисления и нередко в больших количествах.

ФОСФАТЫ И АРСЕНИАТЫ

В зонах окисления известно несколько фосфатов и арсениатов, содержащих алюминий как главную составную часть. Все они относятся к категории очень редких. Более часто встречаются лишь следующие два минерала:

Вавеллит . . . . . $3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 12H_2O$
Бирюза . . . . . $CuO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 9H_2O$

СИЛИКАТЫ

Самая важная группа минералов алюминия в зоне окисления, особенно широко представленная в тех случаях, когда рудная масса или боковые породы богаты алюмосиликатами.

[1] Известны и чисто натриевые разности, называемые натроалунитами.

Явления так называемой каолинизации боковых пород в связи с процессами окисления сульфидных руд имеют чрезвычайно широкое распространение. Можно думать даже, что в подавляющем большинстве случаев каолинизация, связанная с сульфидными месторождениями, обусловлена именно вышеуказанной причиной, так как случаи вполне достоверно доказанной гипогенной каолинизации чрезвычайно редки.

Детально минералогия алюмокремневых минералов зоны окисления не изучена, и обычно разнообразные глинистые и каолиноподобные аггрегации, встречающиеся здесь и представляющие сложные механические смеси, определяются как «каолины» или вообще идут под названием «глин».

С несомненностью однако установлено широкое развитие здесь многих минералов из группы соединений типа $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot lH_2O$. Особенно же часто констатируется присутствие каолинита — $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, галлуазита — $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ и аллофана — $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$.

Помимо чистых алюмокремневых соединений, весьма нередко в зонах окисления констатируются различные супергенного происхождения алюмосиликаты, содержащие цинк, медь, никкель и т. п., упоминавшиеся выше при описании соответственных элементов.

КАЛЬЦИЙ И МАГНИЙ

Оба эти элемента, столь обычные для нормальных грунтовых вод, не менее типичны и для вод зоны окисления, и анализы рудничных вод без исключения показывают высокие их содержания.

Сульфат кальция при нормальной температуре растворим в количестве 2 *г/л*, в кислотных же водах растворимость его гораздо выше.

Сульфат магния обладает прекрасной растворимостью и в чистой воде, и при нормальной температуре его растворимость определяется в 354,3 *г/л*.

И так как источников снабжения и кальцием и магнием исключительно много, то в связи с указанной выше растворимостью сульфатов нет ничего удивительного в высоких относительно содержаниях и кальция и магния в кислотных и сульфатных водах зоны окисления.

Далее следует отметить то обстоятельство, что большинство минералов кальция и магния, могущих образоваться в зоне окисления, как то разнообразные карбонаты, сульфаты, фосфаты, арсениаты и т. п., сравнительно легко растворимы даже в слабо-кислотных водах. Трудно ожидать поэтому сколько-нибудь значительного развития минералов кальция и магния в ранние стадии развития зоны окисления. Но даже и в более поздние стадии многие из супергенных минералов кальция и магния не являются сколько-нибудь устойчивыми, так как обладают вполне заметной растворимостью в нормальных грунтовых водах (бикарбонатных, нейтральных или слабо щелочных) и постепенно или выщелачиваются или замещаются карбонатами.

Все сказанное делает понятным, почему минералы кальция и маг-

ния супергенного происхождения, как правило, не имеют большого значения в составе окисленных руд.

И пожалуй лишь в условиях специфически карбонатной среды, например в месторождениях, залегающих в известняках или доломитах, зоны окисления в поздние стадии своего развития могут заключать большие количества карбонатов кальция и магния, вынесенных из боковых пород.

После этих кратких замечаний рассмотрим теперь столь же схематично супергенную минералогию кальция и магния в условиях зоны окисления.

ГАЛОИДЫ

В очень редких случаях в зонах окисления месторождений, заключающих гипогенный флюорит, последний встречается и как супергенное образование. Так в окисленных рудах Савинского № 5 месторождения (В. Забайкалье), в пустотах лимонитов нередко встречались крупные (до 6 *мм*) и мелкие кубические кристаллы супергенного флюорита бледнорозового цвета.

КАРБОНАТЫ

Супергенные кальцит и арагонит, как отмечалось уже, в отдельных случаях получают большое развитие в пределах зоны окисления. В незначительных же количествах они постоянно почти встречаются во всех зонах окисления, воды которых вовсе уже утратили кислотный характер. С этой точки зрения более или менее региональное развитие их в окисленном материале, как правило, указывает на очень поздние стадии развития зоны окисления.

Помимо кальцита и арагонита вполне несомненно образование во многих случаях и таких карбонатов, как магнезит, доломит, анкерит, но фактов значительного их развития в рассматриваемых условиях неизвестно.

СУЛЬФАТЫ

Наиболее важными в этой группе являются для кальция — гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и для магния — эпсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

Гипс исключительно част как минерал-примесь в окисленных рудах, но почти никогда не дает сколько-нибудь значительных скоплений.

В то же время, весьма частое изобилие карбонатов в боковых породах или рудной массе, нейтрализующих кислотность вод зоны окисления, обычное и широкое проявление здесь таких реакций, как:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + CO_2$$

$$CaCO_3 + RSO_4 = CaSO_4 + RCO_3,$$

казалось бы должны были обусловливать значительное развитие гипса в окисленных рудах. Очевидно все же, что растворимость $CaSO_4$, определяющаяся в 2 *г/л*, является в условиях циркуляции

вод в пределах зоны окисления вполне достаточной для вымывания гипса. И вероятно в форме $CaSO_4$ рассеиваются большие количества серы из окисляющегося сульфидного месторождения.

Что касается эпсомита, то прекрасная растворимость в воде вовсе уже ограничивает сколько-нибудь широкое его распространение в окисленном материале. Минерал этот встречается в ничтожных количествах и сравнительно редко в виде выцветов на стенках тех или иных пустот.

МОЛИБДАТЫ И ВОЛЬФРАМАТЫ

В очень редких случаях в зонах окисления соответственных месторождений развиваются повеллит и супергенный шеелит, описывавшиеся выше.

ФОСФАТЫ

Случаи образования супергенного апатита в зоне окисления хотя и крайне редки, но все же не неизвестны [1].

АРСЕНИАТЫ

При описании мышьяка выше приведена сравнительно обильная группа арсениатов кальция и магния. Все они принадлежат к категории минералов очень редких, никогда притом не встречающихся в большом количестве.

ВАНАДАТЫ

Известно несколько ванадатов кальция, связанных с зоной окисления своеобразнейшего патронитового месторождения Минас-Рагра (Перу). Другие ванадаты кальция не имеют прямой связи с сульфидными рудами.

СИЛИКАТЫ

Силикаты кальция и особенно магния, несомненно нередко образующиеся в рассматриваемых условиях, совершенно еще не изучались и потому здесь трудно привести сколько-нибудь конкретные данные.

КАЛИЙ И НАТРИЙ

Основные особенности геохимии щелочных металлов в рассматриваемых условиях до сих пор остаются еще не изученными. Между тем вряд ли можно сомневаться, что и натрий и калий оказывают большое влияние на общий ход процессов минералообразования зоны окисления.

В водах последней оба они, судя по анализам рудничных вод, присутствуют постоянно и в значительных количествах. Оба они, и это особенно важно, образуют целый ряд легко растворимых соединений с другими малоподвижными элементами, такими например, как

---

[1] Фосфаты урана и кальция и урана и магния здесь не приводим, так как они не имеют прямой связи с сульфидными рудами.

мышьяк, сурьма, вольфрам и т. п., и несомненно благоприятствуют миграции подобных малоподвижных элементов.

Вполне вероятно затем их серьезное участие в целом ряде важнейших реакций зоны окисления. Уже приводились выше при описании цинка некоторые данные, заставляющие предполагать значительную иногда роль щелочных металлов при замещении карбонатом цинка карбонатов щелочно-земельных металлов.

В то же время благодаря прекрасной растворимости подавляющего большинства соединений натрия и калия, могущих образоваться в условиях зоны окисления, прямое участие их в составе окисленного материала чрезвычайно невелико.

И в настоящее время в окисленных рудах мы знаем всего 15—20 минералов, по преимуществу очень редких, в состав которых натрий и калий входят как существенная составная часть.

Среди этих минералов наибольшее значение имеют: ярозит — $(K, Na)_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ и алунит — $(K, Na)_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$.

Все остальные, представленные несколькими сульфатами железа и щелочей, сульфатами меди и щелочей и несколькими арсениатами, относятся к категории минералов очень редких, встреченных в ничтожном количестве в одном-двух пунктах.

Часть третья

ОСОБЕННОСТИ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ В ИХ ПРИЛОЖЕНИИ К ОЦЕНКЕ, РАЗВЕДКЕ И ПОИСКАМ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В предыдущих главах работы изложен обширный материал, характеризующий как геохимию некоторых важных для нас элементов в условиях зоны окисления сульфидных месторождений, так и общие особенности развития последней.

Во всех случаях при этом изложение материала велось таким образом, чтобы резко подчеркнуть те особенности в геохимии отдельных элементов, которые могли бы быть использованы в практической работе проспектора и разведчика рудных месторождений.

В связи с этим в настоящей части работы, имеющей чисто прикладное назначение, вполне возможным будет ограничиться лишь некоторыми общими указаниями, преимущественно методического характера.

Мы рассмотрим здесь следующие вопросы.

Прежде всего вопрос о том, каким образом необходимо подходить к исследованию той или иной зоны окисления с целью получить оценку некоторых особенностей сульфидного месторождения в его более глубоких частях, не затронутых еще процессами окисления.

Далее схематически рассмотрим вопросы, связанные с оценкой самой зоны окисления, а именно вопросы о ее протяженности в глубину, о характере колебаний в содержаниях окисленных руд, их удельном весе и т. п.

И наконец в заключение остановимся на тех особенностях зон окисления, которые могут быть использованы при поисковых исследованиях.

При изложении всех этих трех разделов в основном рассматриваться будут те случаи, когда зона окисления достигла срединных или конечных стадий своего развития.

1. ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СУЛЬФИДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПО ХАРАКТЕРУ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ

Из всей группы вопросов, связанных с упомянутой оценкой, главное значение имеет вопрос об определении качественного и количественного минералогического состава сульфидных руд по характеру руд окисленных.

В некоторых случаях затем известное значение приобретает вопрос об определении формы месторождения и его мощности в неокисленных участках, по соответственным данным зоны окисления.

Другие вопросы, как например вопрос о маскировке характера изменения боковых пород при процессах окисления и т. п., особого значения не имеют.

В связи с этим мы рассмотрим здесь только первые два вопроса.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА СУЛЬФИДНЫХ РУД ПО ХАРАКТЕРУ РУД ОКИСЛЕННЫХ

При решении этого вопроса в первую очередь необходимо подвергнуть самому тщательному изучению минералогический состав окисленных руд.

Выяснив последний во всех деталях, в дальнейшем следует учесть как общие особенности геохимии в условиях зоны окисления тех или иных встреченных в рудах элементов, так равным образом и всю совокупность факторов, регулирующих ход окисления данного месторождения.

И лишь после этого возможно будет приступить к интерпретации собранных фактов для решения вопроса о том, что же представляет собою сульфидная руда исследуемого месторождения.

В подавляющем большинстве случаев, при относительном еще обилии в зоне окисления различных минералов, характерных для отдельных элементов сульфидных руд, восстановление состава последних, по крайней мере с чисто качественной стороны, не доставит никаких особых затруднений. Последние возникнут лишь тогда, когда мы встретимся со случаем резко выщелоченной зоны окисления, иначе говоря со случаем зоны окисления, достигшей крайних стадий своего развития.

В этом случае окисленный материал состоит почти исключительно из продуктов, не позволяющих сделать более или менее однозначную интерпретацию, таких, как окислы и гидроокислы железа и марганца, различные формы кремнезема, различные алюмокремневые соединения и т. п.

При таком характере окисленных руд нередко бывает трудно даже решить вопрос о том, сульфидные ли руды дали начало подобному окисленному материалу. Целый ряд силикатных пород, карбонатных и т. п. в процессах общего выветривания может доставить в конечном итоге продукты, почти вполне аналогичные вышеперечисленным.

Однако и в этих наиболее трудных для интерпретации случаях метод исследования остается в сущности тем же самым, что и в случаях более легких, а именно тщательнейшее изучение минералогии окисленных руд на базе общей геохимии зоны окисления. Большее внимание только придется уделить изучению таких вопросов, как текстуры лимонитов, характер изменения боковых пород и т. п. Надо помнить ведь, что случаи совершенного удаления всех характерных продуктов окисления сульфидов исключительно редки, и при тщательном исследовании например кажущихся вполне «безжизнен-

ными» лимонитов сульфидного происхождения в них всегда почти можно отыскать, пусть в ничтожных количествах, те или иные минералы, характерные для окисления сульфидов.

Имея в виду эту важность подробнейшего изучения минералогии окисленных руд, остановимся прежде всего на некоторых чисто технических вопросах, связанных с изучением минералогии зоны окисления. После же рассмотрения этих вопросов кратко разберем пути использования остаточных сульфидов, характерных (руководящих) минералов окисленных руд и текстур лимонитов, в целях определения состава исходных сульфидных руд. И в заключение рассмотрим, каким образом необходимо данные, полученные при изучении окисленных руд, корректировать данными по общей геохимии отдельных элементов в условиях зоны окисления.

О некоторых чисто технических вопросах, связанных с изучением минералогии окисленных руд

Здесь в первую очередь следует подчеркнуть то обстоятельство, что в приповерхностных частях зоны окисления, а именно в так называемом поверхностном слое (включая сюда и элювий) мы можем встретиться с материалом очень трудным для интерпретации. Очень часто это будет резко выщелоченный материал, почти освобожденный от тех характерных минералов, которые так помогают при восстановлении первоначального состава руд. Реже, при высоком стоянии грунтовых вод, явления капиллярного подъема могут обусловить здесь выборочную концентрацию отдельных соединений, не всегда типичных для рядовой массы окисленных руд. Кроме того здесь же широкое развитие могут получить чисто физические явления вымывания охристых продуктов и намывание постороннего материала, также весьма иногда затрудняющие достоверную интерпретацию. И наконец шансы найти в поверхностном слое остаточные сульфиды, как правило, гораздо более ограничены нежели в горизонтах зоны окисления, непосредственно подстилающих этот слой.

Разумеется во многих случаях поверхностный слой и не доставит всех тех затруднений, что перечислены выше, но возможность встретить подобные затруднения необходимо иметь в виду.

В связи с этим следует всегда при исследовании того или иного выхода стремиться получить материал из горизонтов, расположенных несколько глубже поверхностного слоя.

Далее необходимо, имея в виду крайнюю обычно неоднородность окисленных руд, подвергнуть исследованию по возможности бо̀льшие количества материала и по возможности из различных пунктов выхода. Очень часто ничтожная деталь состава окисленных руд бросает яркий свет на основные особенности состава руд сульфидных.

В практике автора было несколько случаев, когда в выходе, казавшемся сложенным лишь кварцем и лимонитом, после длительной работы молотком и лупой, обнаруживался целый ряд минералов, позволявших совершенно иначе интерпретировать выход.

Следует помнить еще, что в случаях резкого выщелачивания

шансы найти те или иные характерные минералы особенно велики при исследовании разнообразных пустот в окисленном материале. Очень часто именно здесь можно еще отыскать например тонкие корки кристалликов каламина, гетеролита, бэдантита, малахита и т. п. Кроме того минералы, отложенные на стенках пустот, обычно более или менее хорошо индивидуализированы и часто не плохо окристаллизованы, что позволяет сравнительно просто их диагностировать.

Сама форма пустот также нередко доставляет ценные данные для последующей интерпретации. Особенно же в этом отношении важны пустоты выщелачивания в стойком жильном материале, таком например, как кварц, барит. Весьма часто форма подобных пустот столь же убедительно говорит о нахождении здесь того или иного сульфида, как если бы последний непосредственно еще сохранился. К такого рода пустотам относятся например характерные пустоты после выщелоченных кристаллов пирита, антимонита, висмутина, молибденита, арсенопирита. При изучении этих пустот следует тщательно при помощи лупы осмотреть их стенки, так как нередко в сомнительных случаях ничтожные количества тех или иных характерных продуктов окисления, сохранившихся еще на стенках, позволят однозначно решить вопрос об исходном сульфиде.

Вряд ли надо затем указывать, какое внимание следует уделить изучению разнообразных охристых продуктов, близко напоминающих охристые аггрегации лимонита и нередко оказывающихся ярозитом, плюмбоярозитом, бэдантитом и т. п. минералами.

Диагностирование всех этих разнообразных «охр» требует иногда значительных усилий, но в то же время они столь часто доставляют ценнейший материал для интерпретации окисленных руд, что следует приложить все старания для их изучения. Подобные «охры» во многих случаях сравнительно легко выделяются в общей массе специфически лимонитовых и т. п. «охр», благодаря тем или иным оттенкам основной окраски.

Вообще здесь следует резко подчеркнуть крайнюю необходимость во всех почти случаях самого тщательнейшего внимания к разнообразным продуктам зоны окисления, внешне напоминающим лимонит. Выше уже неоднократно отмечалось, как часто в пределах зоны окисления развиваются аггрегации тех или иных минералов, тесно смешанных с лимонитом и потому трудно от него отличимых.

Окисляющиеся монгеймитовые руды, смесь церуссита с лимонитом, лимонитизированные скородиты, кирпичные и смоляные руды и т. п., все они при беглом осмотре могут быть пропущены, будучи приняты за чисто лимонитовый материал. И действительно практика поисков и разведок сульфидных месторождений пестрит разнообразными ошибками, связанными с невнимательным отношением к лимонитам зоны окисления.

Не должны быть затем оставлены без внимания и различные глины, каолины, псиломеланы, вады и т. п. тонко дисперсные аггрегации, столь обильные обычно в резко окисленных рудах. Именно в таком материале весьма нередко можно встретить те или иные

важные для нас элементы, давно уже выщелоченные из основной массы материала, слагающего зону окисления.

В частности специальный интерес всегда вызывают скопления окислов и гидроокислов марганца в виду резко проявленной способности гелей этих соединений к адсорбции целого ряда катионов. Предполагаемый же нами избирательный характер адсорбции гелей гидроокислов марганца еще более повышает к ним интерес.

Помимо указанных особенностей в методе подхода к изучению минералогии окисленных руд, можно было бы привести еще целую серию других, но все они настолько общеизвестны, что нет нужды на них останавливаться. Отметим лишь в заключение следующее.

Обычный характер окисленного материала, его рыхлость, нередко крайняя дисперсность, наличие сложных и тонких смесей, обилие друзовых текстур и т. п., все это при изучении минералогического состава окисленных руд требует комплексного применения различных приемов минералогических исследований. И особенно ценными в этом комплексе оказываются иммерсионный и рентгеноскопический методы исследований.

Использование остаточных сульфидов для определения состава исходных сульфидных руд

Само собою понятно, что остаточные сульфиды являются наиболее верным и наиболее простым средством к познанию состава сульфидных руд. Поэтому не следует жалеть усилий, чтобы добыть по возможности больше соответственного материала. Но при интерпретации его необходимо совершенно четко представлять себе сравнительные скорости изменения различных сульфидов, при одних и тех же условиях. Находка например изобильных пирита и галенита в окисленных рудах никаким еще образом не может говорить о том, что в состав сульфидных руд входят только пирит и галенит. Первый в силу вообще бо̀льшей стойкости в отношении окисления («неразлагаемый электрод» Локка) и второй в силу защитного действия продуктов окисления (англезита и церуссита) могут в относительно значительных количествах сохраниться и тогда, когда все другие, более легко окисляемые сульфиды, будут уже уничтожены.

В особенности же относится это к столь обычным минералам сульфидных руд, как пирротин и сфалерит, окисление которых в большинстве случаев проходит более или менее полно, задолго до окончательного окисления пирита и галенита.

Таким образом оценивая с точки зрения реконструкции факт нахождения тех или иных остаточных сульфидов, следует всегда иметь в виду изложенные в первой и второй частях настоящей работы соображения об относительной устойчивости различных сульфидов в различных условиях.

Кроме того, как это само собою понятно, нельзя остаточные сульфиды интерпретировать изолированно от всех других особенностей окисленных руд и прежде всего изолированно от несульфидных минералов последних.

Важно отметить затем, что при находке медных сульфидов, таких, как халькозин или ковеллин, а также серебряных сульфидов, следует иметь в виду, что минералы эти могут быть и гипогенными и супергенными. Причем в последнем случае они могут быть продуктами вторичного сульфидного обогащения или непосредственно образовываться в участках зоны окисления. Поэтому их интерпретация должна производиться особенно осторожно и при строгом учете всех других особенностей зоны окисления.

Нелишним наконец будет упомянуть и о нередкой встрече в зоне окисления свинцово-цинковых месторождений отдельных скоплений более или менее чистого галенита, одетых в рубашку из англезита или церуссита (так называемые «почки галенита»). Подобные скопления не должны рассматриваться как надежные индикаторы широкого развития сплошного галенита в сульфидных рудах. Очень часто даже при незначительном содержании галенита в рудах, но при специфическом его распределении в виде отдельных мономинеральных участков, зона окисления может содержать обильные галенитовые «почки». Образование последних легко представить себе, если вспомнить, что чисто галенитовые участки, покрываясь защитной коркой вторичных продуктов, тем самым выводятся из сферы действия окисляющих вод и могут сохраняться в таком виде достаточно долго.

Можно было бы привести здесь еще целую серию иллюстрации того, как осторожно следует подходить к интерпретации остаточных сульфидов, но уже и из приведенных примеров видно, что необходимо трактовать эти находки в широком плане развития данной зоны окисления и в полной связи со всеми другими ее особенностями.

В заключение же подчеркнем еще одну крайне большую ценность остаточных сульфидов в вопросах реконструкции сульфидных руд. Изучая остаточные сульфиды, очень часто можно подметить все переходы от сульфидов через разнообразные промежуточные продукты к почти чистым лимонитам и таким образом получить надежные критерии для анализа источников происхождения тех или иных лимонитов.

Использование характерных минералов зоны окисления для определения состава исходных руд

За немногими исключениями любой минерал, найденный в пределах зоны окисления, в той или иной мере отображает особенности состава сульфидных руд. И с этой точки зрения почти все минералы окисленных руд должны рассматриваться как характерные минералы, ценные в вопросах определения исходных сульфидных руд.

Особенно же это относится к минералам таких элементов, которые в гипогенных рудах встречаются лишь, входя в состав единичных минералов.

В качестве иллюстрации могут служить например минералы окисленных руд цинка. Для них в подавляющем большинстве случаев главным исходным продуктом служит сфалерит. И следовательно, обнаружив те или иные количества цинковых минералов в зоне окис-

ления, мы вправе рассчитывать встретить в сульфидных рудах сфалерит.

Более сложен вопрос в отношении минералов тех элементов, которые в гипогенных рудах могут входить в состав нескольких минералов, достаточно часто встречающихся.

Так малахит может равным образом явиться продуктом окисления любого широко распространенного медного сульфида, и факт его находки говорит лишь о присутствии меди в сульфидных рудах.

В еще большей мере относится это к лимониту, могущему возникнуть в результате окисления разнообразнейших гипогенных минералов и притом не только сульфидных.

В подобных случаях особенное значение получают минералы окисленных руд и их ассоциации, имеющие более или менее определенный источник происхождения.

Здесь нет надобности перечислять все эти минералы, так как в предыдущих главах можно найти все соответственные сведения. Ограничимся поэтому лишь некоторыми примерами.

Аннабергит и эритрин почти без исключений говорят о присутствии в сульфидных рудах арсенидов никкеля и кобальта.

Биндгеймит столь же определенно указывает сульфоантимониты свинца, реже образуясь при совместном окислении галенита и антимонита (или каких-либо сульфоантимонитов меди и т. п.).

Скородит за ничтожными исключениями свидетельствует о наличии арсенопирита.

Широкое развитие в окисленных рудах куприта, а равным образом мелаконита или основных сульфатов меди, говорит об окислении богатых медью сульфидов, таких, как халькозин, борнит и т. п.

Совместное развитие стибиоконита или сервантита с окисленными минералами меди неизменно указывает на присутствие в рудах сульфоантимонитов меди и прежде всего тетраэдрита.

Миметезит или бэдантит указывают на галенит и арсенопирит.

Адамин — на сфалерит и арсенопирит, одновременно подчеркивая скудость исходных руд свинцовыми минералами.

Марказит явно супергенного происхождения, как правило, указывает на пирротин.

Ярозит — на железосодержащие сульфиды, такие, как пирит, марказит, пирротин и т. п.

Использование текстур и других особенностей лимонитов зоны окисления для определения состава исходных сульфидных руд

На этом вопросе мы уже неоднократно останавливались выше, рассматривая в соответственных местах типы лимонитов различного происхождения.

Не вдаваясь поэтому в подробности, ограничимся и здесь лишь следующими замечаниями общего характера.

К использованию лимонитов в целях реконструкции состава сульфидных руд необходимо прибегать во всех случаях более или менее далеко зашедшего окисления. И не говоря уже о случаях резко выщелоченных зон окисления, когда лимониты являются

иногда чуть ли не единственным средством для решения указанной цели, даже в случаях зон окисления, богатых еще характерными легко интерпретируемыми минералами, изучение лимонитов может доставить много ценных данных.

Особенно же важно оно в последнем случае для выяснения количественных соотношений отдельных минералов в исходных рудах.

В то же время необходимо совершенно ясно представлять себе, что использование лимонитов в наших целях должно совершаться с крайне большой осторожностью и главное в тесной связи со всеми другими данными, служащими для решения тех же целей реконструкции.

Надо помнить, что характер лимонитов и в частности их текстуры зависят от многих факторов, и что один и тот же исходный материал может доставить в различных условиях и различные по своим особенностям лимониты.

В этой связи особенно важно подчеркнуть необходимость предварительного изучения таких случаев, в которых происхождение лимонитов не вызывает значительных сомнений[1]. И уже только после подобного практического изучения особенностей различных лимонитов данного района, можно с большей уверенностью интерпретировать лимониты в других более трудных случаях, встреченных в том же районе.

Кроме того при изучении лимонитов всегда следует обращать серьезнейшее внимание на различные детали минералогического состава лимонитовых аггрегаций. Уже отмечалось, что крайне редки случаи полного освобождения зоны окисления сульфидного месторождения от всех сколько-нибудь характерных минералов. И почти всегда при тщательном изучении, в тех или иных пунктах зоны окисления можно еще обнаружить минералы, оказывающие серьезную помощь в интерпретации.

Использование общих особенностей геохимии отдельных элементов в условиях зоны окисления и особенностей развития последней, для определения состава исходных сульфидных руд

В результате тщательного изучения минералогии зоны окисления получается ряд данных, позволяющих в большинстве случаев более или менее определенно сказать, какие минералы входят в состав исходных сульфидных руд.

Кроме того, зная примерный количественный минералогический состав окисленных руд, можно грубо наметить и количественные соотношения главнейших минералов руд сульфидных.

Последняя задача в случае далеко зашедшего окисления представляет значительные трудности и обычно решается лишь в самом грубом приближении. И только в отдельных случаях возможны более или менее точные оценки, иллюстрацией которых является выше разобранный случай зоны окисления месторождений медных порфировых руд.

[1] Как например случаи месторождений со вскрытой уже зоной сульфидных руд или случаи зон окисления, богатых остаточными сульфидами.

При решении подобной задачи — определение количественного минералогического состава сульфидных руд, и в известной мере при решении вопроса о качественном составе последних, громадную помощь оказывает знание особенностей геохимии в условиях зоны окисления отдельных элементов, присутствующих в рудах.

Положение это само собою очевидно и вряд ли нуждается в подробных разъяснениях. Приведем однако несколько простейших примеров, показывающих необходимость строжайшего корректирования данных изучения состава окисленных руд, особенностями геохимии зоны окисления.

Ничтожное развитие например цинковых минералов в изучаемых окисленных рудах не является еще доказательством столь же ничтожного развития сфалерита в рудах гипогенных. Цинк в некоторых условиях чрезвычайно легко подвижен и может быть вовсе даже выщелочен из зоны окисления. Естественно поэтому, что при решении вопроса о количестве сфалерита необходимо учесть целый ряд обстоятельств и в том числе — характер боковых пород и жильной массы, предполагаемое количество пирита в рудах, характер той стадии развития, в которой находится данная зона окисления и т. п. особенности, подробно изложенные выше при описании цинка.

Противоположным примером является свинец, столь мало подвижный в условиях зоны окисления, что нередко руды последней даже обогащаются свинцом за счет выноса других более подвижных элементов и прежде всего за счет выноса цинка, обычнейшего спутника свинца в гипогенных рудах.

Сложный случай затем представят зоны окисления медных месторождений, где в связи с явлениями вторичного сульфидного обогащения мы можем встретиться с самыми разнообразными соотношениями в содержаниях меди в рудах окисленных и сульфидных.

И наконец весьма своеобразный случай иллюстрируют такие зоны окисления свинцовых и свинцово-цинковых месторождений, в которых мы встречаем обильные молибдаты и ванадаты. В этом случае, как известно, не приходится предполагать сколько-нибудь значительного развития молибденовых и ванадиевых минералов в гипогенных рудах.

Все эти и другие примеры показывают, насколько необходимо при реконструкции состава сульфидных руд корректировать особенностями геохимии отдельных элементов результаты, полученные при изучении минералогии окисленных руд.

Само собою разумеется при этом, что геохимию того или иного элемента мы должны рассматривать в конкретных условиях данной зоны окисления. Элемент, подвижный в одних условиях, становится малоподвижным в других, и следовательно факторы, регулирующие ход развития данной зоны окисления, равным образом должны быть тщательнейше рассмотрены.

ОЦЕНКА МОЩНОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ В НЕОКИСЛЕННЫХ УЧАСТКАХ ПО МОЩНОСТИ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

В целом ряде случаев, в результате окисления и выщелачивания мощность месторождения претерпевает в зоне окисления зна-

чительные изменения. И в зависимости от местных условий мы можем встретиться как со случаями увеличения мощности, так и со случаями уменьшения ее.

Увеличение мощности наиболее часто следует ожидать, когда руды залегают среди пород, относительно легко замещаемых супергенными рудными минералами и относительно легко растворимых в сульфатных и сернокислотных водах. Классическим примером подобных пород являются специфически карбонатные породы, такие, как известняки, доломиты, мергеля. В меньшей мере аналогичные явления могут иметь место в случае залегания месторождения среди тех или иных силикатных пород и т. п.

При залегании месторождения в породах карбонатных происходит, как говорят, «размазывание» рудного материала (и прежде всего лимонита) в бока, причем может измениться не только мощность, но даже отчасти и форма рудного тела.

Так например в Почекуевском месторождении (В. Забайкалье) сближенные параллельные тонкие жилы, богатые пиритом и сфалеритом и залегающие преимущественно в известняках, в зоне окисления нередко сливаются одна с другой, давая в результате и иную картину жильной свиты и иную мощность отдельных жил.

Значительные изменения затем и в отношении морфологии и в отношении мощности происходят в связи с карстовыми процессами, столь широко проявленными обычно в карбонатных породах, а в нашем случае, как правило, резко усиленными в результате окисления сульфидного материала.

Интенсивное развитие карстовых процессов может повести за собой местные обрушения рудного тела и боковых пород, намывание охристого рудного материала в те или иные полости и т. п. явления, иногда чрезвычайно искажающие первоначальные мощность и форму рудного тела. Весьма вероятно например, что в случае Турланского месторождения (Средняя Азия) именно подобными явлениями обусловлены многие особенности морфологии рудных тел. Аналогичное наблюдалось неоднократно и в целом ряде других месторождений, залегающих в карбонатных породах. В частности во многих свинцово-цинковых месторождениях Восточного Забайкалья в зоне окисления нередко отмечались разнообразные «провалы», большие полости неправильной формы, в нижних частях заполненные рудным материалом.

При всех этих осложнениях, вызываемых карстовыми явлениями, мощность месторождения может претерпевать различные изменения, в одних пунктах уменьшаясь до полного выклинивания, в других наоборот чрезмерно увеличиваясь. С указанной поправкой на карстовые процессы все же можно сказать, что, как правило, в случае залегания месторождения среди карбонатных пород, чаще мы встретимся с преувеличенной мощностью, чем с преуменьшенной. И обычно в таких случаях необходимо чрезвычайно тщательно исследовать краевые части рудного тела, чтобы составить более или менее правильное суждение о первоначальной мощности руд.

Все вышеизложенное об изменении формы и мощности рудных тел, залегающих в карбонатных породах, разумеется предполагает

такой состав гипогенных руд, который допускает значительные перемещения рудного материала в пределах зоны окисления. В случае же например специфически кварцевого рудного тела, бедного сульфидами или какими-либо другими, легко разлагаемыми минералами, вряд ли можно ожидать значительных изменений в отношении формы и мощности.

Рассмотрим теперь месторождения, залегающие в трудно растворимых и мало активных или даже вовсе инертных породах, таких например, как кварциты, роговики, кремнистые сланцы и т. п.

В подобном случае при рудах, допускающих выщелачивание, в противоположность месторождениям, залегающим в карбонатных породах, нередко можно встретиться с преуменьшением мощности руд в пределах зоны окисления. Действительно легко представить себе, что висячий бок, слабо поддерживаемый пористым и рыхлым окисленным материалом, сделает осадку на лежачий бок, вызвав резкое сокращение мощности.

Иллюстрацией подобного случая является например значительное уменьшение мощности уральских колчеданных залежей в резко выщелоченных участках, сложенных так называемыми баритовыми песками (см. рис. 8 на стр. 66). В некоторых же условиях может произойти даже полное почти сокращение мощности, что особенно вероятно при пологом падении рудного тела и легко выщелачиваемом рудном материале.

Так в одном из наиболее крупных цинково-медных месторождений Канады, а именно в Шеррит Гордон (Манитоба) мощная (до 2 *м*) жила, сложенная преимущественно пирротином, залегающая в гнейсах и падающая под углом в 30° и меньше, в отдельных участках выхода вовсе теряет свою мощность и с трудом обнаруживается в поверхностных выработках. И это резкое сокращение мощности, судя по описанию Брёса (*143*), обусловлено ничем иным, как резким выщелачиванием и осадкой висячего бока.

Таким образом во всех случаях далеко зашедшего окисления необходимо с достаточной осторожностью подходить к оценке мощности сульфидных руд. Очень часто приходится вводить значительные поправки в соответственные цифры, полученные в пределах зоны окисления. Особенно же осторожным надо быть при исследовании месторождений, залегающих в карбонатных породах.

В заключение рассмотрим еще один вопрос, имеющий некоторое отношение к только что рассмотренному, а именно вопрос о грубой оценке мощности месторождения в том случае, когда выход его представлен по преимуществу элювием. В подобных условиях легко сделать серьезные ошибки, обусловленные различной степенью сопротивляемости рудного материала и боковых пород в отношении химического и физического выветривания. В одних случаях например при большей стойкости рудного материала элювий участка, заключающего месторождение, может быть резко обогащен рудными кусками. В других при меньшей стойкости руд по сравнению с боковыми породами будет наблюдаться обратное явление.

Для иллюстрации приведем здесь два примера ошибок, вызванных недоучетом вышеуказанного различия.

В Богдаринском сурьмяном месторождении (В. Забайкалье) элювий и делювий сопки, заключавшей антимонитово-кварцевые жилы среди мезозойских аркозовых песчаников, был настолько обогащен рудным материалом, что при первом осмотре создалось впечатление об обильной серии мощных рудных тел. Произведенные же впоследствии разведочные работы вскрыли лишь сравнительно редкие и маломощные антимонитово-кварцевые жилы, хотя детально исследована была вся площадь развития рудного элювия. В данном случае не подлежит сомнению, что обогащение элювия произошло за счет большей легкости физического выветривания почти рыхлых аркозовых песчаников по сравнению с плотным и крайне устойчивым антимонитово-кварцевым рудным материалом.

Вполне аналогичная ошибка произошла и при предварительной оценке масштаба Восходского медного месторождения в том же Восточном Забайкалье. Здесь среди гранитов, на большом участке водораздельного плато элювий почти целиком состоял из рудных кусков, представленных плотной кварцево-турмалиновой породой с убогой вкрапленностью полуокисленных сульфидов.

Масштаб развития рудного элювия был настолько значителен, что первоначально не возникло никаких сомнений и в значительности самих рудных тел. Детальные же разведочные работы обнаружили всего несколько некрупных линзообразных жил, весьма мало интересных в промышленном отношении. Вполне очевидно, что и в этом случае обогащение элювия произошло в результате постепенного удаления гранита, легко выветривающегося в дресву, песок и т. п.

2. К ВОПРОСУ ОБ ОЦЕНКЕ ЗАПАСОВ ОКИСЛЕННЫХ РУД

При разведке зоны окисления всегда необходимо помнить, что эта часть месторождения требует к себе несколько иного подхода, нежели более глубокие участки, заключающие неокисленные руды.

И это различие в подходе сказывается особенно сильно в вопросах, связанных с определением среднего содержания и удельного веса руд. В меньшей мере проявляется оно при определении формы и размеров месторождения в его окисленных и неокисленных участках.

Подробный разбор всех этих различий не лежит в плане настоящей работы, и потому мы ограничимся здесь лишь некоторыми замечаниями, попутно коснувшись и вопроса об определении протяженности окисленных руд в глубину.

Об определении формы и размеров рудного тела в пределах зоны окисления

Изменения формы рудного тела и его мощности в пределах зоны окисления выше уже разбирались, и мы отметим здесь только тот факт, что, как правило, в результате процессов окисления возникает целый ряд усложнений первоначальной формы. В связи с этим во многих случаях приходится гораздо более детально разведывать резко окисленные участки, чтобы получить более или менее достоверные данные.

Об определении глубины протяженности окисленных руд

Этот вопрос весьма часто является чрезвычайно актуальным, так как ценность сульфидных и окисленных руд может очень резко отличаться.

И известны вообще говоря все случаи, от таких, где окисленные части месторождения вовсе не имеют никакой ценности, до случаев, в которых единственно промышленной частью месторождения является его зона окисления.

Совершенно естественно поэтому, что одним из первых вопросов, возникающих у исследователя окисленного месторождения, является вопрос о глубине зоны окисления. При его решении, и это надо категорически подчеркнуть, во внимание должны быть приняты все региональные и местные факторы, регулирующие интенсивность окисления и глубину его проникновения, подробно разобранные в первой части работы.

Следует помнить, что уровень грунтовых вод во многих случаях не определяет границы зоны окисления. Очень часто окисленные руды далеко не достигают этого предела, реже спускаются и глубже уровня грунтовых вод.

Об определении средних содержаний в окисленных рудах

Особенности развития зоны окисления в большинстве случаев обусловливают весьма значительные различия в содержаниях руд различных участков. И по простиранию, и по мощности, и в особенности по падению здесь могут наблюдаться такие быстрые и резкие смены различных сортов, что необходимо самое тщательное опробование, чтобы верно подойти к оценке средних содержаний отдельных блоков.

При разработке плана подобного опробования особенно важно выделить различные основные типы окисленных руд в данном месторождении и попытаться затем выяснить, нет ли каких-либо закономерностей в их пространственном распределении. Весьма нередко такие закономерности, пусть грубо проявленные, отмечаются в пределах зоны окисления и они естественно крайне облегчают опробование.

Об определении удельного веса окисленных руд

Вопрос этот является одним из наиболее важных при определении запасов окисленных руд, и очень часто именно с ним связаны крупные ошибки в оценке той или иной зоны окисления. Как правило, запасы окисленных руд при этом преувеличиваются вследствие принятия в подсчетах преувеличенного удельного веса. Преувеличение же последнего происходит из-за того, что далеко не в полной мере учитывается обычная, крайне высокая пористость окисленных руд, определяемая чаще всего несколькими десятками процентов и доходящая даже до 50% и более. Некоторое значение затем имеет и игнорирование высокой нередко влажности окисленных руд, достигающей часто цифры в 10% и выше.

А какие ошибки влечет иногда за собой не вполне тщательный учет упомянутых особенностей, показывает пример Турланского месторождения (Средняя Азия). Здесь после многолетних разведочных работ и при начавшейся уже эксплоатации, только в 1934 году обнаружено было исследованиями В. Г. Соловьева (*144*) почти полуторное преувеличение удельного веса окисленных свинцовых руд.

Аналогичные ошибки отмечаются и в целом ряде других случаев, и нельзя не согласиться с Прескоттом (*145*), что обычное преувеличение запасов окисленных руд главным образом связано с неверным определением удельного веса.

Каким же образом необходимо производить определение удельного веса, чтобы избегнуть подобных ошибок?

Совершенно очевидно, что пикнометрический метод, а равным образом метод вычисления удельного веса, исходя из минералогического состава, совершенно непригодны в своем чистом виде, так как ни тот ни другой не учитывают пористость. И при больших значениях последней мы можем, пользуясь указанными методами, получить громадные преувеличения. Так например для главных разностей окисленных руд Турланского месторождения, по В. Г. Соловьеву (*144*), пористость определяется цифрами порядка 40—45%, для руд Санта Евлалия Прескотт (*145*) дает в среднем коэфициент пористости в 44%. И очевидно, что определение удельного веса пикнометрическим или минералогическим методом даст при подобной пористости почти двукратное преувеличение против удельного веса «в целике». Действительно в Санта Евлалия при теоретическом удельном весе в 4,1 удельный вес «в целике» оказался равным всего 2,3 [1].

Метод определения удельного веса путем употребления лакированных образцов также не дает вполне надежных результатов по ряду причин. Прежде всего, как справедливо указывает В. Г. Соловьев (*144*), этим методом нельзя определять удельные веса всех разностей окисленных руд, в частности столь обычных в зоне окисления рыхлых охристых руд.

Далее им же отмечается, что в высоко пористых рудах трудно избежать затекания клея, парафина и т. п. в пустоты, в связи с чем определения дают преувеличенные цифры удельного веса.

И в сущности единственным методом, дающим вполне удовлетворительные результаты, является метод непосредственного определения в целике [2], при котором вырабатывается то или иное количество руды и тщательно замеряется затем выработанное пространство. В дальнейшем определенный путем простого деления удельный вес корректируется на влажность и в результате получается цифра, достаточно близкая к действительному удельному весу сухой руды в целике, то есть именно та цифра, которая и должна входить в формулу подсчета запасов.

Большая однако мешкотность этого метода и необходимость производства многочисленных определений удельного веса, необходимость, вызываемая крайней обычно неоднородностью зоны окисления,

[1] В Турланском же месторождении В. Г. Соловьевым были обнаружены даже такие разности руд, удельный вес которых в целике был меньше единицы.

[2] Или так называемый метод валовых проб.

все это препятствует применению метода непосредственного определения удельного веса в целике (метода валовых проб) в таком объеме, чтобы охватить все наблюдающиеся в данной зоне окисления колебания удельных весов.

Поэтому в большинстве случаев приходится ограничиваться значительно сокращенным количеством соответственных определений, по возможности охватывающих наиболее типичные разности исследуемых окисленных руд. Зная затем, хотя бы в грубой схеме, количественное развитие подобных разностей, можно вычислить и приближенную цифру среднего удельного веса отдельных блоков, серии их и т. п. Во всяком случае, даже совершенно ограниченное количество определений удельного веса методом валовых проб даст ясное представление о порядке величин удельного веса исследуемых окисленных руд и предохранит от тех грубейших ошибок, которые столь часты в подобных случаях.

В. Г. Соловьев в своей прекрасной работе (*144*) об удельных весах Турланских руд предлагает затем следующий паллиативный метод, дающий неплохие результаты в случае руд, обладающих высокой влажностью. Удельный вес сначала определяется пикнометрическим методом или исходя из минералогического состава. В дальнейшем, зная влажность и предположив, что все поры в руде заполнены водой, легко вычислить по простейшим формулам удельный вес сухой руды, обладающей пористостью, соответствующей данной влажности. Конечно полученные цифры будут выше действительных и тем выше, чем менее заполнены поры водой, но все же мы во многих случаях получим довольно близкие приближения к истинным цифрам. Так соответственные определения для относительно высоко влажных Турланских руд [1] дали цифры весьма близкие к цифрам удельных весов полученным методом валовых проб.

Заканчивая на этом схематический обзор методов определения удельных весов, подчеркнем в заключение еще раз весьма часто забываемую необходимость учета влажности окисленных руд.

3. ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ ПРИ ПОИСКОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Мы не будем здесь останавливаться на общеизвестных поисковых признаках выходов сульфидных месторождений, излагаемых в курсах разведочного дела, и рассмотрим только некоторые специальные вопросы, не получившие еще надлежащего освещения.

О некоторых геофизических методах, использующих особенности зоны окисления

Резко и глубоко окисленное сульфидное месторождение в большинстве случаев не может быть обнаружено обычными методами

[1] Влажность их обычно порядка 10—15 весовых процентов.

электроразведки. Кроме того даже и при наличии слабо выраженной зоны окисления, показания электроразведки очень часто оказываются неправильными.

В связи со всем этим понятен интерес к таким методам геофизического исследования, которые, используя особенности зоны окисления, позволяют обнаружить и резко окисленные сульфидные месторождения и вносят дополнительные коррективы к результатам, полученным при применении других обычных методов.

Среди этих новых приемов геофизического исследования следует указать возможность применения точных магнитометрических съемок, особенно пригодных в тех случаях, когда зона окисления богата окислами и гидроокислами железа.

Первый опыт в этом направлении, сделанный по предложению автора в Восточном Забайкальи, где свинцово-цинковые месторождения прикрыты обычно прекрасно выраженной железной шляпой, не дал сколько-нибудь определенных результатов. Неудача эта однако не опорачивает еще полностью метод, так как в Восточно-Забайкальском случае работы фактически до конца доведены не были и к тому же производились в небольшом объеме и с недостаточной детальностью.

Теоретически же есть все основания рассчитывать открыть таким путем типичную железную шляпу, залегающую например среди пород более или менее однородных в отношении магнитной проницаемости.

Другой метод поисков сульфидных месторождений, использующий особенности зоны окисления, так называемый ионный метод, предложенный и разрабатываемый Н. И. Сафроновым, А. П. Соловым и Н. Г. Сергеевым, сводится к следующему.

Солевой режим вод, омывающих зону окисления, резко отличен от соответственного для обыкновенных грунтовых вод, в связи с чем при незначительной мощности наносов можно обнаружить присутствие окисляющегося сульфидного месторождения, определяя электрохимическим путем наличие в почвенных водах тех или иных ионов, характерных для зоны окисления.

В частности особенно удобным во всех отношениях явится очевидно ион SO_4''

В настоящее время разработка этого метода только еще началась, но уже получены интересные данные, позволяющие предполагать практическую его приложимость.

Третий метод, предлагаемый Н. И. Сафроновым и совершенно еще не разработанный, базируется на экзотермическом характере большинства реакций зоны окисления.

В связи с этой особенностью вполне естественно ожидать в начальные стадии развития зоны окисления значительного повышения температуры по сравнению с боковыми породами.

И очевидно, что производя тем или иным путем соответственные термические исследования, можно в ряде случаев обнаружить окисляющиеся сульфидные рудные тела.

Об использовании явлений осадки над окисляющимися сульфидными рудными телами

Значительное обычно сокращение рудной массы в результате процессов окисления весьма нередко вызывает осадку боковых пород. В свою очередь это сказывается или на рельефе, обусловливая отдельные местные понижения, или выражается в развитии характерной местной трещиноватости.

Так например в не раз упоминавшемся уже случае Уральских колчеданных месторождений, породы висячего бока очень часто несут обильную трещиноватость, вызванную осадкой на резко выщелоченные участки зоны окисления (на так называемые баритовые пески).

В случае же карбонатных боковых пород указанные явления осадки могут получить еще более значительное развитие в связи с резким усилением карстовых процессов, в непосредственном соседстве с окисляющимся сульфидным рудным телом.

До сих пор в поисковой и разведочной практике на эти явления обращено еще очень мало внимания, хотя несомненно они могут оказаться иногда весьма ценными поисковыми признаками.

И например в единственном в сущности районе, в котором явления осадки, обусловленной окислением, изучались более или менее подробно, именно в Бисби (Аризона), получены были прекрасные результаты в целом ряде случаев.

По свидетельству Уиссера (*146*) здесь удавалось открывать, используя явления осадки, даже такие рудные тела, которые залегали на глубинах свыше 200 *м*.

В связи со всем этим небезынтересным будет привести некоторые данные из практики Бисби.

В этом районе рудные тела, имеющие в основном плитообразную форму, залегают согласно в горизонтальных или слабо изогнутых известняках. Состоят руды из пирита, халькопирита и борнита и чаще являются почти сплошными сульфидными, в связи с чем сокращение объема в зоне окисления оказывается особенно значительным.

В простейшем случае при окислении рудного тела, близко находящегося от поверхности, происходит непосредственное опускание блока пород, находящегося над рудой, и это сказывается в образовании понижения той или иной формы.

В случае более глубоко залегающих рудных тел осадка отражается на поверхности в виде трещиноватости, узко локализованной в пределах участка той или иной величины и формы, дающего как бы проекцию на поверхность рудного тела. При этом чрезвычайно характерно, что, как правило, наиболее четко выражены вертикальные (или почти вертикальные) краевые трещины, ограничивающие трещиноватый участок. Между ними же располагаются более мелкие и менее правильные трещины, падающие под различными углами. Весьма нередко также в этом случае образуются между вертикальными краевыми трещинами настоящие известняковые брекчии.

При еще большей глубине залегания рудного тела сказываются на поверхности только вышеупомянутые краевые вертикальные тре-

щины, дающие как и в предыдущем случае как бы грубый абрис контуров рудного тела.

При подземных разведках в участках, где имеют развитие явления осадки, помимо характерной трещиноватости и местного брекчиирования пород, можно встретить и отдельные пустоты, связанные с теми же явлениями опускания. Эти «пустоты опускания» по Уиссеру (*146*) резко отличны от пустот растворения (чисто карстовых) и именно по следующим признакам:

1. Пустоты растворения имеют обычно гладкие стенки, в то время как пустоты опускания естественно обладают гораздо более неровными. Особенно же это относится к их потолку, от которого обычно порода отваливается угловатыми кусками.

2. В пустотах растворения полностью почти отсутствуют куски и глыбы известняка, в пустотах же опускания наоборот нижняя часть заполнена кусками известняка, упавшими с кровли.

3. Пустоты растворения, как правило, следуют вдоль каких-либо слоев, особенно легко растворимых, и сравнительно редко выходят за их пределы. В противоположность этому пустоты опускания обычно не показывают такой зависимости.

Вышеописанный случай Бисби разумеется не может служить типовым, так как общие геологические условия здесь весьма просты.

В общем же случае явления осадки должны сказываться самым различным образом, в зависимости от величины рудных тел, их формы, удаленности от поверхности, характера вмещающих пород, степени окисленности, условий залегания рудного тела и т. п.

Кроме того необходимо помнить, что в известняковых районах обычные карстовые процессы могут обусловить явления осадки, вполне аналогичные только что описанным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Эммонс. Вторичное обогащение рудных месторождений. 1935 (перевод: W. H. Emmons. The enrichment of ore deposits. Bulletin № 625 of U. S. Geological Survey. 1917).
2. H. Schneiderhöhn. Die Oxydations und Zementationszone der sulfidischen Erzlagerstätten. Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie. Bd. 9. 1924. SS. 67—160.
3. A. Locke. Leached outcrops as guides to copper ore. Baltimore, 1926.
4. H. Schneiderhöhn und P. Ramdohr. Lehrbuch der Erzmikroskopie. 1931, B. 2.
5. J. W. Finch. The circulation of underground aqueous solutions and the deposition of lode ores., Colorado Sci. Soc., Proc., vol. 7, pp. 193—252, 1904.
6. E. F. Trefzger. Einfluss des Nebengesteines auf die Ausbildung der Erzgänge. Metall und Erz, 1932, H. 19, SS. 409—411.
7. J. B. Tyrrel. Pre-glacial oxidation in Northern Ontario. Econ. Geol., 1923. vol. XVIII, pp. 296—297.
8. J. M. Bell. Deep-seated oxidation and ·econdary enrichment at the Keeley Silver Mine. Econ. Geol., 1923. vol. XVIII, pp. 684—694.
9. C. Doelter. Handbuch der Mineralchemie. Bd. III, T. I.
10. W. H. Emmons and G. L. Harrington. A comparison of waters of mines and hot springs. Econ. Geol., 1913, vol. 8, pp. 653—659.
11. E. T. Hodge. The composition of waters in mines of sulphide ores. Econ. Geol. 1915, vol. X, pp. 123—139.
12. R. C. Wells. The fractional precipitation of some ore-forming compounds at moderate temperatures. Bulletin № 609 of U. S. Geological Survey, 1915.
13. A. N. Winchell. The oxidation of pyrite. Econ. Geol. 1907, vol. 2. pp. 290—294.
14. V. H. Gottschalk and H. A. Buchler. Oxidation of sulphides. Econ. Geol., 1912, vol. VII, № 1, pp. 15—34.
15. R. C. Wells. Electric activity in ore deposits. Bulletin № 548 of U. S. Geological Survey, 1914.
16. G. S. Nishihara. The rate of reduction of acidity of descending waters by certain ore and gangue minerals and its bearing upon secondary sulphide enrichment. Econ. Geol., 1914, vol. IX, pp. 743—757.
17. R. C. Wells. The fractional precipitation of sulphides. Econ. Geol. 1910, vol. 5, pp. 1—14.
18. E. G. Zies, E. T. Allen and H. E. Mervin. Some reactions involved in secondary copper sulphide enrichment. Econ. Geol. 1916, vol. XI, pp. 407—503.
19. C. E. Siebenthal. Origin of the zinc and lead deposits of the Joplin region. Bulletin № 606 of U. S. Geological Survey, 1915.
20. J. D. Clark and P. L. Menaul. The rôle of colloidal migration in ore deposits. Econ. Geol. 1916, vol. XI, pp. 37—41.
21. A. L. Anderson. Notes on the oxidation of jamesonite, sphalerite and tetrahedrite. Econ. Geol. 1932, vol. XXVI, pp. 687—703.
22. E. C. Sullivan. The interaction between minerals and water solutions, with special reference to geologic phenomena. Bulletin № 312 of U. S. Geological Survey, 1907 и The chemistry of ore deposition—precipitation of copper by natural silicates. Econ. Geol. 1905, vol. I, pp. 67—73.

23. П. П. Пилипенко. Минералогия Западного Алтая. Известия императорского Томского Университета, 1915 г., т. LXII.
24. С. С. Смирнов. Полиметаллические месторождения Восточного Забайкалья. Труды Всесоюзного Геолого-Разведочного Объединения НКТП СССР, 1934 г., № 327.
25. В. А. Обручев. Рудные месторождения. Часть описательная. 1934 г.
26. C. F. Tolman. Secondary sulphide enrichment of ores. Mining and Sci. Press, 1913, vol. 106, pp. 38—43, 141—145, 178—181.
27. И. С. Яговкин. Вторичное обогащение сульфидов. Горный Журнал, 1923 г., № 12 и 1924 г., № 1—4.
28. Н. И. Свитальский. Курс рудных месторождений, том I, 1933 г.
29. E. Posnjak and H. E. Mervin. The system Fe_2O_3 — SO_3 — H_2O. The Journal of the Americ. Chemic. Society, 1922, vol. 44, № 9, pp. 1965—1994.
30. E. T. Allen, J. L. Grenshaw and John Johnston; with crystallographic study by Esper. S. Larsen. The mineral sulphides of iron. Amer. Journ. of Sci., 1912, vol. 33, pp. 169—236.
31. F. Ahlfeld. The tin ores of Uncia-Llallagua, Bolivia. Econ. Geol., 1931, vol. XXVI, № 3, pp. 241—257.
32. G. Gilbert. Oxidation and enrichment at Ducktown, Tenessi. Trans. of the Americ. Inst. of Min. Eng., 1924, vol. LXX, pp. 998—1023.
33. Г. Л. Вазбуцкий. Хапчерангинское месторождение. 1934 г., печатается.
34. Weston Dunn. The Mount Bischoff tin deposits. Econ. Geol. 1922, vol. XVII, № 3, pp. 153—193.
35. A. W. Stickney. The pyritic copper deposits of Kyshtim, Russia. Econ. Geol. 1915, vol. X, № 7, pp. 593—633.
36. H. H. Knox. An effect of climatic change on the superficial alteration of ore deposits. Econ. Geol. 1922, vol. XVII, № 8, pp. 655—661.
37. E. Posnjak and H. E. Mervin. The hydrated ferric oxides. Amer. Journ. of Sci., 1919, vol. 47, pp. 311—348.
38. C. Trischka. O. N. Rove, D. M. Barringer. Boxwork siderite. Econ. Geol. 1929, vol. XXIV, № 7, pp. 677—686.
39. P. Groth und K. Mieleitner. Mineralogische Tabellen. 1921.
40 Mark C. Bandy. Castanite from Chiquicamata, Chile. Americ. Mineral. 1932, vol. XVII, № 11, pp. 534—537.
41. В. А. Николаев и Н. К. Разумовский. Месторождение рэмерита и других сульфатов железа на рч. Нельды в Александровском хребте в Туркестане. Записки Росс. Минер. Общества, 1934 г., часть 62, вып. 1, стр. 160—165.
42. B. S. Butler. Occurrence of complexand little known sulphates and sulpharsenates as ore minerals in Utah. Econ. Geol., 1913, vol. VIII, № 4, pp. 311—322.
43. F. Ahlfeld. Die Erzlagerstätten in der tertiären Magmaprovinz der bolivianischen Zentral-Anden. Neues Jahrbuch, 1932, Bd. 65, Abt.-A., H. 2—3, 285—446.
44. Fr. Slavik. Manganerzlager im östlichen Böhmen. (Mém. présenté au Congrés intern. des Mines, de la Metallurgie et de la Géologie appliquée, VI Session, Liège, 22—28 juin. 141—145, 1930). Реферат в Miner. und Petr. Mitt.. 1933, Bd. 44, H. 5, 345—346.
45. A. Locke. Experiment in ore-hunting geology. Mining and Metallurgy, 1922. № 184, pp. 27—29.
46. Ch.H. White. Prospecting for disseminated copper by a study of leached outcrops. Eng. and Min. Journal, 1924, № 12 (March), pp. 483—488.
47. H. S. Morse and A. Locke. Recent progress with leached ore cappings. Econ. Geol., 1924., vol. XIX, № 3, pp. 249—258.
48. R. Blanchard and P. F. Boswell. Notes on the oxidation products derived from chalcopyrite. Econ. Geol., 1925, vol. XX, № 7, pp. 613—638.
49. P. F. Boswell and R. Blanchard. Oxidation products derived from sphalerite and galena. Econ Geol., 1927, vol. XXII, № 5, pp. 419—453.
50. R. Blanchard and P. F. Boswell. Status of leached outcrops investigation. Eng. and Min. Journal, 1928, № 7, pp. 280—285 and № 9, pp. 373—376.

51. P. F. Boswell and R. Blanchard. Cellular structure in limonite. Econ. Geol., 1929, vol. XXIV, № 8, pp. 791—796.
52. R. Blanchard and P. F. Boswell. Limonite types derived from bornite and tetrahedrite. Econ. Geol., 1930, vol. XXV, № 6, pp. 557—580.
53. R. Blanchard and P. F. Boswell. Additional limonite types of galena and sphalerite derivation. Econ. Geol., 1934, vol. XXIX, № 7, pp. 671—690.
54. D. F. Hewett and Olaf N. Rove. Occurrence and relations of alabandite. Econ. Geol., 1930, vol. XXV, № 1, pp. 36—56.
55. А. К. Болдырев. Курс описательной минералогии, вып. 2, 1928 г.
56. L. S. Ramsdell. An X-Ray study of psilomelan and wad. Americ. Mineral., 1932, vol. 17, № 4, pp. 143—149.
57. R. Blanchard. Use of ore Guides. Eng. and Min. World, 1931, vol. 11, № 4, pp. 221—223.
58. G. M. Schwartz. Paragenesis of the oxidized ores of copper. Econ. Geol., 1934, vol. XXIX, № 1, pp. 55—75.
59. G. Frebold. Über Zersetzungserscheinungen an kleinen Blei-Kupfererzgängchen des Magneteisenerzlagers der Grube Reisenburg im Lahngebiet. Zeitschr. f. Prakt. Geol., 1926, H. 9, 129—134.
60. R. Brauns. Die Mineralien der Grube Ferdinand bei Oberscheld (Dillkreis), insbesondere über Kupferpecherze. Cntrb. f. Min. Geol. und Paleont. 1930, Abt. A, № 1, 4—14.
61. F. T. Pardee and F. C. Schrader. Metalliferous deposits of the Greater Helena Mining region, Montana. Bulletin № 842 of U. S. Geological Survey, 1933.
62. А. В. Пуркин. К минералогии окисленных руд Кальмакырского месторождения в Алмалыке. 1934 г., печатается.
63. D. C. Bard. Absence of secondary copper sulphide enrichment in calcite gangues. Econ. Geol., 1910, vol. 5, pp. 59—61.
64. F. N. Guild. Copper pitch ore. Americ. Mineral., 1929, vol. 14, pp. 313—318.
65. E. Posnjak and G. Tunell. The system cupric oxide — sulphur trioxide — water. Amer. Journ. of Sci., 1929, vol. XVIII, pp. 1—34.
66. A. Knopf. Geology and ore deposits of the Verington District, Nevada. Prof. Pap. № 114 of U. S. Geological Survey.
67. W. T. Schaller. The chrysocolla group. Americ Mineral. 1931, vol. 16, № 3, p. 112.
68. A. Schoep. Les minéraux du gîte cuprifère de Tanatara. (Ann. du Mus. du Congo Belge, ser. I, I fasc. 11, 1932). Реферат в Neues Jahrb., 1933, H. 6, 612—614.
69. Н. Г. Кассин. Заметка о рудных зонах металлических месторождений Казакстана. Проблемы Сов. геологии, 1933, т. IV, № 9, стр. 58—62.
70. E. P. Chapman and R. E. Stevens. Silver and Bismuth-bearing galena from Leadville. Econ. Geol., 1933, vol. XXVIII, № 7, pp. 678—685.
71. J. Schetelig. Galena containing bismuth from Skjoldevik near Haugesund. Norsk. Geol. Tidsskrif., 1917, vol. IV, parts 3, 4, pp. 143—150.
72. A. Knopf. The antimonial silver-lead veins of the Arabia district, Nevada. Bulletin № 660—H of U. S. Geological Survey.
73. A. L. Anderson. The incipient oxidation of galena. Econ. Geol., 1930, vol. XXV, № 5, pp. 528—542.
74. S. F. Emmons, J. D. Irving and G. F. Loughlin. Geology and ore deposits of the Leadville Mining District, Colorado. Prof. Pap. № 148 of U. S. Geological Survey, p. 165.
75. E. V. Shannon. A lead ore consisting of native lead, leadhillite and lithargite. Econ. Geol., 1927, vol. XXII, № 8, pp. 826—829.
76. Guidebook 17, Excursion C-1 of XVI International Geological Congress, 1933, pp. 75—76.
77. W. Nieuwenkamp. Die Chemische Zusammensetzung von Matlockit. Zeitschr. für Krist., 1933, Bd. 86, SS. 470—471.
78. B. S. Butler. Geology and ore deposits of the San Francisco and adjacent districts. Prof. Pap. № 80 of U. S. Geological Survey.
79. W. H. Newhouse. The source of V, Mo, W and Cr in oxidized lead deposits. Americ. Mineral., 1934, vol. 19, № 5, pp. 209—220.

80. J. T. Singewald and Ch. Milton. Greisen and associated mineralization at Silver Mine, Missouri. Econ. Geol. 1929, vol. XXIV, № 6, pp. 569—591.
81. F. Ahlfeld. Uber eine jungthermale Mimetesitlagerstätte in Bolivien. Neues Jahrbuch, 1932, Bd. 66, Abt. A, H. 1, SS. 41—46.
82. Е. М. Янишевский. К вопросу о совместном нахождении молибдена и ванадия в окисленной зоне рудных месторождений. Проб. сов. геол., 1934, т. V, № 2, стр. 135—146.
83. E. Shannon. The occurrence of Bindheimite as an ore mineral. Econ. Geol., 1920, vol. XV, № I, pp. 88—93.
84. G. S. Nishihara. Geology and ore deposits of the Tetiuhe district, Russia. Econ. Geol., 1917, vol. XII, pp. 270—279.
85. Y. T. Wang. The formation of the oxidized ores of zinc from the sulphide. Transact. of the Americ. Inst. of Min. Eng. 1916, vol. LII, pp. 657—710.
86. Л. Э. Ротман. Реакции взаимодействия углекислого кальция с сернистым цинком, в приложении к процессам метазоматического замещения известняков цинковыми рудами. Печатается.
87. G. F. Loughlin. The oxidized zinc ores of the Tintic district, Utah. Econ. Geol., 1914, vol. 9, № 1, pp. 1—19.
88. G. F. Loughlin. The oxidized zinc ores of Leadville, Colorado. Bulletin № 681 of U. S. Geological Survey.
89. W. Lindgren and G. F. Loughlin. Geology and ore deposits of the Tintic Mining district, Utah. Prof. Pap. № 107 of U. S. Geological Survey.
90. Б. Бринер. Серебро-свинцово-цинковое месторождение Тетюхэ. Извест. геологич. комит., 1915, том 34, № 8, стр. 855—887.
91. T. E. Smith. Zinc as secondary carbonates. Eng. and Min. Journ., 1934, vol. 135, № 9, pp. 411—412.
92. B. S. Butler, G. F. Loughlin, V. C. Heikes and others. The ore deposits of Utah. Prof. Pap. № 111 of U. S. Geological Survey pp. 213—214 and 524—527.
93. T. L. Walker. Mineralogy of the H. B. Mine, Salmo, British Columbia. University of Toronto studies, Geological series, № 10.
94. L. W. Staples. Austinite, a new arsenate mineral, from Gold Hill, Utah. Americ. Mineral., 1935, vol. 20, № 2, pp. 112—119.
95. F. Buschendorf. Betrachtungen über die Gangkomponenten, sowie über das Vorkommen und die Verteilung des Goldes in der Primärzone alter Goldquartzgänge. Zeitschrift f. Prakt. Geol., 1928, H. 1, 1—11.
96. R. E. Head. Gold in pyrite. Canad. Min. Journ., 1934, № 6, pp. 275—277.
97. W. Lindgren. Mineral deposits. 1919, pp. 882—883.
98. W. H. Newhouse. The composition of vein solutions as shown by liquid inclusions in minerals. Econ. Geol., 1932, vol. 27, pp. 421—436.
99. H. S. Boydell. The rôle of colloidal solutions in the formation of mineral deposits. Bulletin of the Inst. of Min. and Metall, 1924, № 243, pp. 1—108.
100. F. W. Freise. The transportation of gold by organic underground solutions. Econ. Geol., 1931, vol. XXVI, № 4, pp. 421—431.
101. W. G. Fretzer. Transportation of gold by organic solutions. Econ. Geol., 1934, vol. XXIX, № 6, pp. 599—604.
102. G. M. Maclaren. Gold.
103. C. A. Schemp p. Argento-jarosite, a new silver mineral. Amer. Journ. of Sci. 1923, vol. VI, pp. 73—75.
104. J. A. Burgess. The halogen salts of silver and associated minerals of Tonopah, Nevada. Econ. Geol., 1911, vol. VI, № 1, pp. 13—21.
105. Н. И. Хитаров. Материалы к геохимии Джульфинского мышьякового месторождения. Печатается в изданиях ЦНИГРИ.
106. H. G. Ferguson. The limestone ores of Manhattan, Nevada. Econ. Geol., 1921, vol. XVI, № 1, pp. 1—36.
107. А. И. Демчук. Геологический очерк Лухумского реальгаро—аурипигментового месторождения в Верхней Раче в Западной Грузии. Печатается.
108. В. Б. Татарский. Минералогическое исследование скородитовых руд Брич-Мулинского месторождения. Печатается в изданиях ЦНИГРИ.

109. E. S. Larsen. The microscopic determination of the nonopaque minerals. Bulletin № 679 of U. S. Geological Survey.
110. F. Heide. Uber eine hydrothermale Paragenesis von Quartz und Arsenmineralien im veränderten Quarzporphyr vom Saubach und über einig Eigenschaften des Pharmakosiderits und des Symplesits. Zeitschr. f. Krist., 1928, Bd. 67, 33—89.
111. Edward S. Simpson. Contribution to the mineralogy of Western Australia. Series VIII. Journal Royal. Soc. W. Australia, 1934, vol. 20, pp. 47—61. Абстракт в Mineralogical Magazine, 1934, vol. XXIII, № 146., p. 491.
112. A. C. Skerl. Vanadium at the Rhodesia Broken Hill. The Mining Magaz., 1934, vol. L, № 5, pp. 280—283.
113. W. F. Foshag. The ore deposits of Los Lamentos, Chihuahua, Mexico. Econ. Geol., 1934, vol. XXIX, № 4, pp. 330—345.
114. А. Е. Ферсман. Геохимия, том I, 1933 г.
115. R. E. London and A. H. Mogilnor. Colusite, a new mineral of the sphalerite group. Americ. Mineral., 1933, vol. 18, № 12, pp. 528—533.
116. W. H. Zachariasen. X-Ray examination of Colusite. Americ. Mineral., 1933, vol. 18, № 12, pp. 534—537.
117. Е. М. Янишевский. Поведение молибдена в условиях окисленной зоны рудных месторождений. Печатается.
118. Hevesy und Hobbie. Die Ermittlung des Molybdän — und Wolframgehaltes von Gesteinen. Zeitschr. Anorg. Chem., 1933, Bd. 212, SS. 134—144. Реферат в Min. Magaz., 1933, vol. XXIII, № 143, p. 368.
119 Н. А. Хрущов. Очерк иностранных месторождений молибденовых руд. Печатается в изданиях ЦНИГРИ.
120. Н. И. Хитаров и Л. А. Иванов. К геохимии молибдена в условиях окисленной зоны сульфидных месторождений. Печатается в изданиях ЦНИГРИ.
121. E. Dittler. Zur Nature und Genesis des Ilsemannit. Zentralblatt f. Min. Geol. und Pal., 1922, SS. 689—696 und 1923, SS. 705—714.
122. R. Blanchard and P. F. Boswell. «Limonite» of molybdenite derivation. Econ. Geol., 1935, vol. XXX, № 3, pp. 313—319.
123. W. Brandes. Die Rolle des Stahlmetalles Molybdän in Mineralien. Zeitschr. f. Prakt. Geol., 1931, № 9, SS. 138—142.
124. W. T. Schaller. Ilsemanite hydrous sulphathe of molibdenium. Jour. Wash. Acad. Sci., 1907, vol. 7, pp. 417—420.
125. W. T. Schaller. The chemical composition of molybdic ocher. Amer. Journ. Sci., 1907, 4-th ser., vol. 22, p. 297.
126. C. Palache. Lindgrenite a new mineral (abstract). Americ. Mineral., 1935, vol. 20, № 3, p. 187.
127. R. W. Gannat. Experiments relating to the enrichment of tungsten ores. Econ. Geol., 1919, vol. XIV, № 1, pp. 68—78.
128. W. T. Schaller. Chemical composition of cuprotungstite. Americ. Mineral., 1932, vol. 17, № 6, pp. 234—237.
129. R. Herzenberg. Kolbeckin Sn_2S_3 ein neues Zinnmineral Centralblatt für Min., Geol. und Pal., 1932, Abt.-A., № 11, SS. 354—355.
130. P. Ramdohr. Nordenskiöldin in einer Zinnerzlagerstätte. Neues Jahrb., 1934, B. B., Abt. -A, 68, 2 H., SS. 288—295.
131. F. R. Koeberlin. Geologic features of Bolivia's tin bearing veins. Eng. and Min. Journ. Pres, 1926, vol. 121, № 16. pp. 636—642; Geology of Bolivia's tin veins. Eng. and Min. Journ. Press, 1926, vol. 122, № 7, pp. 502—503; Certain geological features of Bolivian tin-bearing veins. Eng. and Min. Journal, 1926, vol. 122, № 21, pp. 819—820; Geologic criteria for large-scale tin-prospecting in Bolivia. Eng. and Min. Journal, 1927, vol. 123, № 7, pp. 278—285.
132. R. Kozlowski and S. Jaskolski. Les gisements argento-stannifères d'Oruro en Bolivie. Archiwum Mineralogiczne Towarzystwa Naukowego Warszawskiego. 1932, vol. VIII, 1—122.
133. Дискуссия в Econ. Geol., 1930, vol. XXV, pp. 91—99 (F. R. Koeberlin); 211—218 (J. T. Singewald); 546—548 (F. Ahlfeld); 663—664 (J. B. Scrivenor).

134. J. T. Singewald. The problem of supergene cassiterite in Bolivian tin veins. Econ. Geol., 1929, vol. XXIV, № 4, pp. 343—364.
135. S. J. Thugutt. Sur la solubilité de la cassiterite dans l'eau distillée. Archiwum Mineralogiczne Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, 1932, vol. VIII, 122—130.
136. C. L. Mantell. Tin, its mining, production, technology, and applications, 1929, New-York.
137. T. M. Broderik. Some experiments bearing on the secondary enrichment of Mercury deposits. Econ. Geol., 1916, vol. XI, pp. 645—651.
138. W. H. Newhouse. Mercury in native silver. Americ. Mineral., 1933, vol. 18, pp. 295—299.
139. C. D. Woodhouse. A new occurrence of montroydite in California. Americ. Mineral., 1934, vol. 19, № 12, pp. 603—604.
140. R. G. Sohlberg. Cinnabar and associated minerals from Pice County, Arkansas. Americ. Mineral., 1933, vol. 18, pp. 1—8.
141. А. А. Смуров и Н. В. Мюллер. Материалы к познанию генезиса Уральских силикатных никкелевых руд. Труды ЦНИГРИ, № 21, 1934 г.
142. A. C. Skerl and F. A. Bannister. Lusakite, a cobalt-bearing silicate from Northern Rhodesia. The Mineral Magazine, 1934, vol. XXIII, № 146, pp. 598—606.
143. E. L. Bruce. The Sherritt Gordon Cu-Zn deposits, Northern Manitoba. Econ. Geol., 1929, vol. XXIV, № 5, pp. 457—469.
144. В. Г. Соловьев. Отчет о работах по теме: «Методика определения удельного веса руд Турланского месторождения» 1935, печатается в изданиях ЦНИГРИ.
145. B. Prescott. Sampling and estimating Cordillerian lead-silver limestone replacement deposits. Transact. of the Americ. Inst. of Min. and Met. Eng., 1925, vol. LXXII, pp. 666—676.
146. E. Wisser. Oxidation subsidence at Bisbee, Arizona. Econ. Geol., 1927, vol XXII, № 8, pp. 761—790.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

(в русской и иностранной транскрипции) [1]

Альфельд Ф. — F. Ahlfeld (*31*, *43*, *81*, 133*).
Андерсон А. — A. L. Anderson (*21*, *73*).

Бард Д. — D. C. Bard (*63*).
Баррингер Д. — D. M. Barringer (*38**).
Блэнчард Р. — R. Blanchard (*48**, *49**, *50**, *51**, *52**, *53**, *57*, *122**).
Бойдэлл Х. — H. S. Boydell (*99*).
Болдырев А. К. (*55*).
Босуэлл П. — P. F. Boswell (*48**, *49**, *50**, *51**, *52**, *53**, *122**).
Брандес У. — W. Brandes (*123*).
Браунс Р. — R. Brauns (*60*).
Бринер Б. (*90*).
Бродрик Т. — T. M. Broderik (*137*).
Брёс Э. — E. L. Bruce (*143*).
Бушендорф Ф. — F. Buschendorf (*95*).
Бэлл И. — J. M. Bell (*8*).
Бэнди М. — Mark C. Bandy (*40*).
Бэннистер Ф. — F. A. Bannister (*142**).
Бэрджесс Д. — J. A. Burgess (*104*).
Бэтлер Б. — B. S. Butler (*42*, *78*, *92**).
Бючлер Х. — H. A. Buchler (*14**).

Вазбуцкий Г. Л. (*33*).
Вудхауз К.—С. Д. Woodhouse (*139*).

Гаррингтон Г. — G. L. Harrington (*10**).
Гилд Ф. — F. N. Guild (*64*).
Готтшальк В. — V. H. Gottschalk (*14**).
Греншау И. — I. L. Grencshaw (*30**).
Грот П. — P. Groth (*39**).
Гэннэт Р. — R. W. Gannat (127).

Дэльтер К. — C. Doelter (*9*).
Демчук А. И. (*107*).
Джильберт Т. — G. Gilbert (*32*).
Джонстон Д. — John Johnston (*30**).
Диттлер Э. — E. Dittler (*121*).
Дэнн У. — Weston Dunn (*34*).

Захариазен У. — W. H. Zachariasen (*116*).
Зибенталь К. — C. E. Siebenthal (*19*).
Зингевальд И. — J. T. Singewald (*80**, *133**, *134*).
Зольберг Р. — R. G. Sohlberg (*140*).

Иванов Л. А. (*120**).
Ирвинг Д. — J. D. Irving(*74**).

Кассин Н. Г. (*69*).
Кларк И. — J. D. Clark (*20**).
Кёберлин Ф. — F. R. Koeberlin (*131*, *133**).
Козловский Р. — R. Kozlowski (*132**).

Ларсен Э. — E. S. Larsen (*109*).
Лафлин Г. — G. F. Loughlin (*74**, *87*, *88*, *89**, *92**).
Линдгрен В. — W. Lindgren (*89*, *97*).
Локк А. — A. Locke (*3*, *45*, *47**).
Лондон Р. — R. E. London (*115**).

Мантелль К. — C. L. Mantell (*136*).
Меноль П. — P. L. Menaul (*20**).
Мервин Х. — H. E. Mervin (*18**, *29**, *37**).
Милейтнер К. — K. Mieleitner (*39*).
Мильтон Ч. — Ch. Milton (*80**).
Моджильнор А. — A. H. Mogilnor (*115**).
Морэ Х. — H. S. Morse (*47**).
Мюллер Н. В. (*141**).
Макларен Г. — G. M. Maclaren (*102*).

Ньёвенкамп В.—W. Nieuwenkamp (*77*).
Николаев В. А. (*41**).
Нишихара Г. — G. S. Nishihara (*16*, *84*).
Нокс Х. — H. H. Knox (*36*).
Нопф А. — A. Knopf (*66*, *72*).
Ньюхауз У. — W. H. Newhouse (*79*, *98*, *138*).

[1] Впереди дана русская транскрипция фамилии, вслед затем ее оригинальное написание. В скобках курсивом указаны номера по списку литературы. Звездочкой отмечены номера работ, в которых, кроме данного лица, участвовали еще и другие авторы.

Обручев В. А. (*25*).

Парди Д. — Pardee J. T. (*61**).
Пилипенко П. П. (*23*).
Позняк Э. — E. Posnjak (*29**, *37**, *65**).
Прескотт Б. — B. Prescott (*145*).
Пуркин А. В. (*62*).
Пэлэч К. — C. Palache (*126*).

Разумовский Н. К. (*41**).
Рамдор П. — P. Ramdohr (*4**, *130*).
Рамсдэлл Л. — L. S. Ramsdell (*56*).
Ров. О. — O. N. Rove. (*38**, *54**).
Ротман Л. Э. (*86*).

Свитальский Н. И. (*28*).
Симпсон Э. — Edward S. Simpson (*111*).
Скерль А. — A. C. Skerl (*112*, *142**).
Скривенор И. — J. B. Scrivenor (*133**).
Славик Ф. — Fr. Slavik (*44*).
Смирнов С. С. (*24*).
Смис Т. — T. S. Smith (*91*).
Смуров А. А. (*141**).
Соловьев В. Г. (*144*).
Стивенс Р. — R. E. Stevens (*70**).
Стикней А. — A. W. Stikney (*35*).
Стэплс Л. — L. W. Staples (*94*).
Сэлливэн Э. — E. C. Sullivan (*22*).

Татарский В. Б. (*108*).
Тиррель И. — J. B. Tirrel (*7*).
Тольмэн К. — C. F. Tolman (*26*).
Трефцгер Э. — E. F. Trefzger (*6*).
Тришка К. — C. Trischka (*38**).
Тюгютт С. — S. J. Thugutt (*135*).
Тюннел Г. — G. Tunell (*65**).

Уанг И. — У. Т. Wang (*85*).
Уайт Ч. — Ch. H. White (*46*).
Уинчелл А. — A. N. Winchell (*13*).
Уиссер Э. — E. Wisser (*146*).
Уокер Т. — T. L. Walker (*93*).
Уэллс Р. — R. C. Wells (*12*, *15*, *71*).

Ферсман А. Е. (*114*).
Финч И. — J. W. Finch (*5*).
Фошэг У. — W. F. Foschag (*113*).
Фрейзе Ф. — F. W. Freise (*100*).
Фрэболд Г. — G. Frebold (*59*).
Фрэтзер У. — W. G. Fretzer (*101*).
Фэргюсон Х. — H. G. Ferguson (*106*).

Хейкс В. — V. C. Heikes (*92**).
Херценберг Р. — R. Herzenberg (*129*).
Хитаров Н. И. (*105*, *120**).
Хоббье — Hobbie (*118**).
Ходж Э. — E. T. Hodge (*11*).
Хрущев Н. А. (*119*).
Хьюитт Д. — D. F. Hewett (*54**).
Хэвеши — Hevesy (*118**).
Хэд Р. — R. E. Head (*96*).
Хэйде Ф. — F. Heide (*110*).

Цис Э. — E. G. Zies (*18**).

Чэпмэн Э. — E. P. Chapman (*70**).

Швартц Г. — G. M. Schwartz (*58*).
Шетелиг Д. — J. Schetelig (*71*).
Шнейдерхён Г. — H. Schneiderhöhn (*2*, *4**).
Шёп А. — A. Schoep (*68*).
Шредер Ф. — F. C. Schrader (*61**).
Шэллер У. — W. T. Schaller (*67*, *125*, *128*).
Шэмпп К. — C. A. Schempp (*103*).
Шэннон Э. — E. V. Shannon (*75*, *83*).

Эллин Э. — E. T. Allen (*18**, *30**).
Эммонс С. — S. F. Emmons (*74**).
Эммонс В. — W. H. Emmons (*1*, *10**).

Яговкин И. С. (*27*).
Янишевский Е. М. (*82*, *117*).
Яскольский С. — S. Jaskolski (*132**).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 3

Часть I. **Характеристика общих особенностей зоны окисления и процессов, в ней происходящих** 7

1. Схема циркуляции вод в приповерхностной части земной коры и некоторые особенности этих вод 8

2. Факторы, определяющие интенсивность окисления и глубину его проникновения 11

Региональные факторы 11
Климатические факторы 11
Морфолого-тектонические факторы 13
Общие особенности металлогении 14
Общие особенности химизма вод 14
Местные или локальные факторы 14
Характер рудного тела 14
Характер боковых пород 15
Условия залегания месторождения 16

3. Химизм процессов, происходящих в зоне окисления 18

Химизм вод, циркулирующих в зоне окисления 19
Растворение и окисление сульфидов 25
Процессы отложения из сульфатных растворов 32
Процессы изменения продуктов осаждения из сульфатных растворов. 37
Стадии развития зоны окисления. 39
Разделение металлов в зоне окисления 41

4. Некоторые замечания о текстурах и структурах окисленных руд 42

5. Минералогия зоны окисления 45

6. О подзонах зоны окисления и поверхностном слое 49

Часть II. **Главнейшие особенности геохимии некоторых элементов в зоне окисления сульфидных месторождений** 52

1. Железо 53

Гипогенная минералогия 53
Характер процессов изменения отдельных гипогенных минералов железа 53
Миграция и осаждение железа в зоне окисления 62
Минералогия железа в зоне окисления сульфидных месторождений 67
О лимонитах или так называемых железняках зон окисления сульфидных месторождений 77

2. Марганец 86

Гипогенная минералогия 86
Процессы изменения гипогенных минералов марганца в условиях зоны окисления 87

Стр.

Миграция и осаждение марганца 89
Минералогия марганца в условиях зоны окисления сульфидного месторождения 90
Некоторые замечания о значении марганца при исследовании зон окисления 93

3. Медь 93

Гипогенная минералогия 94
Окисление гипогенных (и супергенных) сульфидов меди 95
Миграция и осаждение меди в зоне окисления 102
Минералогия меди в условиях зоны окисления сульфидного месторождения 105
Некоторые замечания относительно зоны вторичного сульфидного обогащения 118
О подзонах выщелачивания в зонах окисления медных месторождений 120
О лимонитах зоны окисления медных месторождений 123

4. Свинец 127

Гипогенная минералогия 127
Характер изменения отдельных гипогенных минералов свинца в зоне окисления 129
Миграция и осаждение свинца в зоне окисления 132
Минералогия свинца в зоне окисления сульфидных месторождений 135
О лимонитах окисленных свинцовых руд 144

5. Цинк 147

Гипогенная минералогия 147
Окисление и растворение сфалерита 148
Миграция и осаждение цинка в условиях зоны окисления 150
Окисление цинк-содержащих сульфидных руд в карбонатной среде 153
Окисление цинк-содержащих сульфидных руд в не-карбонатной среде 161
Минералогия цинка в зоне окисления сульфидных месторождений 162
О лимонитах окисленных цинковых руд 169

6. Золото 170

Гипогенная минералогия 170
Растворение золота в условиях зоны окисления 171
Перенос и отложение золота. 175
О концентрациях золота в зонах окисления и сульфидного обогащения 177

7. Серебро 178

Гипогенная минералогия 178
Окисление и растворение серебряных минералов 181
Миграция и осаждение серебра в условиях зоны окисления 183
Супергенная минералогия серебра 189

8. Мышьяк 192

Гипогенная минералогия 192
Окисление и растворение гипогенных минералов мышьяка 192
Миграция и осаждение мышьяка в зоне окисления сульфидных месторождений 196
Минералогия мышьяка в зоне окисления 198

9. Сурьма 204

Гипогенная минералогия 204
Окисление и растворение гипогенных минералов сурьмы 205

Стр.
Миграция и осаждение сурьмы в пределах зоны окисления 207
Минералогия сурьмы в зоне окисления 208

10. Висмут 211
Гипогенная минералогия 211
Окисление и растворение гипогенных минералов висмута 211
Миграция и осаждение висмута в зоне окисления 212
Минералогия висмута в зоне окисления сульфидных месторождений 212

11. Ванадий 215
Минералогия ванадия в зонах окисления свинцовых и свинцово-цинковых месторождений 218

12. Молибден 219
Гипогенная минералогия 219
Окисление и растворение молибденита 220
Миграция и осаждение молибдена в зонах окисления молибденитовых месторождений 223
О концентрациях молибдена в зонах окисления свинцовых месторождений 224
Минералогия молибдена в зонах окисления сульфидных месторождений 227

13. Вольфрам 230
Гипогенная минералогия 230
Изменения вольфрамовых минералов в зонах окисления . . . 231
Минералогия вольфрама в зонах окисления 233

14. Олово 235
Гипогенная минералогия 235
Изменения гипогенных минералов олова в зоне окисления 236

15. Ртуть 240
Гипогенная минералогия 240
Изменения киновари в зоне окисления 240
Минералогия ртути в зоне окисления 241

16. Кадмий 242
17. Никкель и кобальт 244
Гипогенная минералогия 244
Окисление и растворение гипогенных минералов никкеля и кобальта 245
Миграция и осаждение никкеля и кобальта в условиях зоны окисления сульфидного месторождения 245
Минералогия никкеля и кобальта в зонах окисления сульфидных месторождений 250

18. Некоторые замечания относительно геохимии кремния, алюминия, щелочных и щелочно-земельных металлов, в условиях зоны окисления 253
Кремний 254
Алюминий 256
Кальций и магний 259
Калий и натрий 261

Часть III. **Особенности зоны окисления в их приложении к оценке, разведке и поискам сульфидных месторождений** 263

1. Оценка некоторых особенностей сульфидного месторождения по характеру зоны окисления 263
Определение минералогического состава сульфидных руд по характеру руд окисленных 264

Стр.

О некоторых чисто технических вопросах, связанных с изучением минералогии окисленных руд 265
Использование остаточных сульфидов, для определения состава исходных сульфидных руд 267
Использование характерных минералов зоны окисления для определения состава исходных руд 268
Использование текстур и других особенностей лимонитов зоны окисления для определения состава исходных сульфидных руд 269
Использование общих особенностей геохимии отдельных элементов в условиях зоны окисления и особенностей развития последней, для определения состава исходных сульфидных руд . 270
Оценка мощности месторождения в неокисленных участках по мощности в зоне окисления 271

2. К вопросу об оценке запасов окисленных руд 274

Об определении формы и размеров рудного тела в пределах зоны окисления 274
Об определении глубины протяженности окисленных руд 275
Об определении средних содержаний в окисленных рудах 275
Об определении удельного веса окисленных руд 275

3. Об использовании некоторых особенностей зоны окисления при поисковых исследованиях 277

О некоторых геофизических методах, использующих особенности зоны окисления 277
Об использовании явлений осадки над окисляющимися сульфидными рудными телами 279

Список литературы 281
Алфавитный указатель авторов 287

Ответств. редактор *И. Ф. Романов.* Технич. редактор *Р. Арене.*

Подписано к печати с матриц 2 марта 1936 г. Издат. № 135. Тираж 1500 экз. Леноблгорлит № 646. Заказ № 185. Формат 62 × 94 см., учет.-авт. л. 21,47. Количество бум. листов 9 1/8. Количество печ. знаков в 1 бум. л. 107712.

4-я тип. ОНТИ НКТП СССР «Красный Печатник». Ленинград, Международный пр., 75а.