

Федеральное агентство научных организаций (ФАНО России)

Российская Академия наук, Уральское отделение
Институт минералогии

На правах рукописи

Блинов Иван Александрович

**ГИПЕРГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ ЦИНКА
НА СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЮЖНОГО УРАЛА**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук
Е.В. Белогуб

Миасс – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. МЕСТОРОЖДЕНИЯ И МИНЕРАЛЫ ЦИНКА.....	8
1.1. Типы месторождений цинка на Южном Урале.....	8
1.2. Строение зон окисления сульфидных месторождений.....	10
1.3. Особенности поведения сульфидных цинковых руд при окислении.....	12
1.4. Минералы цинка в зонах окисления.....	15
Глава 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	25
2.1. Верхне-Аршинское месторождение.....	25
2.1.1. Геологическое строение.....	25
2.1.2. Характеристика сульфидных руд.....	27
2.1.3. Природная зона окисления.....	28
2.1.4. Характеристика поверхностных вод.....	31
2.1.5. Поведение сульфидных руд при экспериментальном окислении.....	35
2.1.6. Техногенная зона окисления.....	39
2.2. Амурское месторождение.....	46
2.2.1. Геологическое строение.....	46
2.2.2. Характеристика сульфидных руд.....	48
2.2.3. Характеристика поверхностных и подземных вод.....	49
2.2.4. Зона окисления.....	50
2.3. Блявинское месторождение.....	53
2.3.1. Геологическое строение.....	53
2.3.2. Характеристика сульфидных руд.....	54
2.3.3. Природная зона окисления.....	54
2.3.4. Характеристика поверхностных вод.....	56
2.3.5. Поведение руд при экспериментальном окислении.....	58
2.3.6. Техногенная зона окисления.....	60
2.4. Яман-Касинское месторождение.....	69
2.4.1. Геологическое строение и характеристика руд.....	69
2.4.2. Характеристика поверхностных вод.....	70
2.4.3. Экспериментальное окисление руд.....	72
2.4.4. Техногенная зона окисления.....	74
Глава 3. МИНЕРАЛЫ ЦИНКА В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЦИНКА НА ЮЖНОМ УРАЛЕ.....	78
3.1. Простые вещества.....	78

3.2. Сульфиды	79
3.3. Оксиды и гидроксиды	81
3.4. Сульфаты, фосфаты.....	86
3.4.1. Нерастворимые	86
3.4.2. Водорастворимые сульфаты испарительного барьера, возникающего при окислении сульфидных руд.....	87
3.4.2.1. Простые сульфаты с общей формулой $MSO_4 \times nH_2O$	89
3.4.2.2. Сложные сульфаты.....	97
3.5. Слоистые силикаты	100
3.5.1. Слоистые силикаты в «несульфидных» рудах Амурского месторождения....	100
3.5.2. Слоистые силикаты в коре выветривания Амурского месторождения.....	105
3.5.3. Слоистые силикаты в донных отложениях, подвергнутых техногенному воздействию	109
Глава 4. ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ МИНЕРАЛОГИИ ЦИНКА В ВЕРТИКАЛЬНОМ ПРОФИЛЕ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ЗОН ОКИСЛЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНОГО УРАЛА	117
4.1. Минеральные ассоциации цинка в бурых железняках	118
4.2. Минеральные ассоциации цинка подзоны выщелачивания и вторичного сульфидного обогащения	119
4.3. Минералы цинка, формирующиеся при изменении рудовмещающих пород.....	121
4.3.1. Сорбция цинка слоистыми силикатами.....	121
4.3.2. Сорбция цинка на гидроксидах железа	126
4.4. Минеральная ассоциация донных отложений техногенных водоемов.....	127
5. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СОСТАВ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКУЮ ЗОНАЛЬНОСТЬ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СУЛЬФАТОВ	129
5.1. Особенности состава вод и сульфатов	129
5.2. Растворимость сульфатов	132
5.3. Разделение металлов в сульфатных растворах в капиллярных средах	134
5.4. Динамика дегидратации и окисления железа в сульфатах.....	137
5.5. Влияние возраста техногенных изменений	141
Заключение	143
Литература	144

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований. Южный Урал – одна из крупнейших горнодобывающих провинций, в которой ресурсы цинка связаны с медно-цинковыми колчеданными и цинковыми стратиформными месторождениями. Многие месторождения в той или иной степени подвержены гипергенным изменениям, в результате которых могут формироваться новые минералы цинка. Однако, в настоящее время крайне мало систематических данных о минералах цинка в зоне окисления сульфидных месторождений Южного Урала [Емлин, Рылова, 1986; Трофимов и др., 1992; Токсичные..., 2014]. Их слабая изученность отчасти объясняется отсутствием на Южном Урале промышленных гипергенных цинковых руд, развитых в других регионах мира: Силезии, Сардинии и др. [Hitzman et. al., 2003, Leach et al., 2010; Токсичные..., 2014]. Несмотря на отсутствие этих руд на Южном Урале, изучение гипергенных минералов цинка представляется важным. Цинк относится к токсичным элементам, поэтому с точки зрения защиты окружающей среды информация о минералах цинка является актуальной: гипергенные минералы могут быть как вторичным источником этого металла, так и выступать в качестве депонирующей среды. Данные о формах фиксации цинка необходимы для разработки методик переработки техногенных отходов, руд, также для совершенствования природоохранных мероприятий.

Цель работы: Выявление закономерностей распределения гипергенных минеральных форм цинка в природных и техногенных зонах окисления на сульфидных месторождениях Южного Урала.

Задачи:

- Установить состав гипергенных минеральных ассоциаций в природных и техногенных зонах окисления сульфидных месторождений цинка на Южном Урале;
- Выявить кристаллохимические особенности гипергенных цинк-содержащих слоистых силикатов;
- Определить причины зональности агрегатов техногенных цинксодержащих водорастворимых сульфатов;

Объекты исследования.

Поставленные задачи решаются на примере Верхне-Аршинского и Амурского сульфидных стратиформных цинковых, Блявинского и Яман-Касинского медно-цинковых колчеданных месторождений.

В качестве опорных выбраны наиболее контрастные по ряду признаков месторождения, которые отличаются по минеральному составу руд и типу вмещающих

пород, а также по степени развития природных процессов гипергенеза. На выбранных объектах по-разному проявлены процессы техногенеза: Амурское месторождение не эксплуатировалось, Юбилейное – эксплуатируется в настоящее время, на Яман-Касинском эксплуатация на момент исследований была завершена около 5 лет назад, на Блявинском и Верхне-Аршинском – более 30 лет назад.

Работа основана на оригинальном материале, отобранном автором на Амурском, Верхне-Аршинском, Блявинском и Яман-Касинском месторождениях. Для сравнения привлекались материалы по другим месторождениям, отобранные автором, руководителем и сотрудниками Института минералогии УрО РАН.

Для выполнения работы применены следующие методы и подходы:

Полевые методы включали документацию керн разведочных скважин и участков развития техногенной минерализации, отбор систематических коллекций водорастворимых сульфатов и глинистых образований, проведение замеров pH и Eh in situ техногенных растворов.

Лабораторные исследования. Использовались методы оптической микроскопии, рентгеноструктурного (УРС-2, ДРОН-2.0, Shimadzu-6000, аналитики П. В. Хворов, Е. Д. Зенович, Т. М. Рябухина) и электронографического анализа (ЭМР-100, аналитики В. А. Котляров, И. А. Блинов), термогравиметрии (Q1500, аналитик П. В. Хворов), растровой электронной микроскопии с энерго-дисперсионными анализаторами (РЭММА-202М, аналитик В. А. Котляров, Tescan VEGA-3, И. А. Блинов, LEO аналитик А. Т. Титов). Для определения химического состава привлечены атомно-абсорбционный (Perkin-Elmer 3110 пламя ацетилен-воздух, аналитик М. Н. Маляренко) и классический метод «мокрой» химии (Г. Ф. Лонцакова, Л. Г. Удачина), а также рентгено-флуоресцентный анализ (INNOV-X-alfa, аналитик И. А. Блинов). Для изучения динамики окисления руд конкретных месторождений и сорбции цинка смектитами и гидроксидами железа автором была поставлена серия экспериментов.

Практическая значимость

В настоящее время считается перспективным извлечение металлов из многокомпонентных рудничных вод [Белобаба и др., 2011; Шадрунова, Орехова, 2011; Лебедь и др., 2011]. Информация о техногенных минералах цинка и определение причин зональности корок водорастворимых сульфатов необходима для совершенствования технологии комплексного извлечения цинка из руд. Определение кристаллохимических особенностей цинк-содержащих слоистых силикатов на Амурском месторождении необходимо при возможной отработке несulfидных цинковых руд. Данные о минералах цинка и минеральных ассоциациях в природных и техногенных зонах окисления найдут

применение при совершенствовании технологий экологической оценки результатов горнодобывающей деятельности.

Личный вклад автора заключается в участии во всех этапах исследований: сборе фактического материала, подготовке проб, проведении анализов, расшифровке и интерпретации полученных данных.

Научная новизна

1. В бурых железняках стратиформных месторождений впервые установлены гипергенные цинк, латунь, сфалерит, цинкит, содержащие цинк минералы группы крандаллита.

2. Охарактеризован основной носитель цинка в несulfидных рудах Амурского месторождения – смешанослойный смектит-хлорит.

3. Установлены основные формы фиксации цинка в природных зонах окисления sulfидных месторождений Южного Урала: связанная со слоистыми силикатами и сорбированная на гидроксидах железа.

4. Для стратиформных цинковых и колчеданных медно-цинковых месторождений показано сходство минерального состава техногенных sulfатов на уровне групп и различие в пределах минеральных видов.

Работа состоит из введения, заключения, пяти глав основного текста и приложения, содержит 163 страницы текста, 77 рисунков, 45 таблиц. В списке литературы 123 наименования, в том числе 8 фондовых и 115 опубликованных источников.

Первая глава содержит обзор типов цинковых месторождений и минералов цинка, характерных для зон окисления. Вторая глава посвящена описанию геологического строения объектов исследования и результатам экспериментального окисления sulfидных руд конкретных месторождений. В третьей главе приводится описание гипергенных минералов изученных месторождений в соответствии с минералогической классификацией. Четвертая глава посвящена минеральным ассоциациям зон окисления. В пятой главе рассмотрены особенности минеральной ассоциации sulfатов испарительного барьера, обсуждаются причины зональности водорастворимых sulfатов и обобщаются данные по техногенным образованиям на месторождениях, а также приводятся экспериментальные данные.

На защиту выносятся три защищаемых положения:

Защищаемое положение 1. Собственные минералы цинка в природных зонах окисления sulfидных месторождений на Южном Урале редки и представлены на стратиформных месторождениях цинка самородными формами (цинк, цинкистая медь),

цинкитом, сфалеритом, а также цинк-содержащими слоистыми силикатами. На колчеданных медно-цинковых – водорастворимыми сульфатами, редко – цинкистой медью, цинкитом, гипергенным сфалеритом и карбонатами (смитсонит, монгеймит).

Защищаемое положение 2. В линейной зоне окисления Амурского месторождения цинк концентрируется в виде структурной примеси в неупорядоченном хлорит-сметтите, который образуется в результате воздействия растворов, возникающих при окислении сульфидных руд, на силикатные породы.

Защищаемое положение 3. В техногенных зонах окисления южноуральских месторождений водорастворимые сульфаты цинка представлены госларитом, продуктами его дегидратации, дитрихитом и цинкокопиапитом, изоморфная примесь цинка характерна для минералов групп эпсомита, мелантерита и продуктов их дегидратации, галотрихита и копиапита. Собственные сульфаты цинка образуются из кислотных растворов только на ранней стадии техногенеза при незначительном вовлечении в процессы окисления пирита, на более поздних стадиях цинк входит в сульфаты в качестве изоморфной примеси.

Апробация работы

Материалы диссертации представлялись на конференциях: Школа экологической геологии (Санкт-Петербург, 2005, 2008); Школа металлогении древних и современных океанов (Миасс, 2006–2013); Минералы: строение, свойства, методы исследования (Миасс, 2009, 2010); Минералы и минералообразование в природных и техногенных процессах (Уфа, 2009); Уральская минералогическая школа (Екатеринбург, 2009, 2011); Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий, современное минералообразование (Чита, 2010). На международных конференциях: XI международная конференция: Мёссбауэровская спектроскопия и ее применение (Екатеринбург, 2009); Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов (Санкт-Петербург, 2011), Глины, глинистые минералы и слоистые материалы (Санкт-Петербург, 2013).

По теме диссертации опубликовано 26 работ, из них 3 – в журналах списка ВАК.

Благодарности

Автор благодарен руководителю д.г.-м.н. Е. В. Белогуб, а также д.г.-м.н. В. В. Масленникову, к.т.н. В. А. Котлярову, к.г.-м.н. К. А. Новоселову, Н. И. Вализер, М. Н. Маляренко и аналитикам к.г.-м.н. П. В. Хворову., Е. Д. Зенович, Т. М. Рябухиной, Г. Ф. Лонцаковой, Л. Г. Удачиной, К. А. Филипповой. Автор признателен за помощь при проведении полевых работ к.г.-м.н. Е. Е. Паленовой, И. Е. Архирееву, Н. С. Архиреевой, за изготовление препаратов – Н. П. Ивановой, И. В. Кислюк, Е. В. Кустовой. За

внимательное прочтение и критическое отношение к тексту – к.г.-м.н. Ю. Д. Крайневу, к.г.-м.н. Н. Н. Анкушевой, к.г.-м.н. Д. А. Артемьеву, к.г.-м.н. И. Ю. Мелекесцевой, к.г.-м.н. Г. Г. Кораблеву, к.г.-м.н. Е. П. Щербаковой, О. В. Блиновой, за помощь с математической обработкой экспериментальных данных – к.м.н. Е. В. Дутиковой.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № 01201350139, грантов РФФИ 10-05-96015, 12-05-31188 мол_а, и программы Президиума УрО РАН (15-11-5-23).

Глава 1. МЕСТОРОЖДЕНИЯ И МИНЕРАЛЫ ЦИНКА

В мире цинк добывается из сульфидных и окисленных руд («несульфидных» – «nonsulfide» по Р. Хицману [Hitzman, 2003]. Сульфидные цинковые руды связаны с месторождениями колчеданной формации, стратиформными и жильными скарновыми месторождениями, из которых максимально эксплуатируются колчеданные и стратиформные объекты. Зоны окисления могут быть развиты на месторождениях всех формационных типов. В настоящее время окисленные руды цинка эксплуатируются в Иране, Турции, недавно закончилась отработка окисленных руд месторождения Шаймерден в Казахстане. Однако потенциал окисленных руд цинка далеко не исчерпан, в том числе и на территории России.

1.1. Типы месторождений цинка на Южном Урале

На Южном Урале известно более 30 месторождений цинка [Контарь, Либорава, 1997]. Наиболее распространенными являются колчеданные вулканогенно-осадочные (VMS) месторождения; стратиформное цинковое оруденение в осадочных породах встречается значительно реже.

В зависимости от геодинамического положения, состава руд и вмещающих пород цинксодержащие колчеданные месторождения в соответствии с принятой классификацией делятся на следующие формационные типы: уральский (медно-цинковый) и куроко (золото-барит-полиметаллический) [Зайков и др., 2001] (табл. 1.1). В данной работе рассмотрены два месторождения уральского типа – Блявинское и Яман-Касинское (рис. 1.1).

Таблица 1.1

Характеристика основных типов цинковых месторождений Южного Урала

[по Зайкову и др., 2006 с изменениями]

	Типы месторождений		
	Медно-цинково-колчеданная (уральский)	Золото-колчеданно-полиметаллическая (куроко)	Стратиформные
Вмещающие породы	риолиты, дациты, базальты	риолиты, базальты, андезиты	карбонатные осадочные, сланцы, вулканокластические
Средние содержания: Cu; Zn; Pb (мас. %)	1.7; 2.1; 0.1	1.6; 2.5; 0.65	0.1; 1.83–24.9; 0.53–5.9
Примеры	Учалинское, Яман-Касинское, Блявинское, Юбилейное	Александринское, Таш-Тау, Куль-Юрт-Тау	Верхне-Аршинское, Амурское

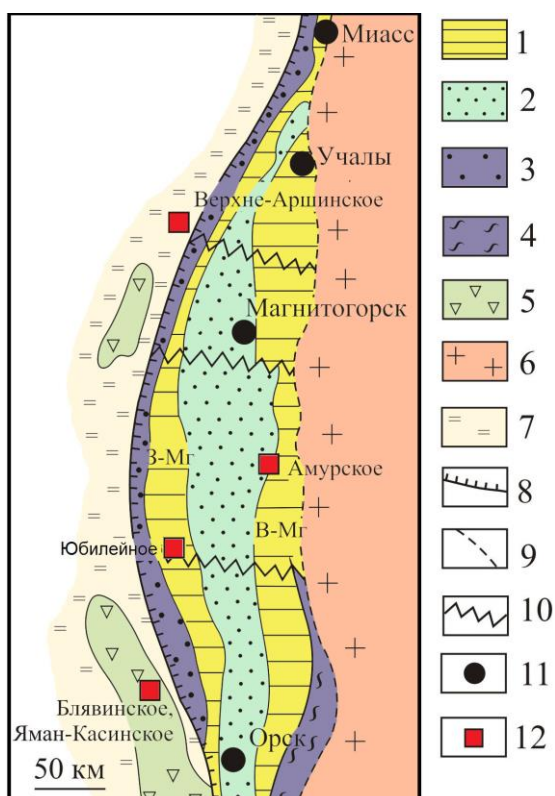


Рис. 1.1. Расположение объектов исследования в палеогеодинамических структурах Южного Урала, по В.В. Зайкову [2001] с изменениями.

1 – палеоостровные дуги (З-Мг – Западно-Магнитогорская, В-Мг – Восточно-Магнитогорская); 2 – междуговой бассейн; 3–5 – офиолитовые зоны: 3 – Присакмарская (фрагмент силурийского спредингового бассейна), 4 – Домбаровская (задуговой бассейн в тылу Восточно-Магнитогорской палеоостровной дуги), 5 – краевые аллохтоны, включая Сакмарскую зону, фрагменты спредингового бассейна; 6 – Восточно-Уральское поднятие; 7 – зона Урал-Тай; 8–9 – сутурные зоны: 8 – Главного Уральского разлома, 9 – Восточного Уральского разлома; 10 – скрытые поперечные разломы; 11 – города; 12 – месторождения (объекты исследования).

Колчеданные месторождения залегают в вулканокластических породах с низкой буферизирующей способностью. Охарактеризованные объекты уральского типа приурочены к породам риолит-базальтовой формации.

Колчеданные руды весьма разнообразны. По текстуре выделяют массивные и пятнистые с преобладанием сульфидных минералов, а также прожилковые, вкрапленные и полосчатые со значительным содержанием нерудных минералов. Главными сульфидными минералами во всех типах месторождений являются пирит, халькопирит и сфалерит, второстепенными – пирротин, галенит и блеклые руды, которые также могут концентрировать цинк. Список редких сульфидных минералов содержит более 30 минеральных видов [Зайков, 2006]. Нерудные минералы представлены, в основном, кварцем, серицитом, хлоритом, плагиоклазами. Карбонаты в рудах, в целом, распространены незначительно.

Стратиформные месторождения залегают среди морских осадочных пород [Капола, 1993]. На Южном Урале стратиформное свинцово-цинковое оруденение обнаружено в пределах Западно-Уральской мегазоны (Медведевское, Беркутовское, Верхне-Аршинское), Магнитогорской палеоостроводужной системы (Амурское) и Восточно-Уральского поднятия (Биксизак, Андрее-Юльевская группа) [Контарь, Либарова, 1997; Новоселов, Белогуб, 2008]. Из стратиформных месторождений в работе рассмотрены Амурское и Верхне-Аршинское.

Карбонатные породы, которые часто присутствуют в разрезе стратиформных месторождений, являются наиболее активными ощелачивающими породами [Емлин, 1991].

Прослои силикатных терригенных, вулканокластических пород активны в меру распространения в них темноцветных минералов – чем больше темноцветных силикатов, тем, как правило, выше химическая активность и выше ощелачивающее действие.

Руды часто массивные, густовкрапленные, реже наблюдаются прожилковые и убого-вкрапленные руды. Главные минералы – пирит, пирротин, галенит, сфалерит; второстепенные – халькопирит, блеклые руды; нерудные – доломит, кварц, турмалин, реже мусковит, хлорит.

В целом, вмещающие породы на различных типах месторождений по отношению к кислотным растворам имеют различную химическую активность. Наиболее активными являются карбонатные породы. Из силикатных пород кислотные растворы сильнее ощелачивают ультраосновные породы, затем следуют базальты. Наименьшее ощелачивающее действие оказывают риолиты [Емлин, 1991]. Таким образом, вмещающие породы стратиформных месторождений более активны и сильнее ощелачивают растворы, чем на колчеданных месторождениях.

1.2. Строение зон окисления сульфидных месторождений

Зона окисления – верхняя (близкая к поверхности) окисленная часть месторождений, расположенная выше уровня грунтовых вод. В зоне окисления первичные сульфидные минералы полностью или частично перешли в окисные соединения [Геологический словарь, 1960].

В зоне окисления выделяют несколько подзон (сверху вниз): полного окисления («железная шляпа»), выщелачивания и вторичного обогащения (рис. 1.2) [Смирнов, 1955]. Стоит заметить, что эта схема разработана, главным образом, для колчеданных и медно-порфировых месторождений меди. На месторождениях типа SEDEX в полном профиле выделяются зоны (сверху вниз): «железной шляпы», окисленных силикатных цинковых руд, окисленных карбонатных цинковых руд (рис. 1.3) [Hitzman et al., 2003]. Однако из-за особенностей состава руд и вмещающих пород зоны обогащения цинком могут быть перемещенными, удаленными или вообще отсутствовать и в таком случае после железной шляпы сразу залегают сульфидные руды.

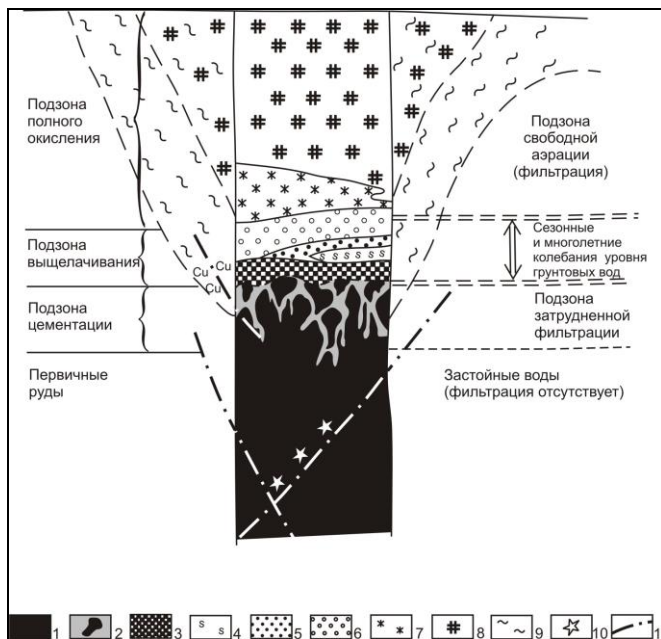


Рис. 1.2. Идеализированная схема контрастно дифференцированной зоны окисления высокосульфидного месторождения [по Белолюб, 2009ф].

1 – первичные руды; 2 – дезинтегрированные первичные руды, сцементированные вторичными сульфидами, преимущественно меди; 3 – остаточные сульфидные сыпучки; 4 – серные сыпучки; 5 – кварцево-баритовые сыпучки с вторичными сульфидами, преимущественно железа и свинца; 6 – кварцево-баритовые сыпучки; 7 – ярозит; 8 – бурые железняки ящичные и охристые; 9 – глинистые изменения пород; 10 – минерализация в тектонических зонах; 11 – тектонические зоны.

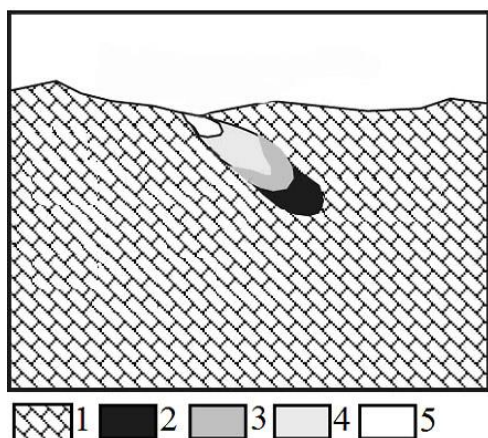


Рис. 1.3. Зона окисления стратиформных свинцово-цинковых месторождений, залегающих в карбонатных породах [по Hitzman et al., 2003].

1 – вмещающие породы, преимущественно карбонатного состава, 2 – сульфидные руды, 3 – окисленные карбонатные руды, 4 – силикатные цинковые руды, 5 – железная шляпа

Вторичные минералы цинка могут встречаться как в подзоне полного окисления, так и в более низких подзонах. Однако существует общая тенденция: с глубиной происходит снижение количества цинковых минералов и изменение классов минералов [Coppola et al., 2009]. Характер изменения цинковых минералов зависит от геологического строения месторождения: расположения рудного тела относительно дневной поверхности, положения разломов, от состава вмещающих пород, гидродинамического режима и др. [Hitzman et al., 2003]. Значительная часть промышленных гипергенных цинковых руд формировалась при изменении полого-падающих первичных рудных тел, или же накапливалась в карстовых воронках [Hitzman et al., 2003; Boni et al., 2007; Coppola et al., 2009].

В целом, гипергенная цинковая минерализация характерна для ассоциаций «железной шляпы», где цинк встречается в форме карбонатов и силикатов, а также в сорбированной на глинах и гидроксидах железа форме. В более глубоких горизонтах зоны окисления собственные минералы цинка редки и могут быть представлены гипергенными сульфидами [Белолюб и др.,

2006; Plimer, 2008], а также самородным цинком, оксидами, карбонатами, силикатами [Трофимов и др., 1992; Hitzman et al., 2003; Plimer, 2008].

При эксплуатации цинковых месторождений огромные объемы руд и вмещающих пород извлекаются на дневную поверхность. Техногенные процессы способствуют физическому измельчению и сепарации вещества, обеспечивая повышенное содержание цинка и меди в мелкой фракции, что предопределяет быструю мобилизацию цинка уже на первой стадии механической миграции [Емлин, Рылова, 1986].

Измельчение горной массы, увеличение доступа кислорода воздуха интенсифицирует процессы окисления сульфидов, а также преобразования силикатов и других минералов вмещающих пород. Техногенное спонтанное окисление происходит при всех технологических процессах от добычи до обогащения руд, при этом также применяется искусственное бактериальное окисление при гидрометаллургической переработке руд.

При окислении в условиях отработанного карьера характерной чертой являются высокие скорости окисления руд и как следствие – высокие концентрации металлов в растворах, как правило, более низкий рН и высокий Eh, чем в природных водах зоны окисления. Эти различия в концентрациях растворов меняют среду минералообразования, следовательно, и техногенное минеральное разнообразие [Чантурия и др., 2005].

1.3. Особенности поведения сульфидных цинковых руд при окислении

Известно, что цинк – довольно подвижный элемент в условиях земной поверхности. Подвижность цинка связана с его способностью образовывать водорастворимые формы при окислении серы сфалерита до SO_4^{2-} .

Растворение сульфидных цинковых руд и самого сфалерита изучено весьма детально. На сегодняшний день многочисленными исследователями выделяется несколько механизмов окисления сульфидных руд [Эммонс, 1935; Смирнов, 1955; Чантурия и др., 2005]:

Окисление сульфидов кислородом воздуха без участия воды постоянно происходит в атмосфере воздуха, но в нормальных условиях в чистом виде этот процесс происходит очень медленно и зачастую незаметен.

Окисление сульфидов в водной среде происходит за счет растворенного кислорода воздуха с образованием соответствующего сульфата и уменьшением рН среды. При окислении пирита возникает серная кислота и сульфат окисного железа, которые ускоряют окисление других сульфидов.

Растворение сульфида в кислых средах с образованием сероводорода и окисление последнего до элементарной серы, тиосульфат-иона, полисульфатов, сульфитов или сульфатов. Сфалерит, как большинство сульфидов, растворяется с образованием сульфата. Повышение концентрации Fe^{3+} в растворе от 0.02 до 0.2 г-ион/дм³ увеличивает скорость растворения сфалерита в два раза. Добавка в эти же растворы гуминовых веществ до 5 г/дм³ увеличивает скорость растворения в 4 раза [Халезов, 2008].

В основном, происходит окислительное растворение сульфидов под действием кислорода и ионов трехвалентного железа. Скорости этих процессов одного порядка. Неокислительное растворение носит сугубо подчиненный характер. Изучение взаимодействия сульфидов с растворами HCl показало, что в растворение заметный вклад вносят окислительные реакции, даже в условиях неокисляющей кислоты.

В кислых растворах растворимость кислорода снижается и его влияние относительно невелико. Поэтому основным окислителем является ион Fe^{3+} . Состав продуктов окисления минералов также зависит от гидрологических условий и концентрации окислителя в растворе [Чантурия и др., 2005].

Электрохимическое окисление вносит наиболее существенный вклад. Сульфидные минералы обладают высокой проводимостью, обуславливающей наличие скачка потенциала на границе сульфид-раствор. Такие сульфиды как пентландит, ковеллин, галенит и пирротин по проводимости приближаются к металлам. К минералам-полупроводникам с хорошей проводимостью могут быть отнесены пирит, борнит, халькозин, халькопирит, арсенопирит. Проводимость сфалерита часто определяется наличием примесей железа, кадмия и других металлов [Чантурия и др., 2005].

Последовательность окисления сульфидных минералов в кислых средах, определенная исходя из ряда электродных потенциалов, сохраняется независимо от состава газовой фазы раствора, но изменяется при переходе от раствора серной кислоты к раствору FeCl_3 :

в растворе H_2SO_4 : сфалерит → галенит → пентландит → пирротин → пирит;

в растворе FeCl_3 : галенит → пентландит → сфалерит → пирит → халькопирит → пирротин.

При попеременном увлажнении и высыхании образование водорастворимых продуктов протекает более интенсивно из-за попеременного окисляющего действия кислорода и Fe^{3+} [Чантурия и др., 2005].

Дефекты кристаллической решетки, неоднородность сульфидных зерен и наличие сростков с другими сульфидами или оксидами создает разность потенциалов, определяющую электрохимическое окисление минералов. Некоторые сульфиды имеют дефектную структуру и неравномерное распределение дефектов; различные грани, ребра, вершины и сечения одного и того же кристалла могут иметь различный потенциал. О большей скорости окисления богатого

изоморфными примесями сфалерита и пирита упоминается во многих литературных источниках [Эммонс, 1935; Листова, Бондаренко, 1969; Емлин, 1991]. Различные примеси создают дефекты и напряжения в кристаллической структуре, и как следствие, влияют на скорость окисления сульфидов. Экспериментальные данные по электролитическому окислению показывают, что чистый сфалерит травится медленно, но примесь железа усиливает окисление [Thornber, 1985].

Воздействию бактерий подвергается большое количество сульфидов: пирит, арсенопирит, антимонит, галенит, сфалерит и другие. Скорость бактериального окисления увеличивают изоморфные примеси, дефекты кристаллической решетки, наличие сростков сульфидов [Башлыкова и др., 2005].

Температура среды является одним из главных факторов при скорости окисления. Известно, что повышение температуры на 10 °С увеличивает скорость протекания большинства окислительных реакций в 2–4 раза, но понижает растворимость газов, например растворимость кислорода 4.9 и 3.1 мл в 100 мл воды при 0 и 20 °С соответственно. Для жизнедеятельности окисляющих бактерий оптимальными температурами является интервал 30–32 °С [Башлыкова и др., 2005].

Текстурно-структурные характеристики руд оказывают влияние на кинетику процесса. Руды мелкозернистые, колломорфные, трещиноватые, а также, руды, содержащие большое разнообразие сульфидов, при одинаковых условиях будут разрушаться быстрее, чем крупнокристаллические плотные мономинеральные. Так, руды месторождения Летнее окисляются медленнее, чем руды Яман-Касы, в которых за 120 суток окислилось более половины сфалерита с образованием сульфатов [Вигдергауз и др., 2008]. Тонкозернистые биоморфные руды Яман-Касинского месторождения при хранении, как в открытых, так и лабораторных условиях сначала «потеют», а потом очень быстро покрываются корочками сульфатов, сначала белого, а затем – желтоватого цвета. Согласно результатам А.П. Седовой и Е.П. Щербаковой [1999] рН жидкости изменяется от 1 до 2, содержание SO_4^{2-} соответствует 0.01 М H_2SO_4 . Среди твердых продуктов окисления выявлены сульфаты R^{2+} металлов, принадлежащие к серии одноводных ссомольнокит–ганнингит–пуатвенит, а также англезит. Окрашенные сульфаты были определены как сульфаты Fe^{3+} - ремерит и ромбоклаз [Седова, Щербакова, 1999].

Экспериментальное окисление колломорфных и зернистых руд близкого химического и минерального состава из Западно-Озерного колчеданного месторождения показало большую скорость окисления колломорфных руд вследствие быстрого вывода в раствор железа из колломорфного пирита [Белогуб, Маляренко, 2006].

1.4. Минералы цинка в зонах окисления

Гипергенные процессы проявляются не только в окислении и растворении сульфидов, но и также в образовании новых минералов. При этом возможен рост цинковых минералов в свободном объеме как при непосредственном отложении из растворов, так и в результате реакций замещения или обмена. Возможен также вариант сорбции цинка из ненасыщенных растворов. Ниже приведена характеристика основных минералов цинка, встречающихся в зонах окисления природного и техногенного происхождения (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Основные минералы цинка, описанные в зонах окисления Урала

Минеральный класс	Название минерала	Формула	
самородные	самородный цинк	Zn	
сульфиды	сфалерит	ZnS	
оксиды и гидроксиды	цинкит	ZnO	
силикаты	виллемит	Zn ₂ SiO ₄	
	гемиморфит	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ×H ₂ O	
	бейлихлор	(Zn,Fe ²⁺ ,Al,Mg) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	
	соконит	Na _{0,3} Zn ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ×nH ₂ O	
сульфаты	цинкозит	ZnSO ₄	
	ганингит	ZnSO ₄ ×H ₂ O	
	бойлеит	ZnSO ₄ ×4H ₂ O	
	бианкит	ZnSO ₄ ×6H ₂ O	
	госларит	ZnSO ₄ ×7H ₂ O	
	цинкмелантерит	(Zn,Cu,Fe ²⁺)SO ₄ ×7H ₂ O	
	дитрихит	ZnAl ₂ (SO ₄) ₄ ×22H ₂ O	
	цинкбилинит (?)	ZnFe ³⁺ ₂ (SO ₄) ₄ ×22H ₂ O	
	цинккопиаптит	ZnFe ³⁺ ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ×20H ₂ O	
	ктенасит	(Cu,Zn) ₅ (OH) ₆ (SO ₄) ₂ ×6H ₂ O	
	чангоит	Na ₂ Zn(SO ₄) ₂ ×4H ₂ O	
		семейство алунита	AB ₃ (XO ₄) ₂ (OH) ₆ *
	карбонаты	смитсонит	ZnCO ₃
гидроцинкит		Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	

Примечание. * – минералы этой группы принадлежат к классам сульфатов, фосфатов, арсенатов и характеризуются большим разнообразием катионов, среди них выделяются цинковые разновидности с содержаниями Zn до 10 мас. %.

Самородный цинк Zn. Долгое время считалось, что формирование самородного цинка в природе невозможно. Однако уже более ста лет отмечаются находки самородного цинка (в книге [Transactions..., 1908] упоминается работа Park J. Occurrence of Native Zinc at Nare Creek, Thames Trans, 1891). Их достоверность ставилась под сомнение. У. Эммонс в главе, посвященной минералам, образующимся из рудничных вод, писал: «О находках самородного цинка сообщалось ранее, но его находки сомнительны» [Emmons, 1917: с. 113]. Вместе с тем, со

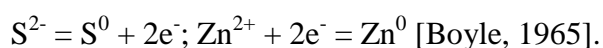
временем были опубликованы сведения о новых находках цинка, в том числе, и в зонах окисления.

В зоне криогенного гипергенеза гроздьевидный самородный цинк в ассоциации со льдом, серебром, гидроксидами железа и марганца отмечен на руднике Эльза в Канаде [Boyle, 1961, 1965]. Позднее в литературе неоднократно появлялись сообщения о находках самородного цинка и цинкистой меди в гипогенных [Новгородова, 1983] и гипергенных [Clarc, Sillitoe, 1970; Трофимов и др., 1992; Зайков, Сергеев, 1993; Некрасова и др., 2007; Белогуб, 2009ф и др.] минеральных ассоциациях. В зоне развития многолетнемерзлых пород Аляски цинк отмечен в россыпях золота [Boyle, 1979; Bliss et al., 1988]. Цинкистая медь была выявлена в сыпучках подзоны выщелачивания зоны окисления Гайского месторождения [Трофимов и др., 1992; Зайков, Сергеев, 1993]. Бактериоморфные выделения цинкистой меди известны в океанических донных отложениях из района гидротермального поля ТАГ [Dekov et al., 1999].

На Урале самородный цинк и цинкистая медь впервые описаны в 1950-х гг. в гидротермальных образованиях [Clarc, Sillitoe, 1970; Новгородова, 1983]. А. А. Некрасовой с соавторами [2007] цинк установлен в зонах окисления месторождения Васин Кумакского рудного поля, где ранее в первичных рудах этот минерал был выявлен М. И. Новгородовой [1983]. Также самородный цинк был обнаружен в коре выветривания Мраморской зоны смятия (Средний Урал) и нескольких других месторождениях и проявлениях. Все перечисленные гидротермальные объекты располагаются в пределах крупных долгоживущих шовных зон. «Присутствие металлического цинка в верхних частях разреза, некоторые особенности его состава и форм выделения, характеризующие весьма неравновесные, часто «взрывные» условия образования, свидетельствуют или о сопряженности корообразования и молодых (мезо-кайнозойских) активизационных процессов, или о наложении последних на кору выветривания» [Некрасова и др., 2007]. На колчеданных месторождениях цинкистая медь выявлена в кварцевой и пирит-серно-кварцевой сыпучках Гайского месторождения [Трофимов и др., 1992; Зайков, Сергеев, 1993]. Цинк обнаружен в технологической пробе окисленных руд месторождения Муртыкты [Белогуб, 2009ф].

Как отмечалось выше, долгое время формирование самородного цинка подвергалось сомнению из-за высокой электроотрицательности самого металла [Emmons, 1917]. Позже, при накоплении фактического материала, была признана возможность его существования в самородном виде. А в начале второй половины XX в. работы Р. Бойля, А. Кларка и Р. Силитоу [Boyle, 1961, 1965; Clark, Sillitoe, 1970] доказали возможность гипергенного происхождения цинка.

Формирование цинка объясняется его восстановлением из растворов за счет органических соединений или за счет реакции восстановления серы:



М. И. Новгородова [1983] установила закономерность возникновения ассоциации самородных металлов в конце стадии кислотного выщелачивания. Известно, что повышение кислотности растворов вызывает реакции восстановления. При этом растворы с повышенной кислотностью являются протонными средами, где дополнительное окисление и генерацию водорода вносят реакции типа $Fe^{2+} + H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 0.5H_2\uparrow$. Следовательно, в кислых растворах, богатых ионами водорода, растворенные ионы металлов должны находиться в высокой степени окисления, тогда как газовая фаза будет обогащена восстановленными фазами [Новгородова, 1983]. Несмотря на то, что М. И. Новгородова данный механизм описала для гидротермальных сред, он может реализоваться и при гипергенезе, различие состоит лишь в температурном режиме минералообразования. На основании находок бактериоморфной цинкистой меди предполагается возможность ее биогенного образования [Dekov et al., 1999].

Сфалерит ZnS описан в зонах окисления многих сульфидных месторождений мира [Смирнов, 1955; Hitzman et al., 2003; Boni et al., 2007 и др.], в торфах, в которые разгружаются воды из отвалов Ново-Урского месторождения (Кемеровская область) [Мягкая и др., 2013], в углях [Константинов, 1963], черных сланцах [Albarede, 2004] и других обстановках.

На Южном Урале гипергенный сфалерит описан на Западно-Озерном, Джусинском, Александринском месторождениях, диагностика подтверждена рентгено-спектральным микроанализом [Belogub et al., 2003, 2008; Белогуб и др., 2006]. Характерной особенностью этого сфалерита является отсутствие примеси железа и эмульсионной вкрапленности халькопирита, в то время как в некоторых образцах первичных руд сфалерит был насыщен вкрапленниками халькопирита. Вторичной формой выделений сфалерита являются коллоидные зональные образования [Белогуб, 2009ф].

Цинкит ZnO практически нерастворим, редок и обычно встречается в зоне выщелачивания; известны псевдоморфозы цинкита по сфалериту [Живописцев, Селезнева, 1975]. На Южном Урале цинкит был встречен в зоне выщелачивания Гайского месторождения [Пшеничный, 1975; Трофимов и др., 1992].

Силикаты цинка

Виллемит Zn_2SiO_4 достаточно редкий минерал, известен на нескольких месторождениях Мира [Кудрявцева и др., 2006; Hitzman et al., 2003]. Происхождение виллемита остается дискуссионным [Hitzman et al., 2003].

Гемиморфит $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ типичен для зон окисления стратиформных цинковых и свинцово-цинковых месторождений, где его образование зависит от локальных соотношений рН и активности уголекислоты и кремнезема [Яхонтова, Грудев, 1986; Яхонтова, Зверев, 2000;

Hitzman et al., 2003]. Широко развивается в зонах окисления, преимущественно за счет переработки карбонатов цинка соответствующими водами [Смирнов, 1955], а также за счет изменения вулканических порфировых пород [Ивлев, 2007]. В зоне окисления гемиморфит является устойчивым минералом, часто сохраняется в полностью окисленных рудах [Смирнов, 1955, Coppola et al., 2008] и является одним из главных рудных минералов для большинства «несульфидных» месторождений Силезии, Сардинии, Ирана и др. [Hitzman et al., 2003]. Образование гемиморфита относится к поздним стадиям развития зоны окисления, так как для них характерно относительное усиление роли кремнекислоты [Чухров, 1950].

Слоистые силикаты. Цинк способен входить в кристаллическую решетку слоистых силикатов [Hydrous..., 1991; Brigatti et al., 1996; Undabeytia et al., 1996; Higashi et al., 2002; Kharitonova et al., 2004]. Наиболее распространенными цинксодержащими минералами среди слоистых силикатов являются хлориты и смектиты.

В основе структуры слоистых силикатов лежит чередование слоев сеток кремнекислородных тетраэдров, связанных общими вершинами со слоем октаэдров с R^{2+} или R^{3+} в центре и гидроксильными группами в двух из шести вершин [Дриц, Сахаров 1976; Hydrous..., 1991]. Пакеты слоев связаны между собой при помощи щелочных катионов в слюдах, или слабых водородных связей бруситового слоя в хлоритах. В смектитах связь между слоями осуществляется посредством гидратированных щелочных или щелочноземельных катионов; состав ионно-обменных катионов может изменяться при изменении состава поровых вод. Цинк в слоистых силикатах может находиться в октаэдрическом слое и в межслоевой ионно-обменной позиции [Jacquat et al., 2009].

В группу хлоритов входят клинохлор $(Mg,Fe)_{4,75}Al_{1,25}[Al_{1,25}Si_{2,75}O_{10}](OH)_8$, шамозит $(Fe^{2+},Fe^{3+},Mg,Al)_6(Al,Si)_4O_{10}(OH,O)_8$, бейлихлор $(Zn,Fe^{2+},Al,Mg)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$ и др. Цинковые хлориты образуются при региональном метаморфизме или гипергенезе за счет преобразования пироксенов, амфиболов, цветных слюд [Hydrous..., 1991]. Следует отметить, что в гидротермально-измененных рудовмещающих породах колчеданных месторождений в составе хлоритов наблюдаются вариации. Особенно явные неоднородности отмечаются в содержаниях цинка, марганца и железа [Русинов, 1989].

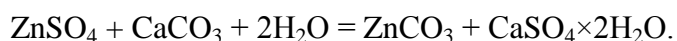
В группу смектитов входят монтмориллонит $(Na,Ca,K)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \times nH_2O$, нонтронит $Na_{0,3}Fe_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \times nH_2O$ и ряд других минеральных видов, включая соконит $Na_{0,3}Zn_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \times nH_2O$. Между минеральными видами существуют непрерывные изоморфные ряды [Hydrous..., 1991]. Структура цинкового смектита – соконита и его состав сильно изменчивы. Чаще всего смектитовые (соконитовые) слои входят в состав неупорядоченных смешаннослойных структур, которые сложно отнести к определенному минеральному виду [Дриц, Коссовская, 1990; Hydrous..., 1991]. Они распространены на

цинковых месторождениях, в особенности на гипергенных несурьфидных объектах [Hitzman et al., 2003].

Соконит однозначно установлен на гипергенном цинковом месторождении Шаймерден (Казахстан), где он является главным минералом глинистых руд [Boland et al., 2003].

Карбонаты цинка

Главными карбонатами цинка являются *смитсонит* $ZnCO_3$ и *гидроцинкит* $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$. Показан механизм образования смитсонита из раствора сульфата цинка и кальцита по реакции [Смирнов, 1955]:



В природе смитсонит образуется при прохождении растворов солей цинка через толщи известняков [Смирнов, 1955] или при замещении гемиморфита [Ивлев, 2007].

Помимо смитсонита, из растворов может отлагаться *гидроцинкит*. В связи с колебаниями состава растворов наблюдаются смитсонит-гидроцинкитовые агрегаты, в которых оба минерала перемежаются друг с другом [Яхонтова и др., 2000]. В зонах окисления при наличии первичных карбонатов возможно формирование *монгеймита* $(Zn,Fe)CO_3$, как на Блявинском месторождении [Герман-Русакова, 1962] или смитсонита на Александринском [Новоселов, 2000]. На Александринском месторождении помимо собственного минерала цинка - смитсонита, цинк входит в состав других карбонатов – малахита, азурита, реже – церуссита (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Состав цинксодержащих карбонатов Александринского месторождения

	Анализ	MgO	CaO	MnO	FeO	CuO	ZnO	CdO	PbO	Сумма	Примечание
1.	15118a		0.75	0.71	0.69	1.41	51.08			54.63	смитсонит
2.	15118e	0.66	0.92	1.56	0.99	2.33	47.69	0.35		54.5	смитсонит
3.	15119a					63.56	1.01			64.57	смитсонит
4.	15119d					60.36	7.8			68.16	азурит
5.	15119e	0.9	0.73		1.05	1.65	59.56		1.06	64.95	смитсонит
6.	15119f				0.34	0.81	2.01		79.13	82.29	церуссит
7.	15119j						64.51		0.44	64.95	смитсонит
8.	15119n					63.88	1.36		3.17	68.41	азурит
9.	15145l				2.12	65.77	1.01			68.9	азурит
10.	15149a					69.31				69.31	азурит
11.	15149b					72.22	0.4			72.62	малахит

Примечание. Анализ выполнен на СЭМ Tescan Vega 3SBU с ЭДС. И.А. Аналитик Блинов Пустые клетки – содержания ниже предела обнаружения.

Сульфаты цинка

Сульфаты цинка распространены в природной и техногенной корках выветривания сульфидных месторождений, образуя как водорастворимые, так и плохо растворимые или нерастворимые минералы. Большинство сульфатов цинка представлены кристаллогидратами, содержащими различное количество кристаллизационной воды.

Нерастворимые сульфаты

Минералы семейства алуниита имеют общую формулу $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$, где А – крупные катионы, такие как Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ce^{2+} и TR находятся в 12 координации. Позицию В занимают катионы Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . Анионная часть $(XO_4)^{y-}$ может быть представлена SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SbO_4^{3-} , CrO_4^{2-} или SiO_4^{2-} . В семействе выделяются несколько групп: 1) алуниита, в которой два двухвалентных (XO_4) аниона и обычно одновалентный катион А; 2) бедантита, с одним двухвалентным и одним трехвалентным анионом и обычно двухвалентным катионом А; 3) плюмбогумита, крандаллита или гойяцита, в которой два трехвалентных аниона, и двухвалентный катион А [Scott, 1987; Grey et. al., 2009].

Ярозит в зоне окисления является промежуточной фазой процесса окисления сульфидных минералов при переходе в гидроокислы железа [Брешенков, 1946]. Однако возможно образование ярозита и по обратной реакции – при воздействии серноокислых растворов на гидроксиды железа. Максимальные содержания цинка в ярозите по экспериментальным данным могут достигать 4 мас. % [Jambor, Dutrizac, 1983]. Также описаны синтетические минералы с катионом Al^{3+} где содержание цинка достигает 0.62 коэф.ф. Однако слабая изученность минералов этой группы и, возможно, двойственное положение цинка в позиции А и В [Grey et. al., 2009] затрудняет интерпретацию имеющихся данных.

Минералы структурного типа алуниита диагностированы в зонах окисления многих сульфидных месторождений Южного Урала [Белогуб и др., 2007]. Для их образования необходимо преобладание силикатных вмещающих пород. Большие скопления алуниита и ярозита (или их натриевых разновидностей) наблюдались только на колчеданных месторождениях с хорошо дифференцированным профилем. Локальные скопления, прожилки, линзочки ярозита и обогащенных свинцом членов семейства можно встретить практически на любом сульфидном месторождении. Минералы семейства также часто устанавливаются в продуктах техногенного изменения высокопиритных руд [Белогуб и др., 2007].

Водорастворимые сульфаты

Водорастворимые сульфаты на сульфидных месторождениях Урала известны с XIX века [Гинзбург, Рукавишникова, 1951]. Большим импульсом к изучению послужило открытие и разведка Блявинского месторождения, где значительная часть запасов меди была связана с водорастворимыми сульфатами, именно здесь впервые на Урале были обнаружены несколько

десятков минеральных видов [Герман-Русакова, 1962]. Водорастворимые сульфаты формируются при упаривании растворов, которые образуются, главным образом, при окислении сульфидов. Выделяется около десяти групп минералов (табл. 1.4). Наиболее распространенными являются ганнингит $(\text{Zn,Fe})\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, бианкит $\text{ZnSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, госларит $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, пуатвенит $(\text{Fe,Cu,Zn})\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, дитрихит $\text{ZnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$, цинккопиаптит $(\text{Fe,Zn,Cu})\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \times 20\text{H}_2\text{O}$ [Белогуб и др., 2007].

Таблица 1.4

Наиболее распространенные водорастворимые сульфаты

Группа минералов, формула	Катион	Минерал	Сингония
$\text{M}^{2+}\text{SO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ группа мелантерита	Fe^{2+}	мелантерит	моноклинная
	Cu	бугит	
	Zn, Cu, Fe^{2+}	цинкмелантерит	
	Mg, Cu	альперсит	
$\text{M}^{2+}\text{SO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ группа эпсомита	Mg	эпсомит	ромбическая
	Zn	госларит	
$\text{M}^{2+}\text{SO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ группа гексагидрита	Mg	гексагидрит	моноклинная
	Zn	бианкит	
$\text{M}^{2+}\text{SO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ группа халькантиста	Cu	халькантист	триклинная
	Fe^{2+}	сидеротил	
	Mg	пентагидрит	
$\text{M}^{2+}\text{SO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ группа розенита	Fe^{2+}	розенит	моноклинная
	Zn	бойлеит	
	Mg	старкиит	
$\text{M}^{2+}\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ группа кизерита	Mg	кизерит	моноклинная
	Fe^{2+}	ссомольнокит	
	Zn	ганнингит	
$(\text{Cu,Fe})\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, пуатвенит	Cu, Fe^{2+}	пуатвенит	триклинная
$\text{Na}_2\text{M}^{2+}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ группа бледита	Mg	бледит	моноклинная
	Zn	чангоит	
$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \times 14\text{H}_2\text{O}$, ремерит		ремерит	триклинная
$\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$ группа галотрихита	Mg, Al	пиккеренгит	моноклинная
	Fe, Al	галотрихит	
	Zn, Al	дитрихит	
	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	билинит	
	Zn, Fe^{3+}	цинкбилинит	
$\text{MFe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6 \times 20\text{H}_2\text{O}$ группа копиаптита	Mg	магнезиокопиаптит	триклинная
	Ca	кальцийкопиаптит	
	Fe^{2+}	копиаптит	
	Zn	цинкокопиаптит	
	Cu	купрокопиаптит	
	$\text{Al}^{3+}_{0.67}$	алюмокопиаптит	
	$\text{Fe}^{3+}_{0.67}$	феррикопиаптит	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 17\text{H}_2\text{O}$		алуноген	триклинная
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$		кокимбит	гексагональная
$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$		ромбоклаз	ромбическая

Количество кристаллизационной воды в сульфатах зависит от влажности и температуры [Alpers et. al., 2000]. В интервале 5.8-38.8 °C из водных растворов кристаллизуется госларит. В

пределах 38.8-70 °С кристаллизуется бианкит, выше 70 °С - ганингит [Живописцев, Селезнева, 1975]. Содержание серной кислоты в растворе также влияет на минеральную форму – чем более концентрированный раствор, тем меньше кристаллизационной воды содержится в сульфате, отлагающемся на испарительном барьере [Чарыкова, 2006].

Группа мелантерита. Мелантерит, один из наиболее распространенных водорастворимых минералов, образующихся в природе, хотя другие минералы его группы распространены намного реже. В зоне окисления Молодежного месторождения выявлен цинкмелантерит с содержанием Zn 11.58 мас. %, имеющий формулу $(\text{Zn}_{0.57}\text{Cu}_{0.31}\text{Fe}_{0.12})(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$ [Белогуб и др., 2007].

Два минерала, мелантерит и цинкмелантерит формируются в моноклинной сингонии, однако в мелантерите $\text{Fe} > \text{Zn}$, а в цинкмелантерите $\text{Zn} > \text{Fe}$ (рис. 1.4) [Alpers et al., 2000].



Рис. 1.4. Бинарный твердый раствор между синтетическими семиводными сульфатами, осажденными при комнатной температуре [по Aslanian et al., 1972; Balarew et al., 1973; Siebke et al., 1983 из Alpers et al., 2000].

Область с точками показывает смесимость в серии твердого раствора. Вертикальная пунктирная линия в районе 45 мол. % Fe (55 мол. % Zn) показывает максимум твердого раствора цинка в моноклинном $\text{M}^{2+}\text{SO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}$. 0–50 мол. % Fe в $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ соответствует минералу мелантериту; >50 мол. % Zn в $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ соответствует цинкмелантериту.

Группа эпсомита. В состав группы эпсомита входят три минерала – эпсомит (Mg), госларит (Zn) и мореносит (Ni). В синтетических системах при комнатной температуре, выявлена полная смесимость между всеми тремя минералами. В то же время существует ограниченная смесимость между Mg и Fe. Эпсомит дегидратируется при температуре 20 °С и влажности 83 % [Alpers et al., 2000].

Госларит является самым распространенным сульфатом цинка, поскольку именно он выделяется при упаривании растворов сульфата цинка при нормальных условиях. Он хорошо растворим в воде, может содержать примеси железа, марганца, кобальта, никеля, меди. Впервые на Южном Урале госларит описан Л. Д. Герман-Русаковой [1962] на Блявинском

месторождении, позднее он описан в зонах окисления Дегтярского, Учалинского, Красногвардейского, Летнего и других колчеданных месторождений [Белогуб и др., 2007].

Группа гексагидрита. Данных о природных минералах группы гексагидрита мало. Известно, что бианкит может содержать железо до $Zn/Fe = 2:1$, образуя минерал с формулой $(Zn_{0.65}Fe_{0.33})SO_4 \times 5.89H_2O$. Распространены сульфаты в составе которых присутствуют Co, Ni, Mn, Cu, Fe, Zn [Alpers et al., 2000].

Группа халькантита. Цинковых членов группы халькантита неизвестно, но он может входить в состав минералов группы в виде примесей, достигая 0.16 коэф.ф. [Alpers et al., 2000].

Группа розенита. В группе розенита описано пять минералов, в том числе цинковый бойлеит. Твердые растворы между минералами группы ограничены [Alpers et al., 2000]. На Урале бойлеит описан на Дегтярском, Бабарыкинском и других месторождениях [Белогуб и др., 2006].

Группа кизерита. Наиболее распространенными минералами являются кизерит $MgSO_4 \times H_2O$ и ссомольнокит $FeSO_4 \times H_2O$. Ганнингит $ZnSO_4 \times H_2O$ редок. Часто встречаются чистые до стехиометричных, кизерит и ссомольнокит. Описан природный ганнингит с соотношением $Zn:Mn:Cd:Fe = 89:8:1:1$. По синтетическим продуктам показана возможность полного замещения $Zn-Fe$, хотя существуют ограниченные изоморфные смеси между $Cu-Fe$, $Mg-Cu$. [Alpers et al., 2000]. Ганнингит описан на многих месторождениях Урала, а также в твердых выбросах Карабашского медеплавильного комбината [Емлин, 1991; Белогуб и др., 2007]. Известен ганнингит и в зоне многолетнемерзлых пород сульфидных месторождений северной Якутии и Чукотки, где образуется в процессе криоминералогенеза [Юргенсон, 1997].

Пуатвенит $(Cu,Fe)SO_4 \times H_2O$. В составе практически в равных соотношениях присутствуют Cu и Fe. Примесь цинка достигает 0.08 коэф.ф. [Alpers et al., 2000].

Группа галотрихита. Общая формула минералов группы $A^{2+}B^{3+}(SO_4)_4 \times 22H_2O$, где А – Mg, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn; В – Al, Fe^{3+} , Cr^{3+} . В группе 7 минеральных видов. Известно два конечных цинковых члена – дитрихит и цинкбилинит. Наиболее чистый природный дитрихит описан с соотношением катионов в позиции А: $Zn:Fe^{2+}:Mn^{2+} = 42:33:25$. Чистый дитрихит был получен искусственно [Alpers et al., 2000]. Дитрихит указан Э.Ф. Емлиным [1991] в общем перечне сульфатов, характерных для колчеданных месторождений Урала. Единичные находки цинкбилинита описаны Е.П. Щербаковой с соавторами [2002, 2003].

Группа копиапита. Общая формула минералов группы $A^{2+}B^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \times 22H_2O$, где позицию А занимают Ca, Cu, Zn, Mg, Fe^{2+} , в позиции В обычно Fe^{3+} , всего в группе 7 минералов. Известен конечный член ряда – цинкокопиапит с содержанием цинка 0.75 коэф.ф. [Alpers et al., 2000]. На Южном Урале цинк-копиапит выявлен в отложениях техногенных водоемов г Карабаша [Щербакова и др., 2003].

Кроме того, описаны единичные находки *чангоита* $Na_2Zn(SO_4)_2 \times 4H_2O$ на Летнем месторождении [Белогуб и др., 2007].

Сорбированный цинк

Наиболее сильными адсорбентами являются высокопористые материалы, имеющие большую удельную поверхность и высокий заряд поверхности. Эффективными сорбентами считаются глинистые минералы, гидроксиды железа, марганца и органическое вещество [Thornber, 1985]. Гумусовое вещество и глинистый материал почвенных разрезов ограничивают миграцию ряда элементов (Cu, Zn, Ni). Это связано с сорбционными свойствами глинистых частиц и высокой буферной способностью гумусово-аккумулятивного горизонта [Шафигуллина и др., 2009ф]. Сильные сорбционные свойства отмечаются у гидроксидов железа. По экспериментальным работам выявлена зависимость сорбции цинка из сульфатных растворов на гидроксидах железа. Ряд последовательности сорбции: $Cu > Pb > Zn > Co > Ni > Cd > Mn$ [Thornber, 1985].

Структура зоны окисления стратиформных и колчеданных месторождений в целом сходна, однако, на стратиформных объектах отсутствует подзона вторичного сульфидного обогащения.

На сульфидных месторождениях в зонах окисления распространены кислотные растворы. При образовании пересыщенных сульфатных растворов возможно формирование водорастворимых сульфатов, в состав которых будет входить цинк. И лишь при нейтрализации кислотных растворов возможно формирование нерастворимых в воде цинковых минералов, что реализуется на месторождениях типа SEDEX и в некоторых участках колчеданных месторождений. Однако, остается неясным реальное разнообразие и распространение минеральных форм, как в природных, так и в техногенных условиях.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Верхне-Аршинское месторождение

Верхне-Аршинское месторождение находится в 1.5 км от пос. Верхняя Арша (республика Башкортостан). Рельеф местности гористый, абсолютные отметки достигают 600-950 м. Месторождение открыто в 1913 г. по выходам бурых железняков на дневную поверхность. С 1915 по 1930 гг. отрабатывалось как бурожелезняковое. В 1929-1930 гг. Н.М. Доброхотов, установил наличие промышленных свинцово-цинковых руд. Эксплуатационные работы на месторождении прекращены в 1958 г. из-за трудных гидрогеологических условий [Ротарь и др., 1976ф].

2.1.1. Геологическое строение

По составу руд и геологическому положению Верхне-Аршинское месторождение относится к типу стратиформных свинцово-цинковых, залегающих в чехле древней платформы. Оно расположено в Западно-Уральской металлогенической зоне, залегает в доломитах реветской подсвиты авзянской свиты рифейского возраста, слагающих Башкирский антиклинорий [Ротарь и др., 1976ф; Контарь, Либарова, 1997]. Породы авзянской свиты представлены доломитами с прослоями и линзами серицитовых, серицит-кварцевых и серицит-хлоритовых сланцев. Породы образуют крупную синклиналь северо-восточного простирания, осложненную складчатостью более мелких порядков и разрывными нарушениями, к ее северо-западному крылу и приурочено месторождение (рис. 2.1) [Осетров, 1959].

Рудные тела крутопадающие, залегают в толще доломитов с прослоями и линзами слюдяных сланцев. Известно четыре рудных тела, которые разведаны буровыми скважинами и вскрыты карьерами. Два из них полностью, а одно частично сложены окисленными рудами (рис. 2.2). Четвертое является слепым и изучено слабо [Шумихин и др., 1956ф].

Первое (главное) рудное тело вытянуто в северо-восточном направлении и имеет линзообразную форму [Шумихин и др., 1956ф]. Первое и второе тела залегают в доломитах, вблизи тектонического контакта со сланцами. Третье рудное тело залегает непосредственно в тектоническом контакте [Ротарь и др., 1976ф].

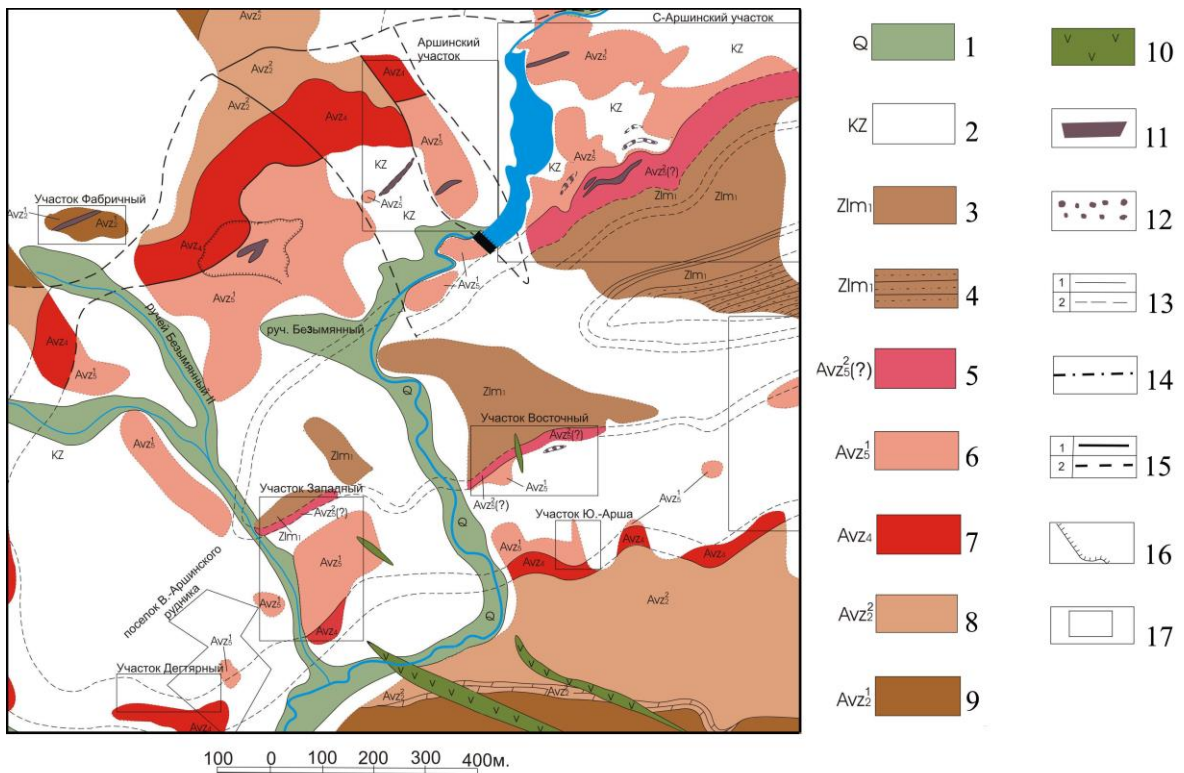


Рис. 2.1. Геологическое строение участка Аршинской группы свинцово-цинковых месторождений и проявлений [по Е.А. Шумихину и др., 1956 с упрощениями].

1 – четвертичные аллювиальные и пролювиальные отложения; 2 – кайнозой: площади распространения элювиальных и делювиальных отложений, на которых коренные породы не вскрыты; 3-11 – рифей; 3, 4 – зильмердакская свита, бирьянская толща: 3 – песчаники полевошпатово-кварцевые плотные, участками дезинтегрированные, 4 – сланцы кварцево-сланцевые плотные, участками измененные; 5–10 – авзянская свита: 5, 6 реветская толща: 5 – верхняя подтолща, сланцы кварцево-сланцевые филлитизированные с линзами алевролитов и песчаников, 6 – нижняя подтолща, доломиты светло-серые и темно-серые с прослоями и линзами кварцево-сланцевых филлитизированных сланцев; 7 – зеленая толща, сланцы кварцево-хлорито-серицитовые и алевролиты; 8–10 – малоинзерская толща: 8 – верхняя подтолща, сланцы серицитовые (филлитовые), 9 – верхняя подтолща, линзы серых доломитов, 10 – нижняя подтолща, сланцы слюдяные, кварцево-сланцевые с прослоями алевролитов; 11 – диабазы выветрелые; 12 – бурые железняки и охристо-глинистые породы с непромышленными содержаниями свинца и цинка; 13 – развалы бурых железняков или их стяжения; 14 – контакты: 1 – нормальные контакты, 2 – предполагаемые контакты; 15 – трансгрессивные контакты: 1 – тектонические контакты установленные; 2 – тектонические контакты предполагаемые; 16 – карьер Верхне-Аршинского месторождения и контуры I и II рудных тел; 17 – границы поисково-разведочных участков и их наименование.

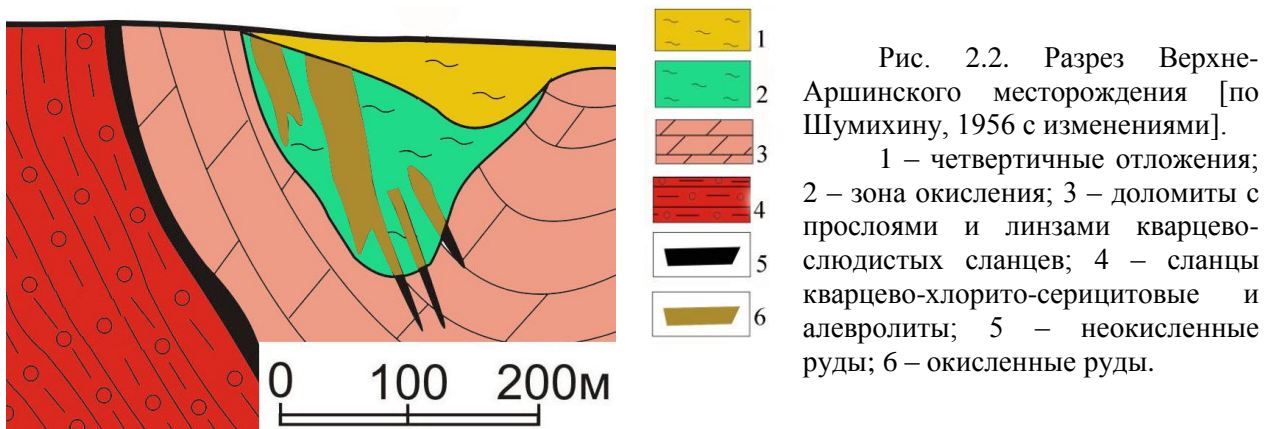


Рис. 2.2. Разрез Верхне-Аршинского месторождения [по Шумихину, 1956 с изменениями].

1 – четвертичные отложения; 2 – зона окисления; 3 – доломиты с прослоями и линзами кварцево-сланцевых филлитизированных сланцев; 4 – сланцы кварцево-хлорито-серицитовые и алевролиты; 5 – неокисленные руды; 6 – окисленные руды.

Первое рудное тело сложено преимущественно сульфидными и, в меньшей мере, смешанными рудами, которые представлены продуктами зоны окисления (охры, бурые железняки и др.) с участками неизмененных руд. В верхних горизонтах вмещающие породы изменены до рыхлой массы. Разведанная длина тела на поверхности составляет 200 м при максимальной мощности 22 м. По падению оно прослежено до глубины 600 м. Рудное тело на 85–90 % сложено пиритом. В нем в виде вкрапленности, прожилков и гнезд встречаются полиметаллические руды с содержаниями галенита и сфалерита до 6–8 % [Ротарь и др., 1976ф; Осетров, 1959].

2.1.2. Характеристика сульфидных руд

Руды на Верхне-Аршинском месторождении представлены сульфидным, окисленным и полуокисленным (смешанным) типами. Сульфидные руды делятся на серноколчеданные и полиметаллические. Первые представляют собой тонко- и мелкозернистый агрегат пирита двух генераций и зерен кварца с редкими вкрапленниками сульфидов свинца и цинка. Текстуры массивные и реликтивно-слоистые. Свинцово-цинковые руды сложены тонко- или мелкозернистым пиритом с гнездовыми и прожилково-вкрапленными образованиями галенита, сфалерита и кварца. В сфалерите и галените установлены повышенные концентрации золота и серебра.

Сульфидные руды, сохранившиеся на рудном складе и возле руин обогатительной фабрики сплошные массивные и полосчатые, неяснополосчатые, в основном, мелкозернистые сфалерит-пиритовые, иногда содержат линзовидные включения более крупнозернистых сфалерит-галенитовых агрегатов. Руды имеют простой минеральный состав: пирит, сфалерит, галенит, редкая примесь пирротина. По данным локального рентгеноспектрального анализа примесь железа в сфалерите составляет около 5–7 % [Белогуб, 2009ф].

Общие запасы серноколчеданных руд по категориям А+В+С = 106975 т (1930 г.) полиметаллических – А+В+С₁ = 17234 т. Для руд характерно содержание цинка 1.83–24.9 мас. %, свинца 0.53–5.9 мас. % [Ротарь и др., 1976ф]. За 1950–1958 гг. по сравнению с 1930 г. запасы всех типов руд увеличены в 8 раз. Всего за время эксплуатации месторождения (1951–1955 гг.) добыто 50671 т руды, в том числе 44490 т – окисленной [Ротарь и др., 1976ф].

2.1.3. Природная зона окисления

В строении зоны окисления Верхне-Аршинского месторождения преобладала «железная шляпа» с редкими церусситовыми жилами. В стенках карьера локально сохранились маломощные тела тонкозернистых кварцевых сыпучек (маршаллитов), образование которых можно связать с выщелачиванием карбонатов из незначительно окремнелых вмещающих пород. В полуокисленных рудах сохранились реликты пирита, иногда сфалерита и галенита. Для реликтовых сульфидов характерны коррозионные поверхности (рис. 2.3).

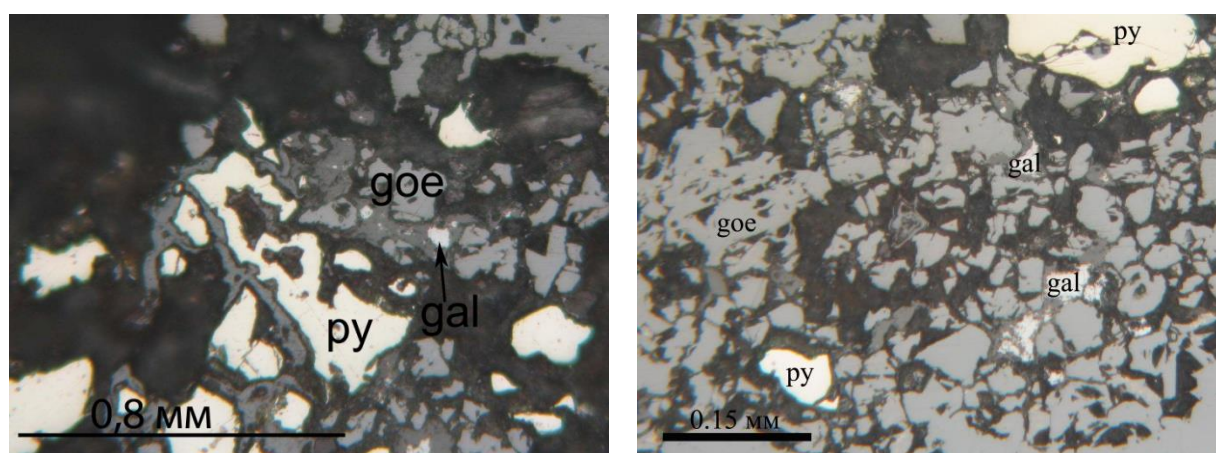


Рис. 2.3. Выделения реликтовых сульфидов в полуокисленных рудах. Слева – реликты пирита (py) в гетитовой (goe) «рубашке»; справа – реликты галенита (gal) и пирита (py).

Окисленные руды, представленные, главным образом, охристыми лимонитами, залегают либо в сильно ожелезненных песчано-глинистых породах, либо в разрушенных доломитах, но в обоих случаях непосредственно вблизи контакта между доломитами и песчано-глинистыми породами. На месторождении практически отсутствовали подзоны цементации, вторичного сульфидного обогащения, пиритовых сыпучек, характерные для колчеданных месторождений, залегающих в вулканических породах.

Для окисленных руд характерны ящичные, коррозионные, натечные, радиально-лучистые структуры (рис. 2.4). В составе преобладают гетит, лимонит и глинистые минералы. Также обнаружен церуссит, в незначительных количествах встречаются англезит, плюмбозит, самородное золото, серебро и медь [Ротарь и др., 1976ф]. Собственных минералов цинка ранее в зоне окисления не обнаружено [Шумихин и др., 1956ф; Ротарь и др., 1976ф]. Нами, в реликтах зоны окисления, помимо англезита и церуссита, обнаружен гипергенный галенит, обрастающий англезит или церуссит (рис. 2.5). Кроме того, в ходе исследования в бурых железняках выявлены йодаргирит, золото, минералы группы ярозита, единичные выделения аргентита и самородного цинка.

Особенностью зоны окисления Верхне-Аршинского месторождения является преобладание охристых лимонитов над их плотными разновидностями. Это объясняется наличием массивных пиритовых руд, кислой реакцией вод зоны окисления, длительностью процесса окисления, большим количеством растворенного карбоната [Шумихин и др., 1956ф].

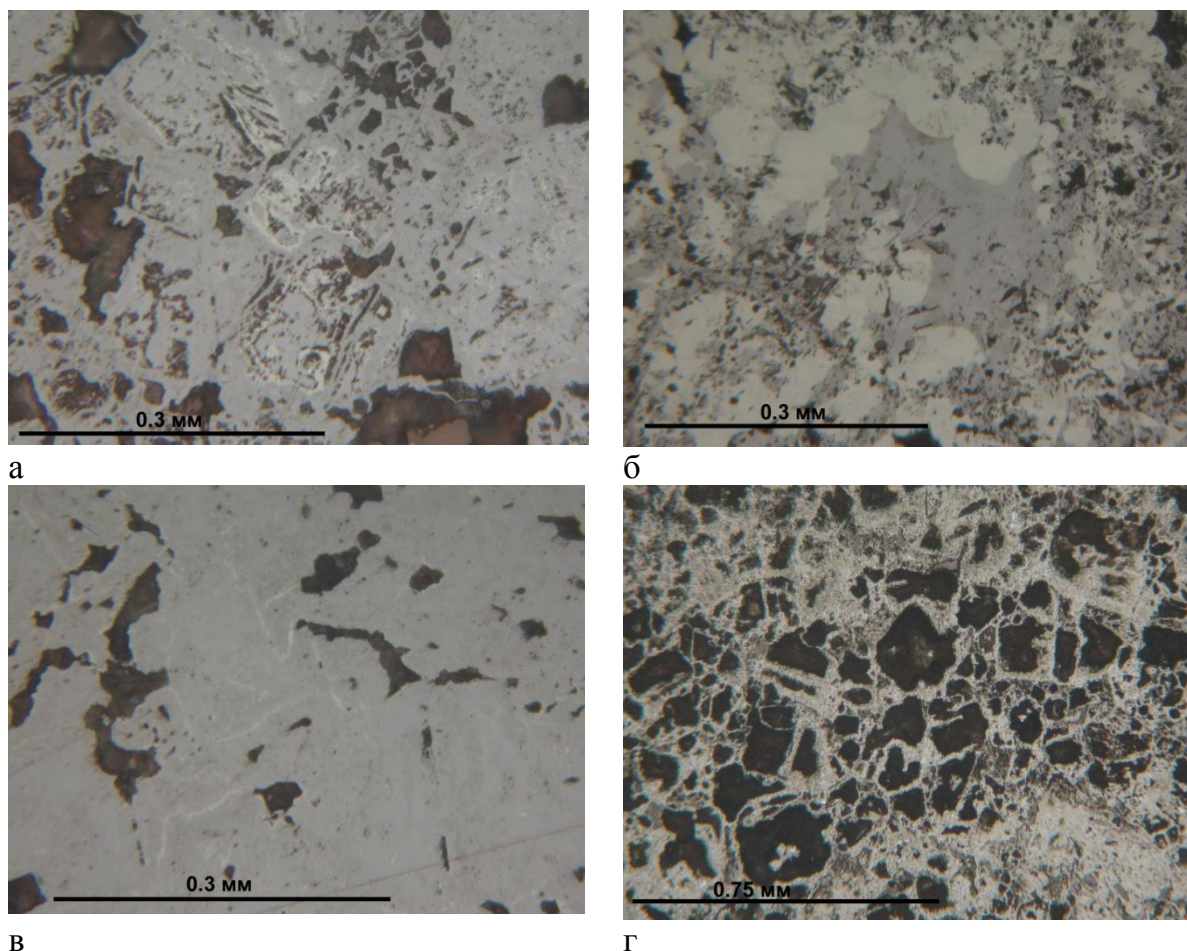
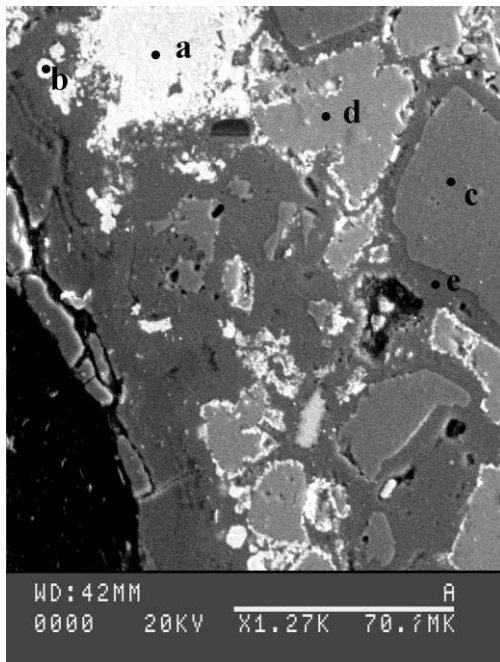
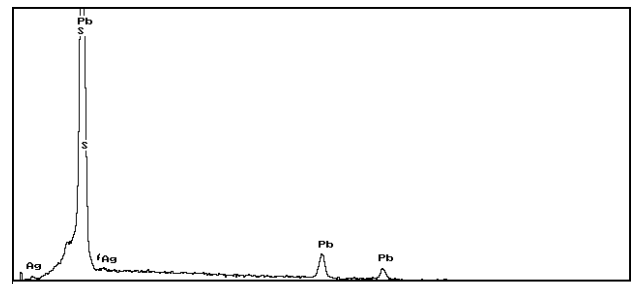


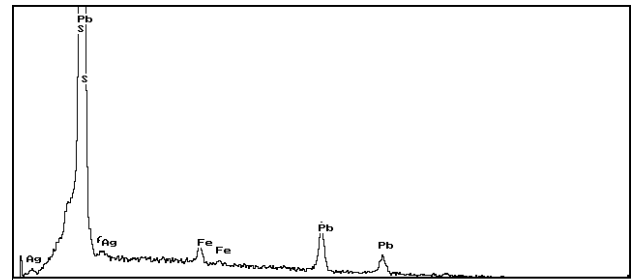
Рис. 2.4. Структуры бурых железняков Верхне-Аршинского месторождения: а – псевдоморфозы гидроксидов железа по кристаллам пирита, основная масса сложена гидроксидами железа; б – радиально-лучистые и натечные агрегаты гидроксидов железа; в – массивный агрегат гидроксидов железа; г – бурый железняк с ящичной структурой.



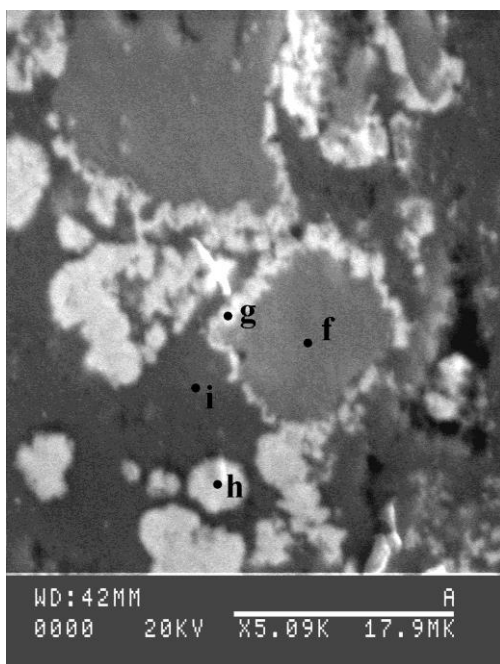
a



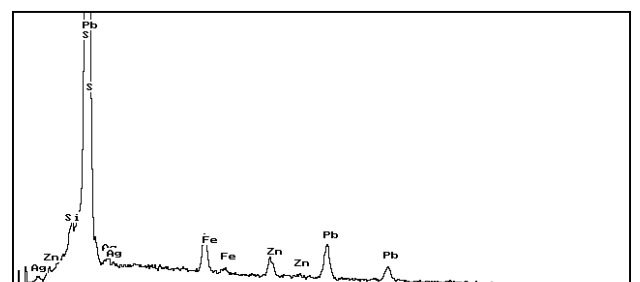
a



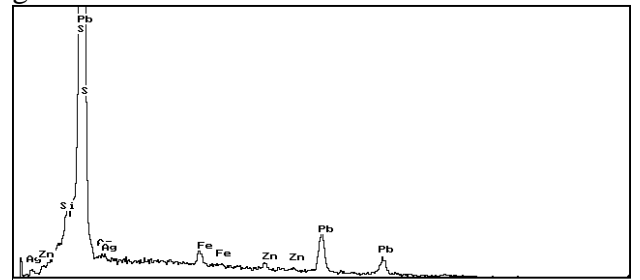
b



б



г



h

Рис. 2.5. Гипергенный галенит обрастает фрагменты церуссита или англезита в буром железняке (обр. 901396). а, б – разные участки шлифа и соответствующие точкам на рисунках энерго-дисперсионные спектры галенита с примесью серебра. СЭМ РЭММА-202М, аналитик В. А. Котляров

2.1.4. Характеристика поверхностных вод

В настоящее время на Верхне-Аршинском месторождении осталось два затопленных карьера, поросшие лесом отвалы, остатки рудного склада с прилегающими подотвальными лужами-мочажинами, и плотина на реке Арша, частично сложенная сульфидными глыбами (рис. 2.6).

В годы эксплуатации месторождения рудничные воды в карьере на контакте сульфидных руд с доломитами характеризовались $\text{pH} = 4$, состав вод (мг/л): CO_3^{2-} 110, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 103, Ca^{2+} 28.4, Mg^{2+} 20.8, Pb^{2+} 3.36, Zn^{2+} 3.3. Наблюдалось отсутствие Cu^{2+} . Из анионов преобладала SO_4^{2-} 197.5 мг/л, в незначительном количестве присутствовал Cl^- 5.5 мг/л [Шумихин и др., 1956ф].

В настоящее время ложе *карьера* представлено, главным образом, доломитами, по берегам встречаются высыпки окисленных и полуокисленных руд, а также развиты глинистые отложения. Современные *карьерные воды* имеют субнейтральную реакцию (pH 6.0–8.0) и низкую минерализацию (катионов не более 60 мг/л). Основными катионами являются кальций и магний. Содержания катионов невысокие – $\text{Fe}_{\text{общ}}$ до 1 мг/л, остальные менее 0.5 мг/л (табл. 2.1). Однородность вод карьерного озера не исследовалась. Возле кромки карьерного озера в глине образуются небольшие лужи, вода в которых имеет кислую реакцию (pH 2.5–3.5) и более высокую минерализацию, в том числе, высокие содержания Zn^{2+} 265 мг/л и $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 87 мг/л. Подобная ситуация наблюдается и в мелких заливах, сообщающихся с основным карьерным озером через небольшие перешейки.

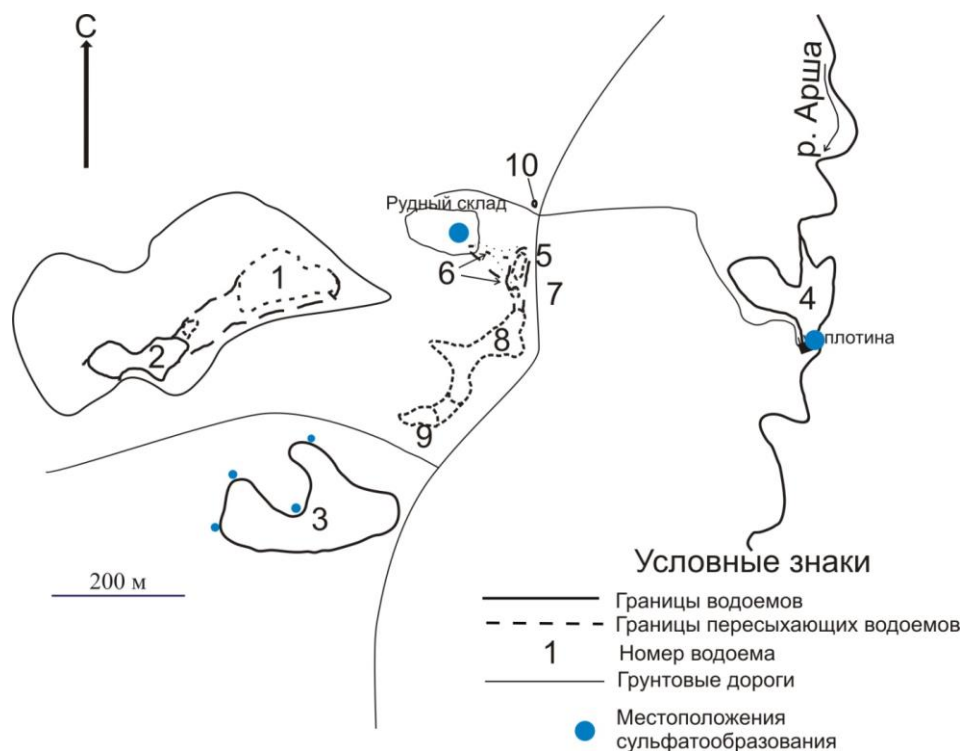


Рис. 2.6. Расположение водоемов на Верхне-Аршинском месторождении.

Таблица 2.1

Состав поверхностных вод Верхне-Аршинского месторождения (мг/л)

проба	1673/23	1674/24	1676/25	6001-27	6007-12	6007-28	6007-32	6007-41
водоем, год	карьер (1), 2008	карьер (2), 2008	карьер (3), 2008	карьер (1), 2008	лу́жа возле карьера (3), 2008	карьер (3), 2008	карьер (2), 2008	лу́жа возле карьера (2), 2008
pH	7.1	6.4	7.1	7.0	2.7	6.1	7.3	4.7
Eh, mV	260	270	260	248	470	320	270	370
HCO ₃ ⁻	67.1	48.8	100.6	36.6	-	28.1	123.2	24.4
Ca ²⁺	73.3	32.7	39.9	29.7	964.7	34.3	20.9	441.7
Mg ²⁺	13.4	13.6	11.2	12.3	260.7	15.9	22.5	112.7
K ⁺	0.7	1.0	1.0	1.3	17.0	0.1	0.9	25.8
Na ⁺	17.8	0.6	0.8	0.5	2.5	0.2	0.8	2.1
Fe _{общ.}	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	87.0	0.1	0.1	0.6
Zn ²⁺	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	265.0	<0.1	<0.1	49.0
Cd ²⁺	<0.1	<0.1	<0.1	-	0.2	<0.1	<0.1	0.1
Pb ²⁺	<0.1	-	-	<0.1	3.0	-	<0.1	-
Al ³⁺	н.о.	н.о.	н.о.	<0.1	215.0	-	-	5.4

Примечание. Данные атомно-абсорбционного анализа, PERKIN-ELMER 3110 в пламени ацетилен-воздух, выполненного в Институте минералогии УрО РАН, г. Миасс, аналитики М. Н. Маляренко, Г. Ф. Лонцакова, Л. Г. Удачина. CO₃²⁻ во всех пробах не выявлен; прочерки – не выявлен; н.о. – не определялся. Расположение водоемов приведено на рис. 2.6.

Рудный склад состоит из фрагментов сульфидных и полуокисленных руд, дезинтегрированных до песчанистого отвала, в центре которого расположен свал колчеданных глыб. Основная масса сульфидного материала представлена серноколчеданными рудами. Распространение обломков полиметаллических руд ничтожно. Тем не менее, в лужах, образованных после дождя, содержались ультракислые (pH 2.0–3.0) и высокоминерализованные воды с содержанием цинка более 300 мг/л (табл. 2.2). Минерализация поверхностных вод меняется по мере удаления от рудного склада от >3000 мг/л до ~500 мг/л. Главные катионы представлены Ca²⁺, Mg²⁺, Fe_{общ.}, Zn²⁺. С рудного склада текут *временные водотоки*, русла которых выполнены песчано-глинистым материалом, разгружающиеся в частично пересыхающей мочажине. В нижних частях потока pH поровых вод 1.5–2.5.

Таблица 2.2

Состав поверхностных вод вблизи рудного склада
Верхне-Аршинского месторождения (мг/л), проба 6007-57

компонент	содержания	компонент	содержания
pH	2.1	Cd ²⁺	0.4
Eh	505	Pb ²⁺	2.4
HCO ₃ ⁻	-	Al ³⁺	72.6
Ca ²⁺	92.9	Na ⁺	0.7

Таблица 2.2 (окончание)

компонент	содержания	компонент	содержания
Mg ²⁺	17.1	Fe _{общ.}	4950
K ⁺	0.1	Zn ²⁺	320.0

Примечание. См. табл. 2.1

Мочажины, в которые разгружаются воды подотвальных ручьев, разделены на несколько сегментов. Эти части в зависимости от количества воды могут объединяться или разделяться и отдельные из них даже пересыхать. Ложе пересыхающих мочажин сложено песчано-глинистыми отложениями с примесями детрита и бурых охр. По берегам и на обнажающемся дне встречаются глыбы доломитов. Воды здесь высокоминерализованные хлоридно-сульфатные, среди катионов преобладают Fe и Zn (Fe_{общ.} до 4.9 г/л, Zn²⁺ до 320 мг/л, табл. 2.3), они характеризуются непостоянством состава. Так в двух мочажинах под рудным складом содержание ионов изменяется до 2–10 раз. Подобные различия в концентрациях возможны в пределах одной мочажины в разные годы. Столь контрастные различия в минерализации вод в различных водоемах в большой степени обусловлены нейтрализующим действием доломитов и разным гидродинамическим режимом 2009 и 2010 гг. Способность доломитов быстро нейтрализовать кислотные растворы подтверждается экспериментально: 1 г доломитового порошка в течение суток способен нейтрализовать 250 мл раствора серной кислоты (рН 2) [Блинов и др., 2011].

Таблица 2.3

Состав вод в мочажинах Верхне-Аршинского месторождения (мг/л)

проба	1676/26	6004-2	6004-4	6007-11
водоем	мочажина (5)	мочажина (1)	мочажина (8)	мочажина (8)
год	2008	2009	2009	2010
рН	2.2	2.1	2.7	2.2
Eh	525	546	610	485
Ca ²⁺	167	35.4	17.3	69.7
Mg ²⁺	131.0	154.0	16.8	98.7
K ⁺	0.8	0.3	1.3	2.3
Na ⁺	1.7	1.5	0.5	16.3
Fe _{общ.}	908	2740	53.7	281.0
Zn ²⁺	99.0	189.0	9.4	28.0
Cd ²⁺	0.2	0.29	-	0.1
Pb ²⁺	0.2	0.2	0.2	0.2
Al ³⁺	н.о.	232.8	12.2	53.6

Примечание. См. табл. 2.1. Расположение точек опробования – см. рис. 2.6.

Кроме того, в районе месторождения протекает р. Арша, плотина на которой формирует пруд с низкоминерализованными нейтральными или слабощелочными водами (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Состав речных вод в районе водоспуска плотины (мг/л), проба 6007-55, 2010 г.

pH	Eh	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	Fe _{общ.}	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Al ³⁺
7.2	260	211.1	3.4	0.2	<0.1	37.2	19.7	1.3	<0.1	-	-

Примечание. См. табл. 2.1.

Таким образом, воды района Верхне-Аршинского месторождения по классификации А. И. Перельмана [1989] могут быть разделены на два типа:

1. Нейтральные и слабощелочные (pH 7.1–8.5) воды, распространенные в карьерных озерах, реке и пруду. В карьере воды этого типа гидрокарбонатно-сульфатные магниевые-кальциевые, содержание халькофильных элементов невысокое.

2. Сильнокислые (pH 1.8–3.1) воды, распространенные в мочажинах под рудным складом, а также в небольших заводях карьеров. Воды этого типа высокоминерализованные хлоридно-сульфатные, среди главных катионов преобладают Fe_{общ.} и Zn²⁺. Воды в мочажинах отличаются варьирующей минерализацией, содержание ионов в зависимости от времени отбора проб и местоположения точек опробования отличается до 2–10 раз.

Преобладают нейтральные и слабощелочные воды, сильнокислые воды распространены локально. На диаграмме [Plumlee et al., 2000] состава вод (рис. 2.7) поверхностные воды попадают в области нейтральных и сильнокислых низкометалльных вод.

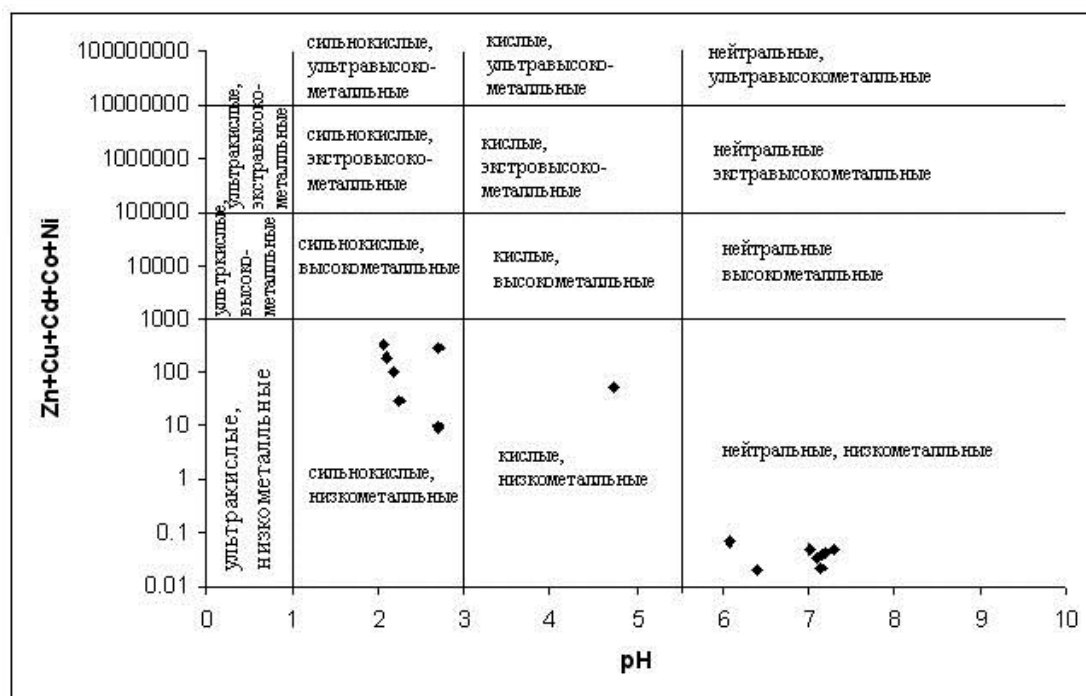


Рис. 2.7. Типы техногенных вод Верхне-Аршинского месторождения. Использована матричная основа диаграммы по [Plumlee et al., 2000].

2.1.5. Поведение сульфидных руд при экспериментальном окислении

Для характеристики растворов, образующихся непосредственно при окислении руд, была проведена серия экспериментов. Для эксперимента по окислению *полиметаллических руд* Верхне-Аршинского месторождения на рудном складе был отобран образец линзовато-полосчатой, среднезернистой руды. Образец был раздроблен, расситован, отобрана фракция -0.5 мм, минеральный состав дробленой руды приведен в табл. 2.5. Также из карьера были отобраны образцы доломита и филлита. Пробоподготовка состояла в дроблении и истирании в тонкий порошок в чугунном стакане.

Таблица 2.5

Минеральный состав образца 6005 (об. %)

мономинеральные зерна				сростки				
py	sph	gn	неруд.	sph-gn	py-sph	py-gn	py-sph-gn	py-неруд.
1.2	2.2	38.2	Ед.з.	12.5	39.9	0.1	6.0	0.7

Примечание. py – пирит; sph – сфалерит; gn – галенит; неруд. – минералы нерудной матрицы.

Из издробленной руды, доломита и филлита были отобраны навески массой 1 г. Подготовлены растворы – подкисленные серной кислотой до pH 2, 4, ошелоченные гидроксидом натрия до pH 10.1 и дистиллированная вода с pH 5.5. Проведено 4 серии экспериментов с различным pH: 2, 4, 5.5 и 10.1. В химическом стакане различными растворами заливались навеска руды, смеси руды и доломита, доломита и филлита (табл. 2.6). Объем раствора составлял 250 мл.

Таблица 2.6

Параметры экспериментов по окислению руды

№ опыта	pH раствора	Тип раствора	Твердая часть
6005-1	2	подкислено H ₂ SO ₄	руда (1г)
6005-2	2	подкислено H ₂ SO ₄	руда (1г) + доломит(1г)
6005-3	2	подкислено H ₂ SO ₄	руда (1г) + филлит (1г)
6005-4	4	подкислено H ₂ SO ₄	руда (1г)
6005-5	4	подкислено H ₂ SO ₄	руда (1г) + доломит(1г)
6005-6	4	подкислено H ₂ SO ₄	руда (1г) + филлит (1г)
6005-7	5.5	вода дистиллированная	руда (1г)
6005-8	5.5	вода дистиллированная	руда (1г) + доломит(1г)

Таблица 2.6 (окончание)

№ опыта	pH раствора	Тип раствора	Твердая часть
6005-9	5.5	вода дистиллированная	руда (1г) + филлит (1г)
6005-10	10.1	ощелочено NaOH	руда (1г)
6005-11	10.1	ощелочено NaOH	руда (1г) + доломит(1г)
6005-12	10.1	ощелочено NaOH	руда (1г) + филлит (1г)

После постановки эксперимента с интервалом 1-3 дня проводились измерения pH растворов на приборе HANNA 69025 и на 30, 44 и 61 день после начала эксперимента пробы воды объемом 10 мл отбирались на атомно-абсорбционный анализ металлов (табл. 2.7).

Доломит за сутки ошелачивает кислотные растворы, приводя к образованию гидроксидов железа, значение pH варьирует в интервале 7–8 (рис. 2.8). Наличие руды большого влияния на изменения pH кислых и слабокислых растворов не оказывает, но за первые сутки раствор гидроксида натрия приобретает pH 6–7. Филлиты на изменение pH большого влияния не оказывают. Общее поведение растворов следующее: за первые сутки происходит резкое увеличение pH у кислых и слабокислых растворов с доломитами или резкое уменьшение pH у щелочного раствора. В последующие дни значение pH остается стабильным.

В кислых растворах концентрация халькофильных элементов выше, чем в субнейтральных, накопление металлов в растворе происходит в течение всего периода эксперимента (см. табл. 2.7). Под действием солей и серной кислоты доломиты растворяются, о чем свидетельствует увеличивающееся содержание в растворах кальция и магния и пониженное содержание типичных элементов руд – железа, цинка, свинца. Слюда филлитов разлагается, высвобождая в раствор алюминий, а также небольшое количество калия, магния. Наличие филлитов незначительно уменьшает содержание тяжелых металлов в растворах.

Таблица 2.7

Состав растворов в зависимости от длительности эксперимента

опыт, №	день отбора проб	компоненты, мг/л								
		Na	Al	K	Zn	Fe	Mg	Ca	Pb	Cd
6005-1	30	1.13	-	27.06	49.07	75.00	0.44	1.05	4.30	0.07
	44	1.61	-	38.40	74.20	109.00	0.32	0.90	3.66	0.09
	61	2.33	-	67.30	110.2	185.80	0.16	1.05	3.57	0.10
6005-2	30	1.17	-	31.58	6.89	0.17	125.00	204.00	-	0.10
	44	1.65	7.65	43.40	9.00	0.23	157.5	252.50	0.19	0.01
	61	2.19	-	63.8	11.00	0.24	216.30	265.4	0.39	0.02

Таблица 2.7 (окончание)

опыт, №	день отбора проб	КОМПОНЕНТЫ, мг/л								
		Na	Al	K	Zn	Fe	Mg	Ca	Pb	Cd
6005-3	30	1.23	5.55	31.00	45.09	65.25	2.50	0.26	3.28	0.14
	44	1.67	-	37.90	75.00	101.40	2.88	0.18	3.48	0.08
	61	2.34	11.01	65.50	119.00	165.00	3.75	0.18	2.85	0.13
6005-4	30	0.65	-	37.29	28.65	4.55	0.30	1.12	10.9	0.17
	44	3.38	-	68.80	43.30	4.08	0.09	1.16	8.75	0.03
	61	10.8	-	181.30	72.50	10.60	1.09	3.07	21.25	0.02
6005-5	30	0.66	-	23.92	1.15	0.28	22.58	36.25	-	0.19
	44	0.95	0.50	30.00	0.90	0.21	28.30	35.00	0.17	0.02
	61	1.28	-	41.30	1.35	0.24	32.80	41.60	0.19	0.01
6005-6	30	0.46	0.48	29.46	17.98	0.67	2.13	1.52	11.31	0.23
	44	0.83	-	33.10	20.30	0.64	2.50	1.67	10.63	0.05
	61	0.98	0.55	45.50	34.80	0.86	2.88	0.93	11.00	0.03
6005-7	30	0.35	-	24.13	18.92	1.98	0.25	0.70	14.92	0.03
	44	0.60	-	29.30	21.40	1.61	-	0.68	18.25	0.05
	61	0.79	-	44.80	38.3	0.75	0.03	0.46	13.50	0.04
6005-8	30	0.72	-	31.08	1.10	0.18	22.50	41.29	-	0.04
	44	3.38	-	39.30	1.36	0.10	28.80	33.40	0.13	0.02
	61	1.48	-	64.30	1.44	0.21	49.5	53.60	0.14	0.02
6005-9	30	0.53	-	33.88	19.90	0.29	1.63	1.37	13.77	0.08
	44	0.74	-	40.90	26.90	0.21	1.45	0.74	11.88	0.04
	61	1.04	-	60.30	37.6	0.31	1.73	0.98	11.63	0.05
6005-10	30	10.00	-	23.00	19.69	0.20	0.22	0.53	14.97	0.09
	44	12.50	-	31.40	26.00	0.27	-	0.42	14.63	0.05
	61	16.80	-	48.00	39.30	0.31	0.02	0.30	13.25	0.07
6005-11	30	10.38	-	29.75	0.89	0.26	21.25	33.46	-	-
	44	10.80	-	36.40	2.09	0.25	29.8	36.80	0.26	-
	61	13.90	-	53.30	2.98	0.32	44.30	55.80	0.26	0.02
6005-12	30	10.38	0.29	65.42	18.23	0.22	2.38	1.69	18.81	-
	44	13.50	0.3	82.00	24.4	0.19	2.23	1.08	11.13	0.05
	61	17.90	0.35	142.50	42.40	0.29	4.25	1.76	9.00	0.05

Примечание. «-» - содержания ниже предела обнаружения. Химический состав определен атомно-абсорбционным методом на приборе PERKIN-ELMER 3110 в пламени ацетилен-воздух, аналитик М. Н. Маляренко.

Через три дня на стенках стаканов с доломитами образовались тонкие пленки новообразованных минералов. В первоначально кислых средах образовался гипс (опыты 6005-2 и 6005-5), в субнейтральных – кальцит (опыт 6005-8). После полного высыхания растворов со стенок были собраны каймы новообразованных минералов. При усыхании первоначально кислых растворов с рудой и доломитом образуются ферригидрит, гипс, а в позднюю стадию кальцит (опыты 6005-2 и 6005-5). При стартовых субнейтральных условиях минеральный состав тот же, но в первую очередь образуется кальцит, а потом гипс (опыт 6005-8). Изначально щелочные растворы не приводят к значительному минералообразованию. Руда и филлит в

первоначально кислотных условиях приводят к образованию гипса, эпсомита, а в позднюю стадию гидроксидов железа. При стартовых нейтральных растворах образуются слабоупорядоченные сульфаты алюминия и сульфаты группы эпсомита. При щелочных условиях образуются кальцит и неупорядоченные сульфаты алюминия.

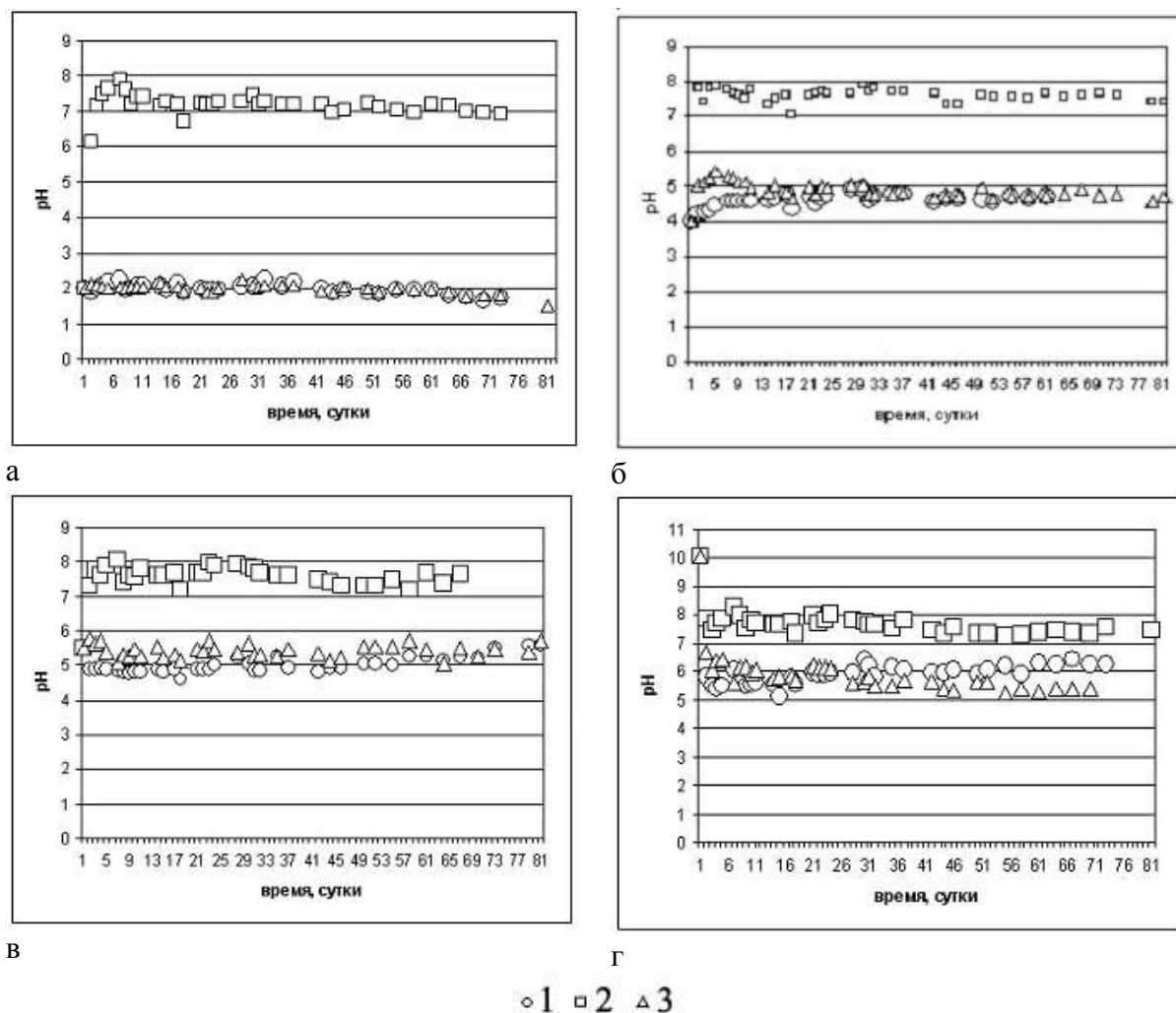


Рис. 2.8. Изменения pH растворов с течением времени: а – начальный pH 2 (подкислено H_2SO_4); б – начальный pH 4 (подкислено H_2SO_4); в – начальный pH 5.5 (дистиллированная вода); г – начальный pH 10.1 (ошелочено NaOH).

1 – эксперимент с навеской руды (1 г); 2 – эксперимент с навеской руды (1 г) и навеской доломита (1 г); 3 – эксперимент с навеской руды (1 г) и навеской филлита (1 г).

При окислении чистой руды кислыми растворами (опыт 6005-4) в раствор извлекается наибольшее количество калия. При окислении изначально субнейтральными водами образуются сульфаты группы гексагидрита.

Экспериментальное минералообразование показало, что в стакане с рудой и доломитом при стартовых pH 2 образовались агрегаты гипса, кальцита, гетита, ниже пленки гипса, ниже – кальцита. В стакане с рудой и филлитом при стартовых pH 2 сверху образовались пленки эпсомита, гипса, ферригидрита, ниже – гетита, эпсомита и кальцита. Интенсивное

минералообразование происходило только при начальных сильно кислотных условиях и наличии вмещающих пород – доломита или филлита.

Окисление полиметаллических руд Верхне-Аршинского месторождения происходит медленно. Доломиты способны уменьшать кислотность растворов, образующихся при окислении сульфидных руд, также они замедляют процесс окисления сульфидов, уменьшая содержание тяжелых металлов в растворах. Филлиты на кислотность влияют мало, слегка уменьшают содержание тяжелых металлов в растворах, обогащая раствор алюминием.

Динамика изменения растворов при окислении Верхне-Аршинских руд имеет черты сходства и отличия с процессами окисления руд других месторождений. Так, при окислении высокопиритных руд Летнего месторождения все растворы стремились к рН 2 [Блинов и др., 2010]. При окислении руд Яман-Касинского и Валенторского месторождений растворы стремятся к рН 3.5 и 5.5 соответственно [Макаров, 2006; Макаров и др., 2007]. Результаты эксперимента в целом согласуются с данными по окислению монофракций сульфидов и сульфидов в присутствии карбонатов (кальцита) [Листова, Бондаренко, 1969] – изначально кислотные или субнейтральные растворы соответственно остаются кислотными или субнейтральными, сильно щелочные растворы раскисляются. Металлы в растворе накапливаются в течение всего периода окисления руд. Наличие карбоната ощелачивает кислотные растворы, замедляет выход металлов в раствор.

2.1.6. Техногенная зона окисления

Техногенная минерализация на Верхне-Аршинском месторождении распространена на рудном складе, берегах карьерных озер и мочажин и плотине на р. Арша, частично сложенной реликтами сульфидных руд. В составе техногенной зоны окисления выделяются минеральные ассоциации водорастворимых сульфатов и глинистых отложений.

Водорастворимые сульфаты распространены на сульфидных и доломитовых глыбах рудного склада, остатках деревянной крепи плотины, отдельных участках доломитов в карьере.

На сульфидных рудах наблюдаются белые и желтые сульфатные корочки, в более влажную погоду белые преобладают над желтыми. В минеральном составе желтых корочек преобладает копиапит, в качестве примеси эпсомит, гипс, в единичных случаях - ромбоклаз. Состав белых корочек неоднороден. Белые сульфаты с пиритовой руды во влажную погоду представлены мелантеритом, в более сухую в них преобладает розенит, в качестве примеси присутствует гипс. На полиметаллических рудах преобладают минералы группы мелантерита, на пиритовых – копиапит, иногда с примесью одноводных сульфатов железа. Содержание

цинка в этих агрегатах варьирует. В целом для желтых преимущественно копиапитовых агрегатов характерны более высокие содержания цинка, чем для мелантерита (табл. 2.8).

Таблица 2.8

Состав водорастворимых сульфатов с фрагментов сульфидных руд

Проба	Минеральный состав	Cu ppm	Zn мас. %	Ca мас. %	Mg мас. %	Mn ppm	K мас. %	Na мас. %	Fe мас. %	Cd ppm	Pb мас. %	Al мас. %
90139	Цинко-копиапит	33.3	3.63	0.21	0.06	12.2	0.04	0.04	12.1	49.5	0.73	0.13
90139/2		28.7	6.97	0.23	0.21	49.5	0.03	0.04	13.8	4.5	0.48	0.08
90139-2	мелантерит	24.0	0.25	0.28	0.63	229.1	0.03	0.04	23.5	<3.0	0.30	0.11

Примечание. Химический состав определен атомно-абсорбционным методом на приборе PERKIN-ELMER 3110 в пламени ацетилен-воздух, аналитик М. Н. Маляренко. Анализировалась водорастворимая часть корочек; образцы отобраны в 2008 г.

В карьере белые маломощные выцветы на глине сложены, главным образом, гипсом. На доломитовых высыпках на рудном складе непосредственно вблизи от поверхности земли образуются бурожелезняковые налеты, на высоте 10-15 см от поверхности появляются белые выцветы, состоящие из сульфатов группы эпсомита и гипса.

На остатках плотины сульфаты присутствуют на обломках сульфидных руд и бревнах крепи водоспуска (рис. 2.9).

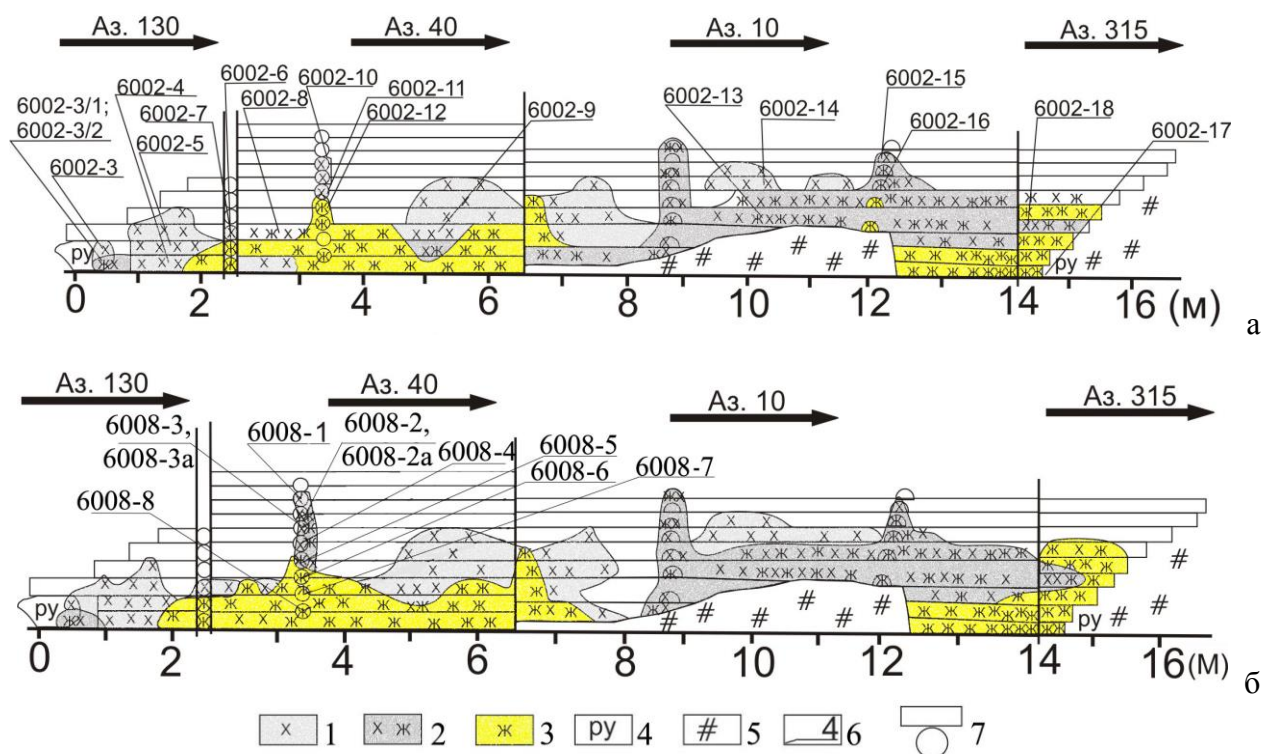


Рис. 2.9. Развертка зарисовки деревянной крепи плотины возле Верхне-Аршинском месторождения: а – по состоянию на 01.06.09; б – по состоянию на 01.10.10.

1-3 сульфатные агрегаты: 1 – белые; 2 – смесь белых и желтых; 3 – желтые; 4 – серный-колчеданн; 5 – конус выноса песчано-глинистого обломочного материала; 6 – места и номера отбора проб; 7 – бревна деревянной крепи плотины.

На бревнах наблюдается зональность в развитии сульфатов: на нижних бревнах образуется желтый копиапит, а на более высоких – агрегат белых сульфатов (минералы групп розенита, эпсомита, мелантерита). В середине наблюдается смесь белых и желтых сульфатов, где белые сульфаты групп эпсомита и розенита часто обрастают желтые агрегаты копиапита. Под пиритной глыбой на глинистом субстрате образуются копиапиты в смеси с эпсомитом, розенитом и алуногеном (6002-3/1 и 6002-3/2). При понижении влажности среды сульфаты дегидратируются. Содержание цинка в сульфатах групп мелантерита и эпсомита выше, чем в желтом копиапите (табл. 2.9). В белых сульфатах содержания Zn с увеличением высоты от уреза воды увеличивается, в желтом копиапите наоборот – содержания Zn в этом направлении понижаются (рис. 2.10).

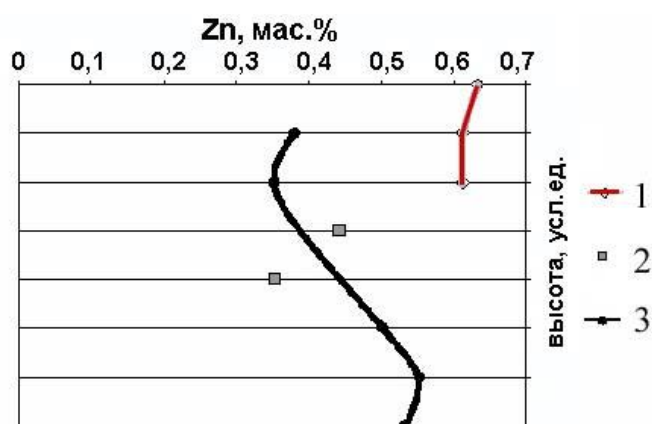


Рис. 2.10. Вариации содержаний цинка в сульфатах на деревянной крепи плотины (по данным 2010 г). Цифрами обозначены: 1 – белые сульфаты; 2 – смесь белых и желтых сульфатов; 3 – желтые сульфаты.

Таблица 2.9

Состав сульфатов, отобранных на деревянной крепи плотины Верхне-Аршинского месторождения

№ пробы	Cu г/т	Zn г/т	Al г/т	Fe %	Cd г/т	Pb г/т	Mg %	Ca %	K г/т	Na г/т	цвет	минеральный состав
6002-3	30	2625	<5	13.18	<1	1324	0.6	0.08	400	285	белый	розенит, ссомольнокит, гипс
6002-3/1	10	909	1170	13.28	<1	1018	2.9	2.02	215	255	желтый	алуноген, копиапит, эпсомит
6002-3/2	150	1088	90	10.53	<1	1142 5	4.9	1.93	230	265	белый	эпсомит, розенит копиапит, гипс
6002-6	14	5469	1695	7.83	6	173	0.86	0.19	250	270	желтый	копиапит, эпсомит
6002-7	7	4963	855	8.94	4	101	0.76	0.27	200	285	желтый	копиапит
6002-10	20	7688	1328	12.61	6	1245	1.8	0.88	620	375	белый	розенит, гипс

Таблица 2.9 (окончание)

№	Cu г/т	Zn г/т	Al г/т	Fe %	Cd г/т	Pb г/т	Mg %	Ca %	K г/т	Na г/т	цвет	минеральный состав
6002-11a	3	5313	2396	6.33	4	24	1.19	0.1	275	300	белый	розенит
6002-11б	53	5881	-	12.2	10	104	0.62	0.13	-	-	желтый	копиапит
6002-12	6	4750	1284	7.93	56	34	1.71	0.12	140	340	желтый	копиапит, эпсомит
6008-1	56	6333	1039	11.22			1.36	1.49	338	335	белый	алуноген, гексагидрит, гипс
6008-2	60	6131	1525	16.88			1.61	1.59	744	292	белый	мелантерит, гипс
6002-2a	56	3819	2265	15.68			1.71	0.52	432	271	желтый	копиапит
6008-3	70	6131	1882	14.47			0.96	2.99	221	241	белый	мелантерит, копиапит, гипс
6008-3a	67	3518	1291	15.73			0.82	2.04	131	221	желтый	копиапит, мелантерит
6008-4	80	4422	1578	17.01			0.93	1.01	90	191	белый + желтый	копиапит, гипс, ссомольнокит
6008-5	80	3518	2161	15.91			0.3	0.42	131	181	белый + желтый	копиапит, эпсомит, мелантерит
6008-6	111	5025	1779	16.41			0.72	0.39	191	241	желтый	копиапит, гипс, ссомольнокит
6008-7	201	552	659	15.68			0.4	0.3	884	523	желтый	копиапит
6008-8	121	5327	5209	15.55			0.57	0.26	251	261	желтый	копиапит

Примечание. Химический состав определен в Институте Минералогии УрО РАН, г. Миасс атомно-абсорбционным методом на приборе Perkin-Elmer 3110 в пламени ацетилен-воздух, аналитик Маляренко М. Н. Расположение проб на рис. 2.9 а и б. Пробы, начинающиеся на 6002- сбор 2009г, 6008 – сбор 2010г. Пустые ячейки – элемент не определялся.

Глины исследовались как возможные коллекторы тяжелых металлов. В отсутствие устойчивых собственных минералов цинка в природной зоне окисления именно сорбция является механизмом, отвечающим за фиксацию этого металла.

Были изучены филлитовые сланцы из карьера, глины из элювиально-делювиальных отложений пород авзянской свиты, слоистые силикаты, входившие в состав маршаллитовой природной зоны окисления в карьере. Из техногенных отложений были изучены глины из временных водотоков, вытекающих из-под рудного склада, отложения со дна мочажин и прибрежной части южного карьерного озера.

Минеральный состав слоистых силикатов из всех объектов сходен. По данным рентгенофазового и электронографического анализов, слоистые силикаты представлены смектитизированными хлоритом и слюдой с примесью каолина. Кроме того, в составе изученных агрегатов присутствуют кварц, полевые шпаты, реже – гидроксиды железа, в незначительных концентрациях – гипс и барит. В прибрежных донных отложениях карьерного

озера на глубине 20 см от поверхности выявлен прослой черных глин мощностью около 10 см. В течение нескольких месяцев хранения эти глины приобрели буроватый цвет, что дало основание предполагать окисление тонкодисперсных сульфидов железа и (или) цинка. Однако надежного подтверждения этот факт не получил.

Главным слоистым силикатом филлитов является слабогидратированная диоктаэдрическая слюда модификации $2M_1$. В составе маршаллитов преобладает каолин с примесью серицита. Элювиально-делювиальные отложения сложены очень слабо упорядоченными смектитизированными хлоритом и слюдой с примесью каолина. В руслах временных водотоков выявлено два горизонта отложений. Верхний техногенный горизонт серого цвета распространяется от поверхности русла до глубины 20 см. Непосредственно под серыми техногенными отложениями располагаются элювиально-делювиальные светло-бурые глины. В минеральном составе обоих горизонтов преобладают крайне разупорядоченные смектитизированные хлорит и слюда.

Для оценки изменения химического состава отложений временных водотоков были опробованы глины из двух русел параллельных водотоков. Пробы отбирались в среднем через 5–10 м, отобрана фоновая проба на удалении 50 м от рудного склада и мочажин. По данным РФА содержание цинка и свинца в техногенных отложениях возле истока достигает 1 мас. % и резко уменьшается к устью на протяжении 20 м. Содержание цинка и свинца в элювиально-делювиальных глинах, располагающихся под техногенными отложениями ниже, но все равно достаточно высоко, достигает 400 г/т.

Элювиально-делювиальные отложения из потоков рассеяния показывают относительное постоянство концентраций цинка и свинца, но более высокое их содержание, чем в фоновых глинах (рис. 2.11, табл. 2.10). В техногенных отложениях четко прослеживается тенденция снижения концентраций свинца и цинка при удалении от рудного склада, причем наиболее контрастное падение содержания отмечается в верховьях водотоков (см. рис. 2.11, табл. 2.10). Глины, отобранные из ложа пересыхающей мочажины (пробы 6003-9, 6003-10, 6003-11, 6003-13), характеризуются более высокими концентрациями свинца и цинка, чем глины из временных водотоков. Элювиально-делювиальные глины, удаленные от карьера и рудного склада, имеют невысокое содержание тяжелых металлов, по данным РФА цинка и свинца не более 71 и 33 г/т соответственно.

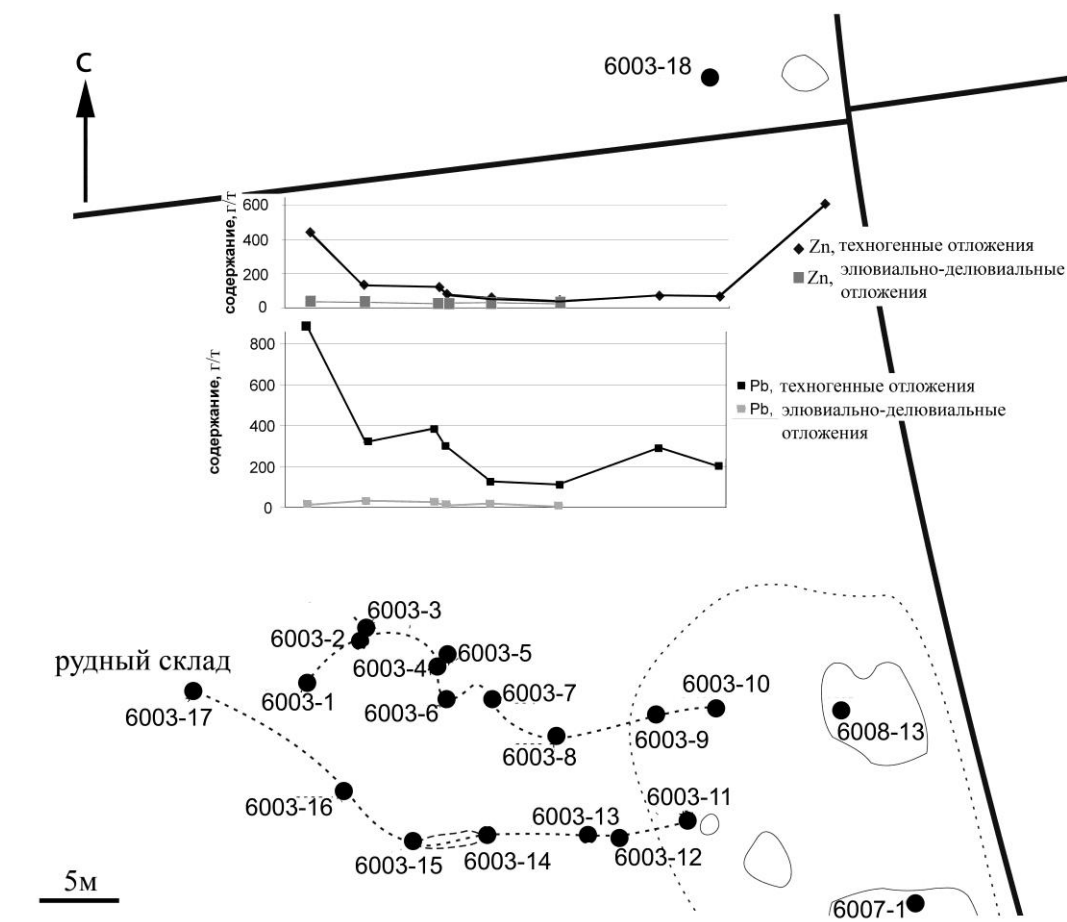


Рис. 2.11. Схема потоков рассеяния с точками отбора проб глинистых отложений и графики изменения содержаний цинка и свинца.

В донных отложениях мочажин помимо глинистых минералов обычно присутствуют охристые гидроксиды железа, на которых сорбируется цинк и свинец. Также в отложениях временных водотоков и мочажин выявлены микрокристаллы ярозита с содержанием ZnO до 6.3 мас. %. При облучении ультрафиолетовой лампой глины из мочажин, карьеров, временных водотоков, некоторые обломки бурых железняков и поверхностные корочки доломитов со дна карьера и мочажин люминесцируют бледно-желтым цветом, что может свидетельствовать на присутствие англезита или церуссита в их составе.

Содержание некоторых металлов
в глинистых отложениях Верхне-Аршинского месторождения (г/т)

№ п/п	проба	Zn	Pb	Fe	№ п/п	проба	Zn	Pb	Fe
1	6003-1	4434	8900	140401	15	6003-17	11316	11739	529733
2	6003-2	1348	3160	121018	16	6003-18	71	33	41130
3	6003-4	1252	3763	127475	17	6003-1/1	305	130	85832
4	6003-6	819	3014	113208	18	6003-2/1	315	325	92612
5	6003-7	599	1311	96692	19	6003-4/1	241	244	84675
6	6003-8	433	1143	94714	20	6003-6/1	285	124	83936
7	6003-9	725	2919	106745	21	6003-7/1	319	200	73026
8	6003-10	671	1994	119390	22	6003-8/1	229	56	89336
9	6003-11	542	4578	124609	23	6003-16/1	184	457	79805
10	6003-12	572	5992	209512	24	6003-17/1	175	154	79045
11	6003-13	343	3849	162748	25	6008-13	609	1440	1129854
12	6003-14	672	6914	99035	26	6007-28	296	132	45777
13	6003-15	1579	6105	97084	27	6007-28/1	356	111	34819
14	6003-16	4538	13867	231992					

Примечание. Анализ проведен в Институте Минералогии УрО РАН на рентгенофлуоресцентном анализаторе INNOV X alfa в режиме почв, экспозиция 30с., аналитик И. А. Блинов. Пробы отобраны в июне 2009 года, пробы типа 6003-1 отобраны из техногенных отложений; типа 6003-1/1 из элювиально-делювиальных отложений, подвергшихся техногенной нагрузке; 6003-18 – фоновая элювиально-делювиальная проба; 6008-13 отобрана в октябре 2010 года с ложа высохшей в тот момент мочажины, представлена техногенными отложениями.

Активные процессы техногенного минералообразования, благодаря сохранению реликтов сульфидных руд, на Верхне-Аршинском месторождении продолжают и сейчас, спустя полвека после остановки эксплуатационных работ. В техногенных обстановках в субнейтральных средах карьерных озер цинк фиксируется в окислительных средах, главным образом, на частицах гидроксидов железа, в восстановительных – вероятно, в виде сульфидных пленок. В лужах и мочажинах с кислыми растворами цинк не входит в состав минералов и не сорбируется, однако при переменной нейтрализации и (или) периодическом разбавлении цинк может сорбироваться на гидроксидах железа. При испарении кислых высокоминерализованных растворов образуются водорастворимые сульфаты, где цинк является постоянной примесью.

2.2. Амурское месторождение

Амурское месторождение расположено в Брединском районе Челябинской области, в 3 км юго-восточнее пос. Амурский. Район представляет собой холмистую равнину со слаборасчлененным рельефом [Смирнова, Юшков, 1979ф]. Месторождение было выявлено в 1957-1961 гг. благодаря широкому развитию на поверхности бурожелезняковых образований. Позднее оно было изучено Карталинской ГРП [Штейнберг и др., 1976ф]. Детальная разведка и опoisкование флангов проведены в 2007-2008 гг. ООО «Уралмедьсоюз». Месторождение до настоящего времени не эксплуатируется.

2.2.1. Геологическое строение

Район месторождения располагается в зоне сочленения двух крупных геологических структур: Магнитогорской палеоостроводужной системы и Восточно-Уральского поднятия [Зайков и др., 2006]. В строении месторождения участвуют три толщи. Отложения первой молассоидной толщи представлены переслаивающимися кварцитами и кварц-полевошпатовыми породами. На участке месторождения толща мигматизирована [Штейнберг и др., 1976ф; Прокин и др., 1985]. Отложения терригенно-осадочной (флишоидной) толщи развиты в центральной части участка. Породы представлены ритмично переслаивающимися алевролитами, глинистыми, углеродисто-глинистыми, известково-глинистыми, биотитовыми и кварц-полевошпат-биотитовыми сланцами и известняками [Смирнова, Юшков, 1979ф; Широбокова, 1992]. Образования вулканогенно-осадочной толщи развиты в западной части месторождения. В базальной части разреза они представлены вулканокластическими породами основного состава (рис. 2.12). Терригенную и вулканогенную толщи прорывают дайки габбро и габбро-диабазов.

На месторождении выявлено два рудоносных горизонта сульфидных руд [Смирнова, Юшков, 1979ф], а также горизонт «несульфидных» цинковых руд (см. рис. 2.12) [Белогуб, Новоселов, 2008ф]. Верхний, наиболее мощный, горизонт сульфидных руд, залегает в центре месторождения согласно с общим напластованием пород, имеет субмеридиональное простирание, пластообразную форму и пологое (15-30°) западное падение. Минимальная глубина его залегания 40 м, максимальная – 500 м. Длина рудного тела по простиранию 700 м, по падению – 1300 м [Смирнова, Юшков, 1979ф].

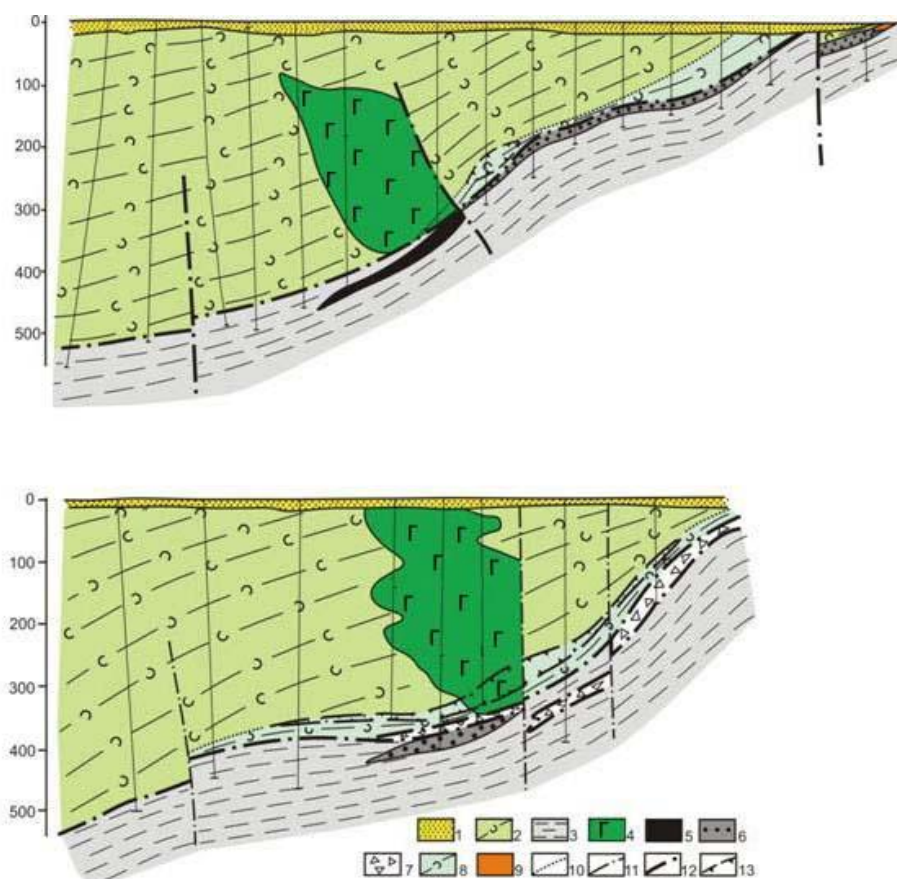


Рис. 2.12. Геологические разрезы Амурского месторождения [по Е.В. Белогуб, К.А. Новоселову, 2008ф].

1 – аллювиальные отложения; 2 – вулканогенно-осадочная толща; 3 – флишеидная толща; 4 – габбро; 5 – тело сульфидных руд; 6 – рыхлые сульфидные руды; 7 – халцедоновые брекчии; 8 – глинизированные породы; 9 – бурые железняки; 10 – граница глинизированных пород подошвы вулканогенной толщи; 11, 12 – разломы: 11 – надвиг, 12 – сброс; 13 – граница рудного тела несulfидных руд.

Выделено два основных типа руд – сульфидные и «несульфидные». Сульфидные руды также разделены на два типа в зависимости от механических свойств: «скальные» и «рыхлые» (разрушенные в результате частичного окисления). Средние содержания цинка для выделенных типов руд составляют (мас. % при бортовом 0.7): «скальные» – 3.12, «рыхлые» – 4.55, «несульфидные» – 1.1. По минеральному составу выделены пирит-сфалеритовая и пирротин-пирит-сфалеритовая разности [Белогуб, Новоселов, 2008ф].

Общие запасы цинковых руд категории C_2 для южной части месторождения 18495 тыс. т руды, содержащей 581 тыс. т цинка, и прогнозные ресурсы категории P_1 в северной части участка, выделенной по геофизическим данным 16111 тыс. т руды и 506 тыс. т цинка [Баль и др., 2008ф].

2.2.2. Характеристика сульфидных руд

«Скальные» сульфидные руды локализованы в пачке мраморизованных известняков и в верхней части толщи углеродистых сланцев, преимущественно в западной части залежи. Глубина залегания составляет 400–600 м. Оруденение в доломитизированных известняках сопровождается оталькованием и окварцеванием, в углеродисто-кремнистых сланцах – окварцеванием, реже – развитием наложенных карбонатов (сидерит, родохрозит, кальцит), кварц-серицитовых ассоциаций. Текстуры руд преимущественно прожилковые, вкрапленные, пятнистые, реже – полосчатые, брекчиевидные (рис. 2.13а, б). Основные рудообразующие минералы – пирит и сфалерит при подчиненном распространении пирротина. Второстепенные – галенит, реже халькопирит, редкие – сульфосоли свинца, арсенопирит, золотисто-ртутистое серебро, ульманнит. Среди нерудных минералов наиболее распространены кварц, кальцит, доломит и тальк, присутствуют серицит, хлорит, антигорит, оксиды титана, сидерит, родохрозит.

«Рыхлые» руды локализованы в восточной части месторождения. Определяющей для этого типа является рыхлая текстура, обусловленная процессами гипергенного выщелачивания. В рудах сохраняются (см. рис. 2.13в) фрагменты «губок» пиритового и сфалерит-пиритового состава, а в наиболее прокварцованных участках – плотные скальные фрагменты. Главными минералами являются пирит и сфалерит, менее распространен галенит. Халькопирит встречается в незначительных количествах. Также в составе руд были диагностированы арсенопирит, сульфосоли свинца, меди и свинца, серебросодержащий теннантит. Среди нерудных минералов преобладают кварц, тальк, доломит, серицит, иллит, иногда каолинит. Характерные для скальных руд кальцит и пирротин, как правило, выщелочены.

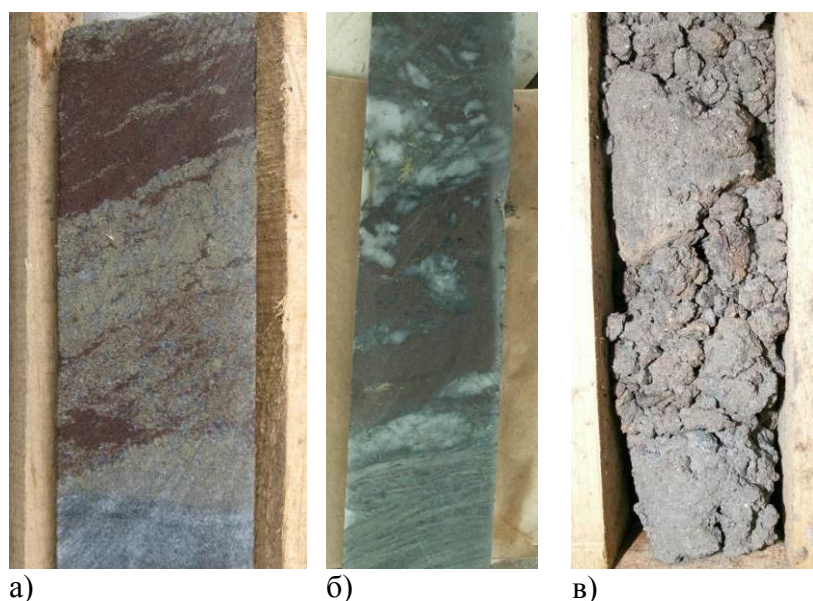


Рис. 2.13. Сульфидные руды Амурского месторождения: а) пирит-сфалеритовая полосчатая руда в карбонатных породах; б) прослой сфалеритовой руды; в) «рыхлые» сфалеритовые руды.

2.2.3. Характеристика поверхностных и подземных вод

Подземные воды на Амурском месторождении субнейтральные, гидрокарбонат-хлорид-сульфатные и магний-кальций-щелочнометалльные. В поверхностных водах из района Амурского месторождения уровень и характер минерализации отличаются. Состав этих вод сульфат-хлорид-гидрокарбонатный, содержания кальция, магния, щелочных металлов и цинка (цинка до 0.204 мг/л) ниже, чем в подземных водах (табл. 2.11, 2.12). Содержание цинка, как в подземных, так и в поверхностных водах неравномерно.

Таблица 2.11

Химический состав поверхностных и подземных вод Амурского месторождения

[по Балю и др., 2008ф]

Проба	Am(w) 1	Am(w) 2	Am(w) 3	Am(w) 61	Am(w) 62	Am(w) 63	Am(w) 80	Am(w) 81	Am(w) 82	Am(w) 83
pH	7.06	7.06	7.61	6.95	7.85	7.90	7.26	7.60	7.10	7.52
Eh	254	258	264	260	210	210	240	230	250	230
HCO ₃ ⁻ (мг/л)	61.0	170.8	234.8	51.85	301.9	420.9	271.4	390.4	280.6	375.1
Cl ⁻ (мг/л)	6.1	81.5	145.3	5.67	233.9	248.1	397	124.8	432.6	145.3
SO ₄ ²⁻ (мг/л)	57.5	64.5	117.5	35.7	235.0	167.0	535.0	177.0	590.0	187.5
NH ₄ ⁺ (мг/л)	0.6	0.3	0.5	0.3	0.1	1.8	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ca ²⁺ (мг/л)	23.9	55.0	68.0	20.5	94.3	75.1	124.0	67.5	163.4	78.6
Mg ²⁺ (мг/л)	4.9	17.6	29.0	3.0	34.9	37.3	45.4	21.5	47.6	23.5
K ⁺ (мг/л)	1.6	6.5	5.7	0.8	5.5	6.2	7.6	2.6	6.7	2.5
Na ⁺ (мг/л)	10.2	64.0	127.0	8.6	178.4	234.8	301.7	202.1	301.4	191.0
Cu ²⁺ (мкг/л)	8.3	6.3	2.4	1.8	2.0	2.4	1.1	0.9	1.4	1.2
Zn ²⁺ (мкг/л)	22.6	8.0	2.8	9.3	2.7	20.6	4.0	5.3	11.0	7.9
Cd ²⁺ (мкг/л)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pb ²⁺ (мкг/л)	103.2	4.9	0.7	<0.1	0.8	1.2	0.8	1.1	0.9	1.3

Примечание. 1–63 – поверхностные воды; 80–83 – подземные воды.

Таблица 2.12

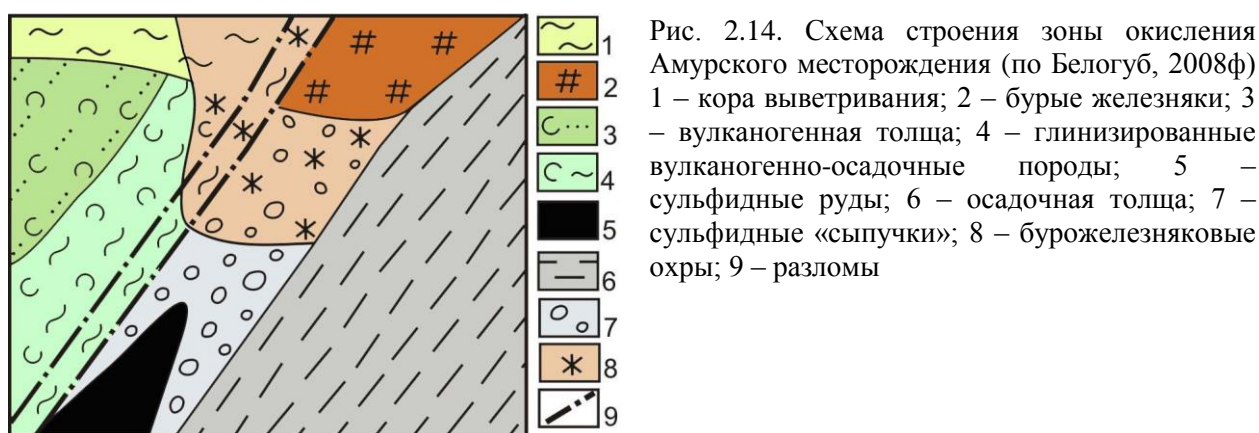
Вариации состава вод Амурского месторождения (мг/л) [по Балю и др., 2008ф]

тип вод	Минерализация, г/л	pH	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₂	NO ₃	NH ₄	Ca	Mg	Na+K	Zn
поверхностные воды	0.23-1.29	6.95-7.9	61-421	5.7-248	58-235	<0.001-0.067	<0.04-12.25	0.06-1.8	20.5-94.3	3-37.3	11.8-241.04	н/о-0.204
подземные воды	0.46-1.47	6.8-7.1	189-323	89-495	86-426	<0.004-0.19	0-2.9	0.1-0.7	28-138	16-68	108-343	н/о-5.0

2.2.4. Зона окисления

В строении зоны окисления Амурского месторождения выделены подзоны полного окисления («железная шляпа») и выщелачивания (пиритовые, кварц-пиритовые, пирит-доломитовые, доломитовые сыпучки с прослоями тальцитов) (рис. 2.14). Граница между «железной шляпой» и сыпучками резкая, она подсечена на глубинах 23–31 м. Ярозит в железной шляпе отсутствует.

Бурые железняки обычно скрытокристаллические, колломорфные, натечные, псевдоморфозы по сульфидным минералам в них редки, встречаются кавернозные и ящичные структуры. Там где граница грунтовых вод (между окислительными и восстановительными поровыми водами) проходит по глинистым сланцам, наблюдаются буроохристо-глинистые породы. Микроскопически бурые железняки характеризуются брекчиевыми текстурами с развитием цементационных, колломорфных структур гетита. Размер глобул гидроксидов железа достигает 0.1 мм, реже до 1 мм. Отмечаются единичные корродированные зерна пирита и сфалерита, размером до 0.05–0.1 мм. Площадная кора выветривания распространяется на глубину более 20 м.



Бурые железняки обогащены кремнеземом и оксидами железа, обеднены щелочными и щелочноземельными элементами, серой. Содержания элементов, индикаторных для полиметаллического оруденения, составляет (мас. %): Cu 0–0.08, Zn 0.02–0.35, Pb 0.1–0.66 [Штейнберг и др., 1976ф]. В отдельных пробах содержания Pb достигают 3% [Белогуб, Новоселов, 2008ф]. По содержаниям металлов бурожелезняковые образования отнесены к инфильтрационно-остаточным [Штейнберг и др., 1976ф].

Основными гипергенными минералами являются гидроксиды железа, выявлены также барит, минералы группы крадалита, пироморфит, сульфиды – сфалерит, аргентит; селениды –

тиманит и клаусталит; галогениды серебра – йодаргирит, бром-хлор-йодаргирит; золото, единичные выделения природной цинкистой меди, цинкита.

Под бурыми железняками залегает горизонт «рыхлых» *полуокисленных руд*, в которых относительное содержание гипергенных минералов уменьшается с глубиной. Однако даже в верхних горизонтах «рыхлых» руд присутствует значительная доля реликтовых сульфидов, главным образом – пирита, как самого устойчивого. Набор гипергенных минералов в рудах этого типа близок к составу бурых железняков, однако существуют некоторые отличия. Основными гипергенными минералами являются гидроксиды железа, реже распространены барит, пироморфит и минералы группы крандаллита, редкие минералы: селениды – акантит, тиманит, клаусталит, науманит, а также сульфиды – сфалерит и гринокит.

На месторождении развита линейная зона окисления, морфология которой подчиняется тектоническому шву, в ней встречаются глинизированные вмещающие породы, часто преобразованные в «несульфидные» цинковые руды. Они встречены на глубине до нескольких сотен метров [Белогуб, Новоселов, 2008ф].

Содержания Zn в рядовых пробах «несульфидных» руд достигали 3.2 мас. %, в среднем около 0.5 мас. %, при бортовом содержании 0.3 мас. %. Zn распределен неравномерно. Рудные тела выделяются только по результатам опробования, с ними связано около 10 % от общих запасов Zn [Белогуб, Новоселов, 2008ф; Баль и др., 2008ф].

Фазовым химическим анализом было установлено, что значительная часть Zn в «несульфидных» цинковых рудах связана с «упорной» формой, соответствующей слоистым силикатам (табл. 2.13). Цинком, как правило, обогащены слоистые силикаты с низким содержанием Al и высоким содержанием Fe и Mg, что главным образом соответствует ди-триоктаэдрическим минералам, где Zn замещает другие двухвалентные металлы.

По данным рентгенофазового анализа основными минералами в площадной коре выветривания и линейной зоне окисления Амурского месторождения являются неупорядоченные минералы рядов хлорит-сметтит и слюда-сметтит, остаточные кварц и полевошпат, а также выявляется слой тальковых сыпучек (Ам 82/143.4). Во многих пробах постоянно присутствует рентгеноаморфное вещество.

При окислении сульфидных руд в первую очередь разрушается сфалерит, высвобождая цинк, а также разрушая первичные структуры руд до рыхлого состояния. Ионы цинка в растворе локально могут восстанавливаться до сфалерита или отлагаться в виде цинкита. В кислотных условиях цинк также может захватываться горсейкситом. Однако, судя по характеру минералов и составу подземных вод, наиболее распространенными условиями в зоне окисления были окислительные субнейтральные, благодаря чему значительная часть цинка сорбирована гидроксидами железа бурых железняков и слоистыми силикатами несульфидных цинковых руд.

Таблица 2.13

Фазовый состав цинка несulfидных руд и глинизированных метасоматитов вулканогенной толщи
Амурского месторождения [по Белогуб, Новоселову, 2008ф].

№ п/п	№ пробы/ скважины	Интервал	Zn*	<u>Zn</u> Σ	<u>Zn</u> водорастворимых сульфатов	<u>Zn</u> Карбонатов, оксидов, собственных силикатов	<u>Zn</u> свободного сфалерита	<u>Zn</u> связанный со слоистыми силикатами, в т.ч. вросстки сфалерита
1	6626	155.0-157.0	0.77	<u>0.61</u> 100%	<u><0.01</u> 0%	<u>0.01</u> 1.5%	<u>0.03</u> 3.1%	<u>0.78</u> 95.4%
2	6632	165.9-166.9	1.42	<u>1.13</u> 100%	<u><0.01</u> 0%	<u>0.04</u> 3.5%	<u>0.13</u> 11.8%	<u>0.91</u> 84.7%
3	74048	164.0-167.6	0.48	<u>0.32</u> 100%	<u><0.01</u> 0%	<u><0.01</u> 0%	<u><0.01</u> 0%	<u>0.34</u> 100%
4	10101	178.9-179.9	0.80	<u>0.516</u> 100%	<u><0.01</u> 0%	<u>0.02</u> 3.2%	<u>0.023</u> 3.6%	<u>0.587</u> 93.2%
5	Ам100	211-212	2.54	<u>2.53</u> 100%	<u>≤</u> 0%	<u>0.03</u> 1.0%	<u>0.03</u> 1.0%	<u>2.66</u> 98.0%
6	Ам100	230-232	2.35	<u>2.46</u> 100%	<u>0.01</u> 0.41%	<u>0.02</u> 0.7%	<u>0.07</u> 2.7%	<u>2.64</u> 96.6%
7	Ам80	315.6-316.6	2.08	<u>2.22</u> 100%	<u>0.01</u> 0.46%	<u>0.16</u> 6.7%	<u>0.02</u> 0.8%	<u>2.22</u> 92.5%
8	Ам80	316.6-316.8	2.55	<u>2.47</u> 100%	<u>≤</u> 0.0%	<u>0.08</u> 3.0%	<u>0.11</u> 4.1%	<u>2.49</u> 92.9%
9	Ам80	317.0-320.5	2.82	<u>2.75</u> 100%	<u>0.1</u> 0.37%	<u>0.19</u> 6.3%	<u>0.09</u> 3.0%	<u>2.72</u> 90.7%

Примечание. * данные общего силикатного анализа. Все анализы выполнены в Институте минералогии УрО РАН, лаборатории минералогии техногенеза и геоэкологии.

2.3. Блявинское месторождение

Месторождение находится в Оренбургской области в 5 км от г. Медногорск. Открыто в 1929 г. по выходам бурых железняков. Эксплуатация началась в 1928 г., была прекращена в 1971 г. В 1980-х гг. из карьерных вод Блявинского месторождения гидрометаллургическим способом извлекали медь.

2.3.1. Геологическое строение

Блявинское месторождение относится к уральскому типу колчеданных месторождений [Герман-Русакова, 1962; Зайков и др., 2001]. Оно находится в Сакмарской структурно-формационной зоне, Медногорском рудном районе [Прокин и др., 1985] и приурочено к Блявинско-Комсомольскому субвулканическому телу кислого состава, залегающему согласно с вмещающими породами (рис. 2.15). Месторождение сложено вулканитами контрастной риолит-базальтовой субформации [Прокин и др., 1992; Зайков и др., 2001]. Всячий бок был сложен базальтами и диабазами, лежащий – риодацитами. Риодациты непосредственно под рудными телами значительно серицитизированы, пиритизированы и окварцованы, содержания сульфидов в них может превышать 10 % [Горное производство..., 2004].

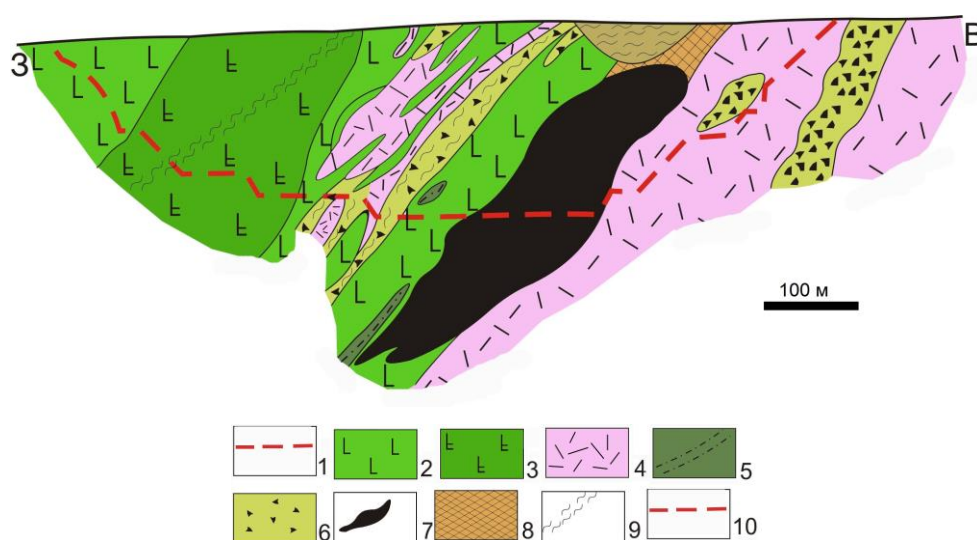


Рис. 2.15. Схематический разрез Блявинского месторождения (по Прокину и др., 1985 с изменениями). 1 – рыхлые отложения; 2 – базальты; 3 – диабазы; 4 – риолиты; 5 – тупфиты, яшмы, углисто-глинистые сланцы; 6 – взрывчатые брекчии; 7 – массивные медноколчеданные руды; 8 – бурые железняки; 9 – зоны рассланцевания; 10 – контур карьера.

Рудные тела представлены группой линз, главная из которых – Северная – содержала до 90 % всех запасов [Горное производство..., 2004]. Линзы Северная и Южная приурочены к

висячему боку субвулканитов, Восточная и Малая – к лежащему боку субвулканитов [Прокин и др., 1985]. По простиранию северная линза прослежена на 500 м, ее средняя мощность 60–65 м, с увеличением в северной части до 180 м, падение юго-западное 45–60°. Глубина залегания рудного тела от земной поверхности 30–40 м, подсеченная глубина выклинивания 350 м [Горное производство..., 2004]. Зона окисления месторождения характеризовалась классической зональностью (см. рис. 1.2).

2.3.2. Характеристика сульфидных руд

Зона первичных руд разведана и околонуена до глубины 500 м. В Малой линзе на глубине 100 м встречаются слабоизмененные сульфидные руды, в Северной линзе они выявляются только с 380 м, в Южной линзе первичные руды отсутствуют. Среднее содержание металлов в этих рудах составляло (мас. %): меди 1.48, цинка 1.1. Минеральный состав руд типичен для колчеданных месторождений: преобладают пирит, халькопирит и сфалерит, второстепенные минералы – марказит, вуртцит, энаргит, галенит, пирротин. Менее распространены блеклые руды, алтаит, вуртцит, барит. Для сульфидных руд месторождения характерны колломорфные и тонкозернистые структуры, в которых наблюдаются тонкие концентрически-зональные образования дисульфидов железа, часто совместно с сульфидами цинка, халькопиритом и кварцем. Текстуры в основном брекчиевидные, иногда полосчатые, ячеистые [Герман-Русакова, 1962].

2.3.3. Природная зона окисления

Минералогия зоны окисления была детально изучена в ходе разведки и во время вскрыши месторождения и описана в двух монографиях – Т.Н. Шадлун и Л.Д. Герман-Русаковой. В зоне окисления ими описано 67 минеральных видов. Большинство водорастворимых сульфатов для Урала впервые найдены и описаны именно на Блявинском месторождении [Емлин, 1991].

Природная зона окисления имела вертикальную зональность [по Герман-Русаковой, 1962] (рис. 2.16):

1. Подзона первичных руд. Разведана и околонуена до глубины 500 м. В Малой линзе на глубине 100 м встречаются малоизмененные руды, в Северной линзе только с 380 м, а Южная линза первичных руд не имеет. Среднее содержание металлов в рудах составляло (мас. %): Cu 1.48, Zn 1.1.

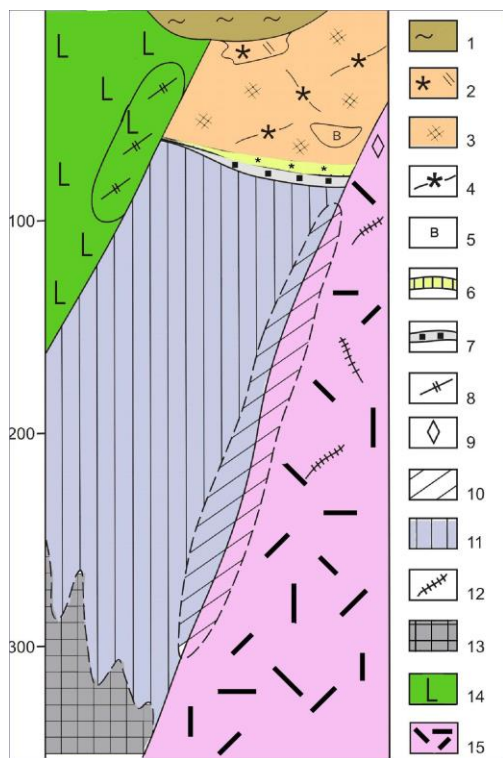


Рис. 2.16. Схематический разрез зоны окисления Блявинского месторождения [по Герман-Русаковой, 1962].

1 – глинистые отложения; 2 – ожелезненные пестрые породы; 3 – «шляпные» бурые железняки; 4 – ярозит; 5 – примазки тенорита и куприта; 6 – кремнистые сыпучки; 7 – гипсово-пиритовые сыпучки; 8 – прожилки алуниита; 9 – барит; 10 – окварцевание; 11 – подзона медного сульфидно-сульфатного обогащения; 12 – прожилки; 13 – первичные руды; 14 – базальты; 15 – окварцованные и серицитизированные вулканиты кислого состава.

2. Подзона вторичного сульфатно-сульфидного обогащения представляла наибольший практический интерес. Нижняя граница зоны прослеживалась до глубины 300 м, верхняя до 50 – 60 м от поверхности. До глубины 150 м Zn из руд был полностью вынесен, было отмечено очень небольшое количество первичных минералов. Главными минералами являлись вторичные дисульфиды железа, ковеллин, халькозин, сульфаты железа и меди, гипс, англезит.

3. Подзона выщелачивания имела мощность около 4 м и была представлена, главным образом, пиритовой сыпучкой. Был описан нечеткий контакт с вышележащей зоной окисленных руд.

4. Подзона окисленных руд. Здесь распространены гипергенные кислородные соединения в виде различных сульфатов. Цинк встречается в незначительных количествах, главным образом, в виде сульфатов, в том числе, как примесь к ярозиту, а также в виде сорбированных комплексов на глинистых минералах и гидроксидах железа. Описаны небольшие образования монгеймита на контакте с сидеритами. При вскрыше зоны окисленных руд были отмечены гипергенные сульфаты – ярозит, гипс, алуниит, простые сульфаты меди (халькантит), железа (мелантерит), магния (эпсомит), цинка (госларит), алюминия (алуинит) [Герман-Русакова, 1962].

В Северной линзе Блявинского месторождения благодаря раннему выходу рудных тел на дневную поверхность цинк оказался вынесенным не только из подзоны окисления, но даже из подзоны вторичного сульфатно-сульфидного обогащения. Наибольшие содержания

встречались в бурых железняках, в глинистых и других дисперсных минералах, а также сульфатах. Встречены редкие проявления монгеймита, замещавшего сидерит. Тем не менее, цинк постоянно присутствовал в рудничных водах. Окисные формы также были характерны для меди - 27 % всей меди было связано с сульфатами, 66 % – с вторичными сульфидами и лишь 7 % – с первичными сульфидами [Герман-Русакова, 1962].

2.3.4. Характеристика поверхностных вод

Воды разведочных скважин Блявинского месторождения почти не отличались от поверхностных вод. Из петрогенных элементов присутствовали преимущественно щелочные металлы: при эксплуатации месторождения рудничные воды стали щелочноземельными с преобладанием Mg [Герман-Русакова, 1962]. В период эксплуатации Блявинского месторождения в 1947-1948 гг. в рудничных водах Zn встречался повсеместно в количестве от 3 до 230 мг/л, причем самые высокие содержания его относятся к кислым водам (рН 0.45-4.10). Рудничные воды характеризовались неравномерным соотношением халькофильных элементов: высоким отношением Cu/Zn (40-6) и высоким отношением $Fe_{\text{общ}}/Cu$ (от 6-8 до 60 в нескольких пробах). Содержание петрогенных элементов – Ca и Mg стабильно низкое (менее 0.5 и 1 г/л соответственно), Al неравномерное (от менее 0.5–3.7 г/л и до 15 и 47 г/л). Причем, наблюдалась прямая зависимость концентрации Zn в воде от ее кислотности [Герман-Русакова, 1962].

Первые опубликованные данные о карьерном озере Блявинского месторождения принадлежат Э. Ф. Емлину и датируются концом 1980-х гг. Воды являются кислотными, рН 2.8 [Емлин, 1991]. По классификации А. И. Перельмана (1989) карьерные воды сильноокислые слабоокисляющие. По данным В. Н. Удачина и др. [2008, 2009], воды Блявинского карьерного озера за счет оксиклина и хемоклина характеризуются вертикальной зональностью состава – с глубины 3–7 м падает содержание кислорода и увеличивается минерализация вод. Главными катионами в карьерном озере являются Ca, Mg, Na. Из микроэлементов преобладают Fe, Al, Cu, Zn. Кислотность в карьерном озере меняется слабо – от рН 3.0 близ поверхности до 2.6 на глубине 42 м.

Современные воды стенок карьера Блявинского месторождения (табл. 2.14, рис. 2.17) можно разделить на две группы [по Перельману, 1989]:

1. Субнейтральные (рН 6.30–7.73) сульфатные воды с преобладанием петрогенных катионов (магний-натрий-кальциевые воды). Содержания тяжелых халькофильных элементов невысоки (не более 0.05 мг/л), но достаточно высоки содержания петрогенных элементов (Mg 167мг/л, Ca 366 мг/л). К данному типу относятся трещинные воды базальтовой надрудной толщи (6006-23).

2. Сильнокислые (рН 1.75–3.5) сульфатные высокоминерализованные воды. Главными катионами в них являются Fe, Cu, Al, Zn, реже – Mg. К данному типу относятся трещинные воды сульфидизированной подрудной толщи, поровые воды в песчано-глинистых конусах выноса.

Таблица 2.14

Химический состав трещинных вод Блявинского месторождения (2007–2009)

№ пробы, год	90132 (2007 г.)	90132-2 (2007 г.)	90132-4 (2007 г.)	6006-15 (2009 г.)	6006-23 (2009 г.)	6006-36 (2009 г.)	6006-37 (2009 г.)
рН	2.80	2.56	< 2.00	2.10	6.30	1.75	1.50
Eh, mV				400	275	468	405
CO ₃ ²⁻ , мг/л				-	-	-	-
HCO ₃ ⁻ , мг/л				-	225	-	-
Cl ⁻ , мг/л				17.0	131.7	5317.0	4963.0
SO ₄ ²⁻ , мг/л	3130	6840	194500	121000.0	2400.0	250000.0	149000.0
Ca ²⁺ , мг/л				1.1	366.0	11.1	6.1
Mg ²⁺ , мг/л	287.0	488.0	6280.0	160.0	167.0	15960.0	12120.0
K ⁺ , мг/л				2.3	8.1	3.6	2.0
Na ⁺ , мг/л				10.1	297.5	18.1	1.5
Al ³⁺ , мг/л				702.6	10.6	23830.0	19030.0
Fe _{общ.} , мг/л	14.8	65.6	15600.0	5150.0	0.1	28900.0	61200.0
Mn ²⁺ , мг/л				6.2	<0.1	1047.0	900.9
Cu ²⁺ , мг/л	91.7	124.0	3870.0	9800.0	<0.1	7000.0	7900.0
Zn ²⁺ , мг/л	6.2	48.3	1690.0	750.0	<0.1	2600.0	2000.0
Ni ²⁺ , мг/л				2.4	<0.1	55.0	37.9
Co ²⁺ , мг/л				26.7	<0.1	203.0	220.0
Pb ²⁺ , мг/л				1.3	<0.1	1.1	1.26
Cd ²⁺ , мг/л	<0.1	0.7	27.8	14.3	<0.1	32.4	31.5

Примечание. Анализы выполнены в Институте минералогии УрО РАН, г. Миасс, атомно-абсорбционный анализатор Perkin-Elmer 3100. Аналитики Маляренко М. Н., Лонцакова Г. Ф., Удачина Л. Г. Прочерки – компонент не выявлен, пустые ячейки – не анализировался.

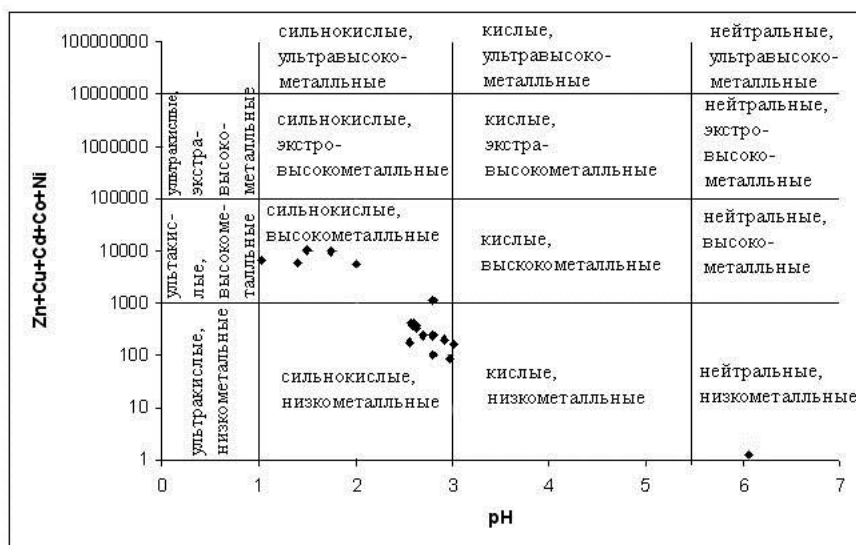


Рис. 2.17. Типы техногенных вод Блявинского месторождения. Использована матричная основа диаграммы по [Plumlee et al., 2000].

2.3.5. Поведение руд при экспериментальном окислении

На Блявинском месторождении, как и на других колчеданных месторождениях, вокруг сульфидных рудных тел распространены тела сульфидизированных метасоматитов, объем которых зачастую сопоставим с объемом самого рудного тела [Герман-Русакова, 1962; Емлин, Рылова 1986; Зайков и др., 2001]. Будучи обнаженными в стенках карьера, сульфиды в метасоматитах начинают окисляться. В стенках карьера существует несколько источников кислых минерализованных трещинных вод, которые протекают, в том числе, и по подобным породам. Преобразование сульфидсодержащих риодацитов вносит свой вклад в техногенные процессы на колчеданных месторождениях. Для оценки поведения данных пород при техногенезе был проведен эксперимент по окислению при различных условиях.

Для эксперимента из стенки карьера был отобран типичный образец сульфидизированного риодацита. Основные минералы – полевой шпат и мусковит, среди второстепенных отмечается кварц. Сульфиды представлены октаэдрическими кристаллами пирита размером до 3 мм с прожилками ковеллина мощностью до 0.5 мм и вростками сфалерита. Содержание пирита около 5–10 %, ковеллина и сфалерита не более 0.5 %.

Из раздробленного образца сульфидизированного риодацита выбрали фракцию <1 мм. Навески сухой пробы массой 1 г заливались 250 мл раствора серной кислоты (рН 2.34 – первая параллель опытов, 4.15 – вторая параллель), дистиллированной воды (рН 5.53 – третья параллель) или гидроксида натрия (рН 10.65 – четвертая параллель). В период эксперимента (до полного высыхания растворов) с различной периодичностью измерялся рН. Один раз в две недели отбирались контрольные пробы раствора объемом 10 мл для химического анализа на металлы (атомно-абсорбционный анализ, Perkin-Elmer 3110 в пламени ацетилен-воздух, аналитик М. Н. Маляренко).

Эксперимент показал, что за 70 суток первоначально кислотные растворы (рН 2.34) слегка ощелачиваются до рН 3.2. Слабокислотные и нейтральные ощелачиваются до рН 6.8–6.95. Щелочной раствор с рН 10.65 закисляется до рН 7.55. Наиболее интенсивные процессы изменения рН происходят в первую неделю эксперимента, в случае со щелочным раствором – в первые сутки (рис. 2.18а).

Более высокое содержание халькофильных металлов высвобождается в раствор с начальным рН 2.34. В первые дни проведения этой параллели эксперимента произошло быстрое окисление пирита, а после частичного ощелачивания раствора – выпадение гидроксидов железа с уменьшением содержаний растворенного сульфата железа. В других параллелях происходило накопление железа в растворе. Характер изменения концентраций Cu и Zn в растворе, в целом, зависит от начального рН раствора: наибольшие содержания

отмечались в кислом растворе. В кислых водах первой параллели концентрация Cu с течением эксперимента постоянно возрастала. Щелочные воды четвертой параллели слабо окисляли сульфиды меди. Гидроксиды железа раньше всех выпали в первой параллели опытов, однако здесь рН не поднимался выше 3.2, что затрудняло сорбцию, тогда как в растворах второй и третьей параллелей рН составлял 5–7, что благоприятно для сорбции.

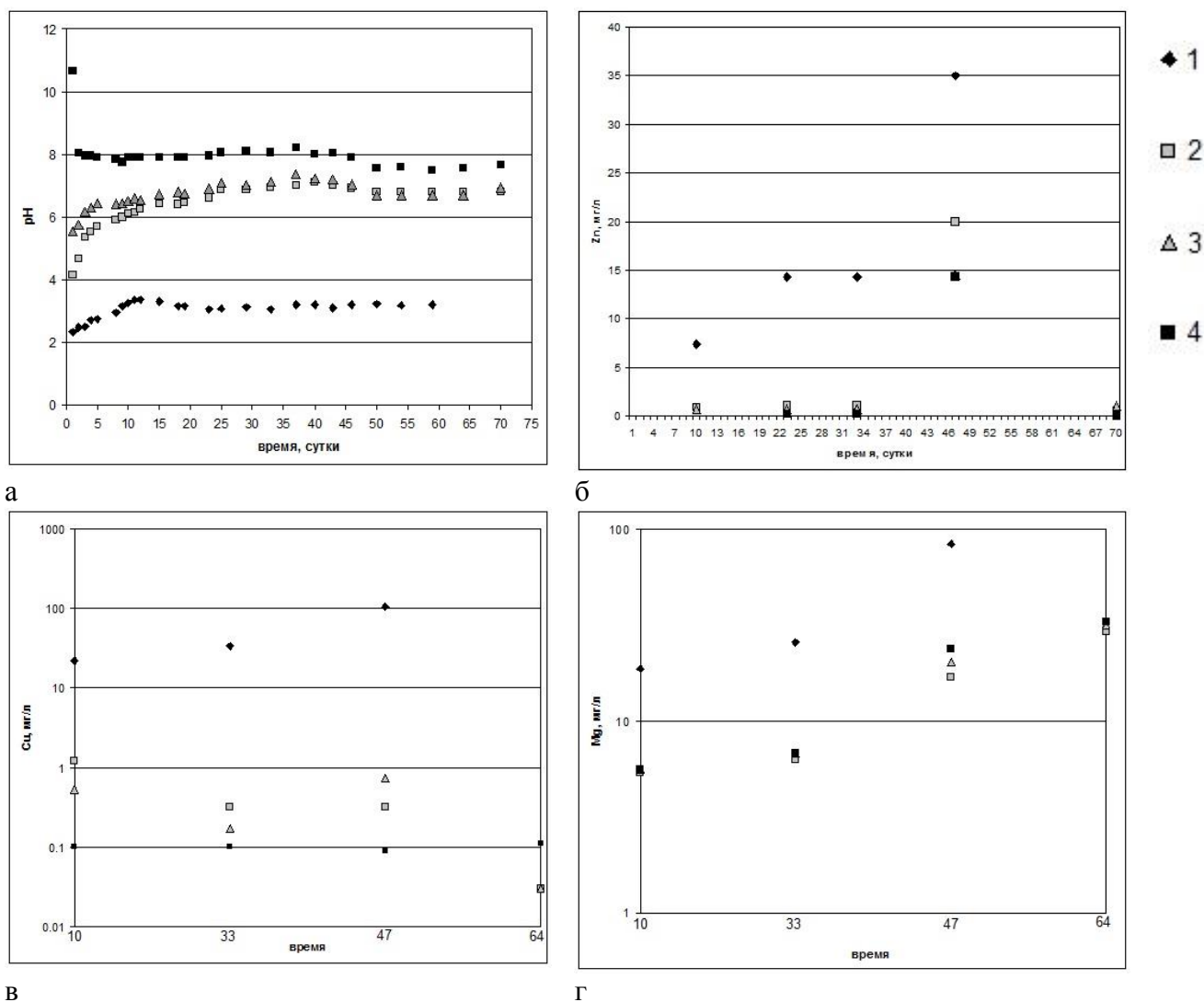


Рис. 2.18. Изменение раствора при окислении сульфидизированного метасоматита Блявинского месторождения. а – изменение рН; б – изменение содержания Zn; в – изменение содержания Cu; г – изменение содержания Mg. Условными знаками обозначены параллели эксперимента с первоначальными значениями рН: 1 – 2.34; 2 – 4.15; 3 – 5.53; 4 – 10.65.

К концу эксперимента отмечалось падение содержаний металлов, что, вероятно, связано с уменьшением рН, и, следовательно, возросшей сорбцией, а также с началом кристаллизации новообразованных минералов. Щелочноземельные металлы (Ca, Mg) накапливаются в растворе постоянно. Содержания Na во всех случаях постепенно возрастают, кроме щелочного раствора с начальным рН 10.65, где содержание Na постоянно уменьшается, что, вероятно, отчасти обуславливает уменьшение рН (табл. 2.15).

Состав растворов при окислении сульфидизированного риодацита
Блявинского месторождения (мг/л)

Параллель эксперимента	день отбора пробы	Na	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Fe	Pb	Cd
1, начальный рН 2.34	10	19.5	25.2	343	18.8	22	7.4	81.6		
	23	1.63	86	400	25.8	33.8	14.3	18.3		
	33	2.46	105	610	50.5	60.5	19	5.96		
	47	3.43	314	642	84	104	35	3		
2, начальный рН 4.15	10	0.92	12.2	250	5.4	1.2	0.88	0.04	0.22	0.08
	23	1.45	44.5	281	6.3	0.32	1.04	0.12	0.19	0.08
	33	2.84	96	737	11	0.3	8.9	0.12	0.21	0.08
	47	2.9	125	468	17	0.32	20	0.17	0.27	0.12
	50	3.04	166	512	29.5	0.03	0.51	0.15		
3, начальный рН 5.53	10	0.27	9.6	281	5.6	0.53	0.73	0.03	0.31	0.08
	23	0.36	23.8	296	6.8	0.17	0.72	0.1	0.22	0.09
	33	2.06	98	470	12.5	0.16	11.5	1.04	0.33	0.09
	47	3.4	140	545	20.5	0.73	14.5	2.7	0.29	0.1
	50	2.13	170	468	32	0.03	1.05	0.25		
4, начальный рН 10.65	10	48	19.5	297	5.6	0.1			0.14	0.06
	23	54.3	35.5	317.5	6.8	0.1	0.17	0.1	0.11	0.07
	33	3.83	139	878	16	0.1	0.15	0.1	0.26	0.1
	47	3.4	163	645	24	0.09	14.3	0.28	0.26	0.09
	50	3.3	386	741	33	0.11	0.03	0.27		

Примечание. Номера параллелей опытов соответствуют рис. 2.18.

Результаты эксперимента показывают, что наиболее эффективным для вымывания Zn и других цветных металлов являются низкие рН, и даже небольшого количества сульфидов достаточно для изменения физико-химических параметров растворов. Исходного соотношения метасоматитов и воды 1 : 250 недостаточно для закисления дистиллированной воды, где напротив, значение рН возрастает. Сульфидизированные риодациты являются источниками металлов для трещинных и карьерных вод, из которых образуются техногенные минералы.

2.3.6. Техногенная зона окисления

В стенках карьера исследовано 6 участков распространения водорастворимых сульфатов (рис. 2.19). Участки 1-3 располагаются в восточной части карьера, участок 4 – в северной, участок 5 – в южной, участок 6 – в северо-восточной. Участки 1 и 2 располагаются среди коренных выходов сульфидизированных риодацитов, участки 3 и 4 на конусах выноса стенок, сложенных обломками риодацитов, участок 5 – на коренных выходах базальтовой толщи, 6 – рудный склад.

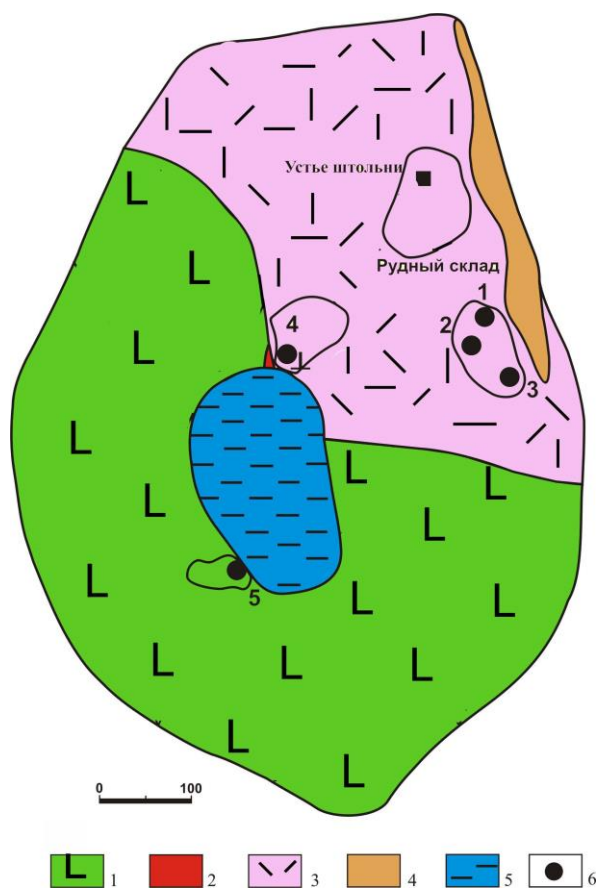


Рис. 2.19. Схема карьера Блявинского месторождения [по Новоселову, Белогуб, 2007].
 1 – базальты; 2 – выклинка рудного тела; 3 – сульфидизированные риолиты, дациты; 4 – бурые железняки; 5 – карьерное озеро; 6 – область распространения сульфатов и наблюдаемые участки с сульфатами.

На *участках 1 и 2* русла временных водотоков располагаются среди сульфидизированных риодацитов. На участке 2 большая часть русла представлена узкой промоиной среди песчано-глинистых продуктов дезинтеграции риодацитов. Воды кислые, в составе преобладают Са, Mg, Na (участок 2), в подчиненном значении – Cu, Zn, Pb, Fe. В ручье участка 1 из халькофильных элементов преобладает Cu, на участке 2 содержание Zn 48.2 мг/л, что составляет 20 % от суммы халькофильных элементов. При лабораторном упаривании из вод выпадают глобулярные агрегаты гексагидрита, гипса, алуногена с примесью мелантерита и эпсомита, иногда на глобулы нарастает минерал группы галотрихита. Из отобранной в русле ручья участка 1 пробы воды при хранении выпали хлопьевидные гидроксиды железа с сорбированной примесью меди. Примеси цинка не выявлено.

В руслах водотоков рассматриваемых участков агрегаты водорастворимых сульфатов образуются на блоках риодацитов и в песчано-глинистых отложениях, образованных по риодацитам. Наблюдается зональность в распределении сульфатных агрегатов, в целом сходная для участков 1 и 2 (рис. 2.20, 2.21).

В русле ручья участка 1 на сухих растениях образуются белые корочки (обр. 90132-1д) кристаллов гипса с незначительной примесью эпсомита, мелантерита и рентгеноаморфных сульфатов алюминия. Далее в непосредственной близости от ручья белые корочки представлены эпсомитом, мелантеритом и их дегидратированными формами с примесью гипса

(обр. 90132-1г, 90132-1/3). На некотором удалении от водотока образуются голубые агрегаты, сложенные ярко-голубым мелантеритом и бутитом с примесью белого эпсомита и алуногена (обр. 90132-1а, 90132-1/2). На большом удалении от ручья образуются белые порошковые сульфаты группы эпсомита (обр. 90132-1е).

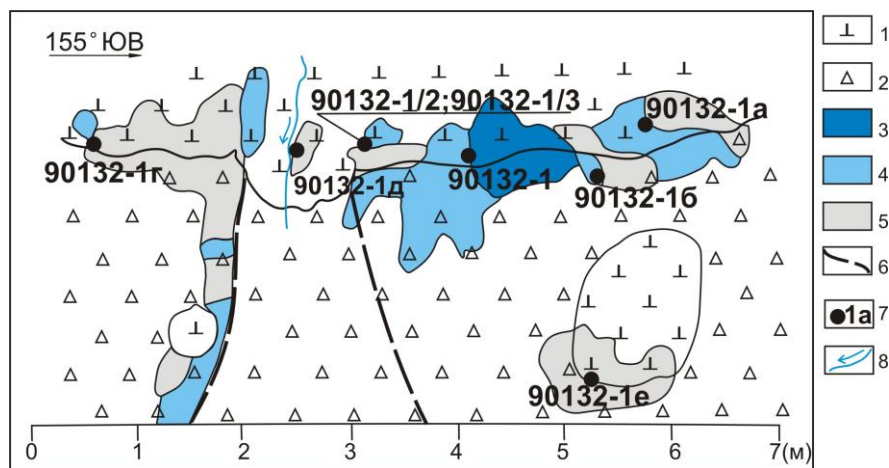


Рис. 2.20. Зарисовка участка 1 в стенке карьера Блявинского месторождения по состоянию на осень 2007 г. 1 – сульфидизированные риодациты; 2 – песчано-глинистые отложения; 3–5 – сульфаты: 3 – ярко-голубые, 4 – голубые, 5 – белые; 6 – границы временного ложа ручья; 7 – места отбора проб и их номера; 8 – наблюдаемое русло ручья. Состав образцов представлен в табл. 2.16.

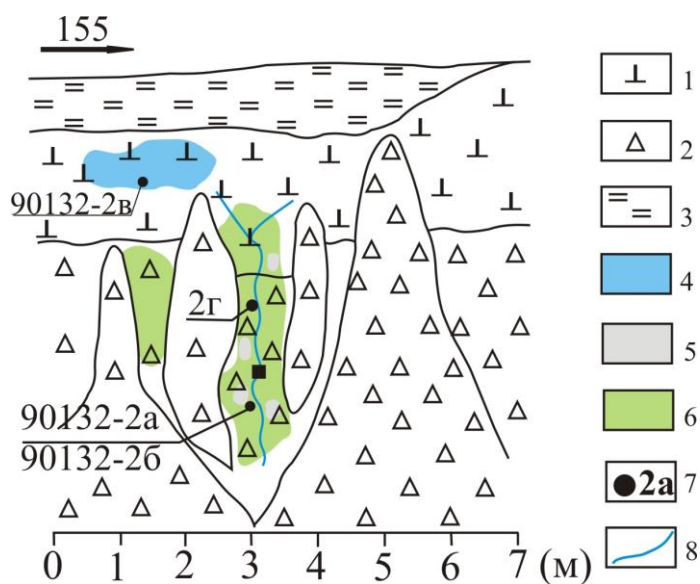


Рис. 2.21. Зарисовка участка 2 в стенке карьера Блявинского месторождения по состоянию на осень 2007 г.

1 – сульфидизированные риодациты; 2 – песчано-глинистые отложения; 3 – бурые железняки; 4–6 – сульфаты: 4 – голубые, 5 – белые, 6 – зеленые; 7 – места отбора проб и их номера; 8 – наблюдаемое русло ручья. Состав проб приведен в табл. 2.16.

На участке 2, также как и на участке 1, светлые сульфаты формируются ближе к водотоку, но из-за сжатости промоины ширина зон значительно меньше и здесь образуются в основном зеленые сульфатные корки мощностью 1–2 см. Поверхность корок покрыта радиально-лучистыми агрегатами игольчатых кристаллов галотрихита (обр. 90132-2б). В истоке водотока распространены голубые сульфаты (обр. 90132-2в).

Зоны сульфатов отличаются содержанием меди, железа и других элементов (табл. 2.16). В целом, в белых сульфатах повышено относительное содержание Fe и Zn, для голубых сульфатов характерна большая доля Cu. В 2009 году ручей был пересохшим, сульфаты эродированы ветром.

Таблица 2.16

Состав водорастворимых сульфатов, нарастающих на сульфидизированные риодациты Блявинского месторождения, мас. % (участки 1, 2)

Проба	Анализ	Fe	Cu	Zn	Ca	Al	Mg	Na	Цвет	Минеральный состав
90132-1	РФА	3.6	5.4	0.3	-	-	-	-	голубой	халькантит, мелантерит
90132-1	а.а.а.	0.1	3.0	0.2	0.2	3.8	3.2	1.0		
90132-1/2	РФА	4.7	1.8	0.3	-	-	-	-	голубой	мелантерит, эпсомит, халькантит
90132-1/3	РФА	4.8	0.1	<0.1	-	-	-	-	белый	мелантерит, ссомольнокит, эпсомит
90132-1а	РФА	2.1	5.4	0.1	-	-	-	-	голубой	мелантерит, эпсомит, алуноген, гипс
	а.а.а.	0.1	3.7	0.1	0.4	3.3	2.6	1.7		
90132-1б	РФА	8.7	0.8	0.3	-	-	-	-		мелантерит, эпсомит
90132-1г	РФА	1.8	0.7	1.6	-	-	-	-	белый	эпсомит, пуатвенит
90132-1д	РФА	4.1	0.1	<0.1	-	-	-	-	белый	гипс, рентгеноаморфные сульфаты
90132-1е	РФА	0.9	0.1	0.5	-	-	-	-	белый	Эпсомит
90132-2а	а.а.а.	0.25	0.96	0.22	0.20	3.31	2.75	0.59	зеленоватый	эпсомит, мелантерит
	РФА	1.73	1.33	0.25	-	-	-	-		
90132-2б	РФА	14.66	0.10	0.02	-	-	-	-	желтовато-зеленый	эпсомит, мелантерит
90132-2в	РФА	3.33	1.85	0.07	-	-	-	-	голубой	эпсомит, мелантерит, галотрихит
90132-2г	РФА	2.29	0.88	0.17	-	-	-	-	желтовато-зеленый	эпсомит, мелантерит

Примечание. Анализы выполнены в Институте Минералогии УрО РАН, г. Миасс. Расположение образцов приведено на рис. 2.20, 2.21. РФА – INNOV X-alfa в режиме почв, аналитик И. А. Блинов. а.а.а. – PERKIN-ELMER 3110 в пламени ацетилен-воздух, аналитик М. Н. Маляренко. Прочерки – элемент не определен. Минеральный состав определен рентгенофазовым методом, ДРОН-2.0 Cu-K α излучение с монохроматором; УРС-2.0, Fe-излучение, аналитики Е. Д. Зенович, Т. М. Рябухина и П. В. Хворов.

Участок 3 расположен на песчано-глинистом влажном конусе выноса пирит-содержащих кварц-серицитовых метасоматитов, фрагментарно покрытом белой алуноген-мелантеритовой коркой мощностью до 3–4 мм (обр. 6006-16). В центре конуса выноса в небольших ложбинках протекал ручей с голубоватой водой (рН 1.94), вокруг которого формировались корки мелантерит-халькантитовых агрегатов (обр. 6006-13а) с оторочкой алуногена (обр. 6006-13б).

Части сульфатных корок различаются по содержаниям Cu, Fe, Al и других металлов. Наибольшие содержания Zn и Cd наблюдаются в преимущественно алуногеновой оторочке мелантерит-халькантитовых корок. В то же время в ней понижены содержания Ca, а наибольшие его концентрации характерны для площадной алуногеновой корки (обр. 6006-16). В белых и голубом сульфате доля Zn от суммы халькофильных элементов небольшая, доли Cu и Fe варьируют (табл. 2.17).

Таблица 2.17

Химический состав сульфатов участка 3 (г/т).

образец	Cu, %	Zn	Ni	Co	Al	Fe, %	Cd	Pb	Mg	Ca	K	Na
6006-13а	19.4	2625	<3	125	10968	1.93	40	12	1688	2123	120	180
6006-13б	4.9	4781	<3	185	46625	2.48	95	<5	2563	675	110	245
6006-16	2.3	2125	<3	105	24313	2.75	30	<5	1375	1323	1075	450
90132-3б	1.80	600	-	-	31400	0.57	-	-	7800	1900	-	3700

Примечание. Анализы выполнены в Институте Минералогии УрО РАН, г. Миасс.

РФА – INNOV X-alfa в режиме почв, аналитик Блинов И. А. а.а.а. – PERKIN-ELMER 3110 в пламени ацетилен-воздух, аналитик Маляренко М. Н. Прочерки – элемент не определен.

Участок 4 находится среди песчано-глинистых продуктов разрушения пиритовых метасоматитов в северной части карьера. Здесь располагается пять сульфатных потоков с поровой водой. Исследованы два крайних и визуально наиболее контрастных потока – южный и северный. Воды обоих потоков имели рН около 1.5 и высокую минерализацию (обр. 6006-37, 6006-38 рис. 2.25). Непосредственно из вод при испарении формируются бурые пастообразные агрегаты сульфатов групп алуногена, мелантерита, эпсомита.

В южном потоке (рис. 2.22, 2.23, табл. 2.18) находятся пастообразные влагонасыщенные сульфаты, окрашенные в бурый цвет механическими примесями гидроксидов железа. Зональность визуально не различима. Сульфаты представлены минералами групп мелантерита, алуногена, реже – эпсомита и бутита. В пересыхающих низах потока встречены сульфаты группы ссомольнокита. Относительно состава поровых вод сульфаты обогащены Zn. Количественное отношение Zn к другим металлам более чем на порядок превышает таковое в водах, за исключением соотношения Zn/Mg, которое ниже, чем в водах и составляет 0.15–0.17. По направлению течения в сульфатах увеличивается доля Cu и Zn, уменьшается доля Fe.

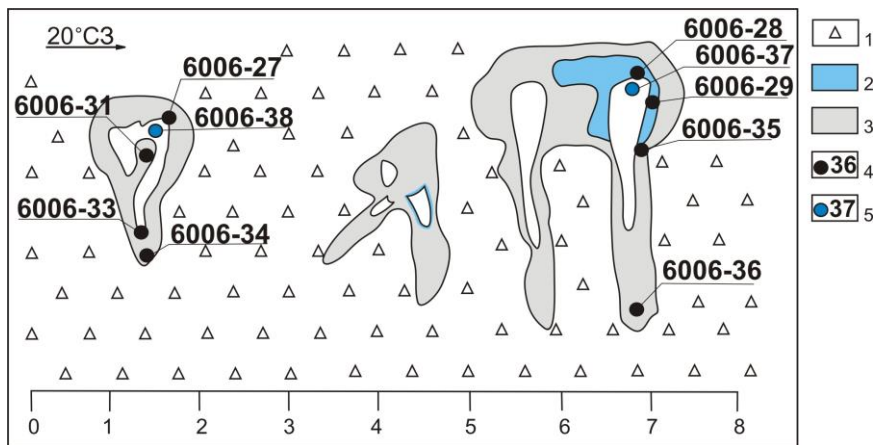


Рис. 2.22. Зарисовка участка 4 в стенке карьера Блявинского месторождения по состоянию на лето 2009 г. 1 – сульфидизированные дациты; 2, 3 – сульфаты: 2 – голубые, 3 – белые; 4, 5 – места отбора проб и их номера: 4 – сульфатов, 5 – вод. Состав образцов приведен в табл. 2.18



Рис. 2.23. Техногенные сульфаты, участок 4.

В северном потоке (рис. 2.22, 2.23, табл. 2.18) зональность сульфатных корок различима визуально. Белые почковидные и кустистые сульфаты (агрегаты минералов пуатвенита с примесью мелантерита и халькантита), нарастают на почковидный голубой розенит. В нижней части потока белый сульфатный агрегат существенно отличается от голубого (обр. 6006-35а и 6006-35б) по минеральному составу и содержаниям Cu и Al. Концентрации других металлов остаются практически одинаковыми. В потоке содержание Zn и Mg достаточно стабильно, концентрации Cu, Fe, Al изменяются не более чем в два раза. И в голубых, и в белых сульфатах различия между долями Fe и Cu от суммы главных халькофильных элементов незначительны при общем преобладании Fe.

Абсолютные содержания Zn в техногенных сульфатах разных потоков варьируют от 2656 до 4188 г/т. Отмечается общая тенденция увеличения содержаний цинка при удалении от истока, однако скорость изменения различна (рис. 2.24).

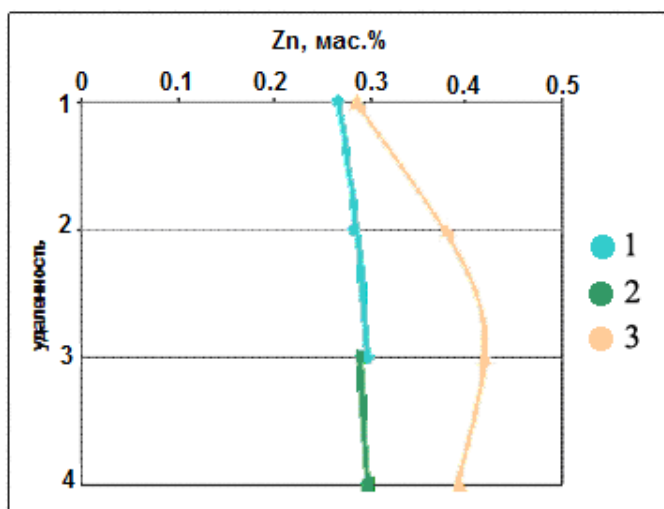


Рис. 2.24. Изменение содержаний цинка в сульфатных потоках на участке 4 Блявинского месторождения (по данным 2009 г).

1 – голубые сульфаты, северный поток;
 2 – буроватые сульфаты, северный поток;
 3 – бурые сульфаты, южный поток

Таблица 2.18

Состав сульфатов на участке 4.

№ пробы	Cu мас. %	Zn г/т	Co г/т	Al мас. %	Fe мас. %	Cd г/т	Pb г/т	Mg г/т	Ca г/т	K г/т	Na г/т	Поток	Характеристика	Минеральный состав
6006-27	0.5	2863	198	3.0	3.6	30	<5	16750	1905	195	365	южный	бурый, глобулярный	алуноген, мелантерит, эпсомит
6006-28	1.3	2656	401	1.3	10.6	25	<5	16625	1275	125	215	северный	голубой	мелантерит, гипс
6006-29	1.3	2813	453	1.6	11.5	23	<5	17583	1031	120	300	северный	голубой	мелантерит
6006-31	0.8	3813	268	3.8	2.8	40	<5	25750	850	190	365	южный	бурый	алуноген, мелантерит, халькантит
6006-33	0.8	4188	270	3.6	3.2	35	<5	26750	1218	155	215	южный	бурый пастообразный	алуноген, мелантерит
6006-34	0.7	3938	250	3.6	3.3	35	<5	24250	793	105	260	южный	то же	алуноген, мелантерит, эпсомит
6006-35а	1.7	2969	550	0.1	5.5	12	<5	18625	1324	95	215	северный	голубой	розенит
6006-35б	0.6	2917	197	3.7	6.0	50	<5	17125	1145	130	265	северный	белый	мелантерит, халькантит, пуатвенит
6006-36	0.7	2988	257	3.7	6.1	47	<5	17000	1048	130	210	северный	белый пастообразный	мелантерит, халькантит, пуатвенит

Примечание. Данные атомно-абсорбционного анализа, выполненного в Институте минералогии УрО РАН, на приборе PERKIN-ELMER 3110 в пламени ацетилен-воздух, аналитик М. Н. Маляренко. Номера проб соответствуют рис. 2.22.

Участок 5 расположен среди базальтов в русле пересыхающего ручья. Вода в ручье бесцветная, слабощелочная (см. табл. 2.14, проба 6006-23). По берегам на обломках базальтов наблюдаются тонкий (мощностью менее 1 мм) порошковатый налет белого цвета, представленный гипсом и минералами группы эпсомита.

Участок 6 расположен на рудном складе возле постоянно увлажненного устья штольни. Здесь обломки руд и густовкрапленных пиритовых метасоматитов покрываются колломорфными корками сульфатов Fe^{3+} , в основном копиапита (цинк- и медь-содержащего). При дегидратации и окислении образуются ремерит, фиброферрит и билинит.

Электронно-микроскопические исследования показали, что в сульфатах Блявинского месторождения Zn присутствует в качестве примеси в сульфатах Mg, Fe и Cu - эпсомите, мелантерите, халькантите, бутите и продуктах их дегидратации. Сульфаты алюминия - алуноген и пиккерингит примесей цинка не содержат (см. главу 3).

Сернокислотное выветривание происходит на Блявинском месторождении и в настоящее время. В условиях проточного гидродинамического режима образуются корки простых сульфатов железа и меди, цинка и магния, алюминия, которые при высыхании дегидратируются. В режиме постоянного увлажнения-высыхания и в условиях, близких к застойным, когда увлажнение контролируется только метеорными водами, формируются сульфаты, в составе которых присутствует трехвалентное железо – копиапит, ремерит, билинит, фиброферрит. Цинк в небольших концентрациях входит в состав большинства выявленных сульфатов.

2.4. Яман-Касинское месторождение

Месторождение Яман-Касы расположено в 5 км к юго-западу от г. Медногорск. Как и Блявинское, оно приурочено к Блявинско-Комсомольскому субвулканическому телу и входит в состав Медногорского рудного района (см. рис. 1.1). Яман-Касинское месторождение было открыто в 1938 г., в 1939–41 гг. разведывалось под руководством А.К. Германа. В период 1991–2005 гг. проводилась разработка месторождения открытым способом.

2.4.1. Геологическое строение и характеристика руд

В карьере месторождения Яман-Касы вскрыты нижняя и средняя толщи блявинского комплекса. Нижняя толща в основании сложена осадочно-вулканогенной кремнисто-базальтовой пачкой, в верхней части – вулканогенной андезит-риодацитов. Средняя толща сложена в низах базальтовыми и андезит-базальтовыми эффузивами, а в основном объеме – эффузивами, вулканокластитами и экструзивными куполами дацит-риолитового состава (рис. 2.25) [Прокин и др., 1991].

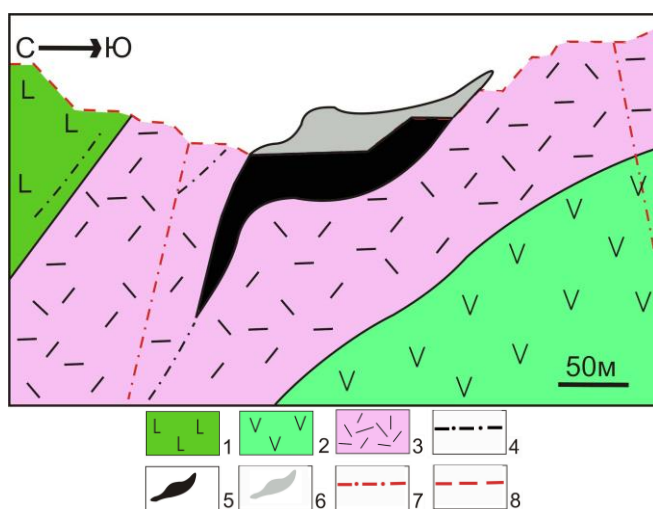


Рис. 2.25. Схема геологического строения Яман-Касинского медно-колчеданного месторождения в пределах карьера [по Зайкову и др., 1995 с изменениями].

1 – лавы и вулканомиктовые отложения базальтового состава с прослоями темно-серых и лиловых алевролитов; 2 – андезит-базальты и базальты; 3 – риолиты, дациты и кварц-серицитовые метасоматиты по ним; 4 – горизонты кремнистых отложений; 5 – колчеданная залежь; 6 – отработанная на 1993 г. залежь, 7 – разломы; 8 – контур карьера.

Для месторождения характерна сохранность первичных структур и текстур руд. Первичные руды представлены кавернозным и колломорфным серным колчеданом. Главными минералами являются пирит, сфалерит, халькопирит и марказит. К второстепенным относятся галенит, вюртцит и барит [Масленников, 1999; Зайков и др., 2001; Сафина, Масленников, 2008].

Зона окисления месторождения имеет мозаичный характер, обусловленный крутым падением рудного тела и разнообразием вмещающих пород. Верхняя часть рудного тела обогащена вторичными сульфидами и сульфатами, среди которых установлены борнит, халькозин, гипс, водные сульфаты меди и железа. Мощность видимых изменений варьировала

от 10–15 м в южном до 30–45 м – в восточном бортах карьера. Подзона полного окисления была представлена ярозитовыми охрами и «железной шляпой». Отмечено обогащение ярозита свинцом (до 2.5 мас. %). Среди новообразованных минералов установлены халькозин, «землистый» кварц, гипс, водорастворимые сульфаты меди и железа, ярозит, гемиморфит [Трофимов, 1994].

2.4.2. Характеристика поверхностных вод

На месторождении Яман-Касы после окончания эксплуатации остался затопленный карьер и отвалы с прилегающими мочажинами (рис. 2.26). Геологическое строение Блявинского и Яман-Касинского месторождений сходно, это определяет и сходство карьерных озер, несмотря на их различный возраст. Воды Яман-Касинского месторождения у поверхности имеют рН 3.0, в придонных частях (34 м) рН 2.6 [Удачин и др., 2009]. Наблюдается вертикальная зональность, подобная Блявинскому месторождению. Здесь также на глубине около 3–7 м наблюдается оксиклин и хемоклин [Удачин и др., 2009]. По абсолютным содержаниям доминирующими катионами в составе вод карьерного озера Яман-Касы являются Fe, Zn, Al, причем содержания Zn выше, чем в водах Блявинского карьерного озера. Недалеко от уреза воды на песчано-глинистом субстрате образуются водорастворимые сульфаты групп копияпита, халькантита, мелантерита и др.

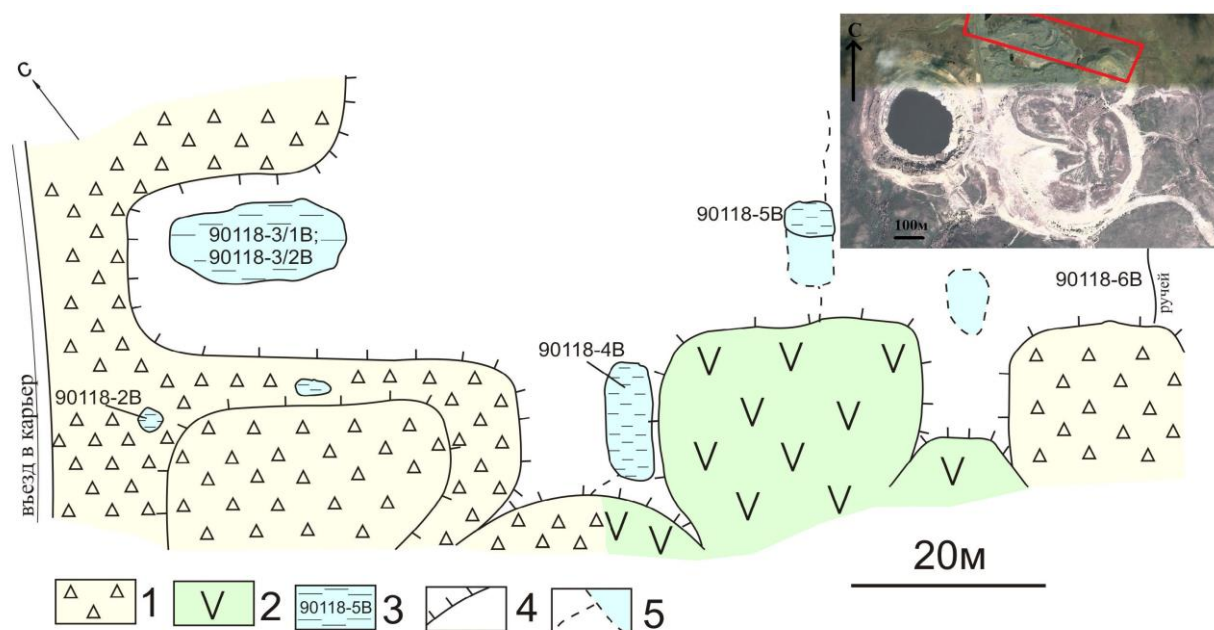


Рис. 2.26. Расположение мочажин на Яман-Касинском месторождении. 1 – отвалы, сложенные песчано-глинистыми отложениями; 2 – отвалы, сложенные базальтами; 3 – водоемы и места отбора проб вод; 4 – границы отвалов; 5 – границы пересыхающих мочажин и ручьев. Состав вод приведен в табл. 2.19.

Воды подотвальных луж – мочажин, и подотвальных ручьев являются сильнокислыми и высокоминерализованными, из халькофильных элементов преобладают цинк и железо, содержание меди низкое (табл. 2.19, рис. 2.27). Подотвальные мочажины имеют pH 2.50–2.70, Eh от 446 до 650 и характеризуются вариабельностью состава. Так, содержание SO_4^{2-} колеблется от 17280 до 27900 мг/л, Fe – от 2140 до 3260 мг/л, Zn – от 1420 до 2350 мг/л. В одном из водоемов пробы воды взяты до и после небольшого дождя (пробы 90118-3/1В и 90118-3/2В). Они характеризовались pH 2.64 и 2.66 и содержаниями (мг/л): SO_4^{2-} 1765 и 1952, Fe 256 и 268, Zn 134 и 133, соответственно. Дождевая вода практически не изменила состав воды водоема. Увеличение минерализации, скорее всего, произошло из-за растворения сульфатов и миграции растворов в ложе мочажины. В проточной воде (проба 90118-6В) pH составляет 3.20, содержание SO_4^{2-} – 11094 мг/л, содержание металлов намного ниже (Fe – 30.2 мг/л, Zn – 970 мг/л).

Таким образом, в подотвальных лужах и ручьях преобладают кислые, высокоминерализованные сульфатные растворы. Дождь незначительно влияет на состав подотвальных луж, при испарении которых происходит только концентрация растворов.

Таблица 2.19

Состав подотвальных вод Яман-Касинского месторождения, мг/л

Номер пробы	90118-2В	90118-3/1В	90118-3/2В	90118-4В	90118-5В	90118-6В
pH	2.70	2.64	2.66	2.50	2.50	3.20
Eh	446	640	650	522	490	560
SO_4^{2-}	27900.0	1765.0	1952.0	17280.0	26090.0	11094.0
Fe _{общ.}	2140.0	256.0	268.0	2850.0	3260.0	30.2
Mn ²⁺	145.0	11.1	11.6	32.4	119.0	170.0
Cu ²⁺	2.3	31.9	34.3	206.0	154.0	62.6
Zn ²⁺	2350.0	134.0	133.0	1900.0	1420.0	970.0
Ni ²⁺	1.5	0.3	0.3	0.9	1.5	0.9
Co ²⁺	5.7	0.3	0.6	2.1	3.1	2.2
Pb ²⁺	0.7	1.4мкг	0.4мкг	0.1	0.5	0.2
Cd ²⁺	7.8	0.5	0.5	7.8	3.4	2.8

Примечание. Анализы выполнены в Институте минералогии УрО РАН, г. Миасс. Атомно-абсорбционный спектрометр Perkin-Elmer 3100. Аналитики М. Н. Маляренко, Г. Ф. Лонцакова, Л. Г. Удачина. Расположение проб приведено на рис. 2.26.

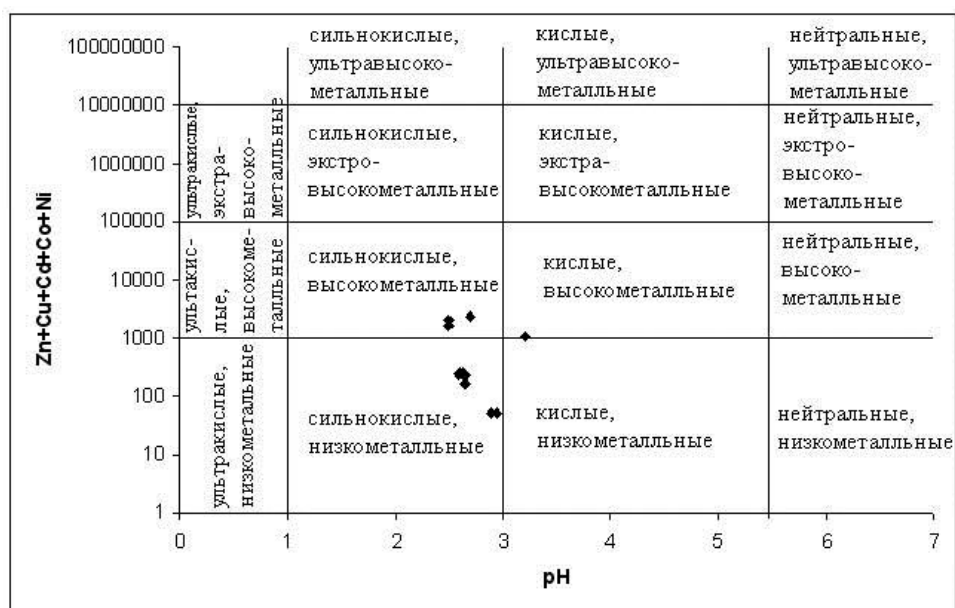


Рис. 2.27. Типы техногенных вод Яман-Касинского месторождения. Использована матричная основа диаграммы по [Plumlee et al., 2000].

2.4.3. Экспериментальное окисление руд

При экспериментальном окислении руд Яман-Касинского месторождения растворению подвергались халькопирит-сфалерит-пиритовые руды при различных pH раствора, в присутствии NaCl, кварца и кальцита. Химический состав образцов приведен в таблице 2.20.

Пробоподготовка заключалась в дроблении, просеивании через сито с диаметром ячеек 0.25 мм, промывке дистиллированной водой и просушивании на воздухе. Затем навески массой 1 г смешивались с 250 мл жидкости: растворами H₂SO₄ с pH ~ 2, 4, 6; раствором NaOH с pH ~ 8; дистиллированной водой; раствором NaCl (3.5 мас. %). Параллельно были проведены опыты окисления чистой руды, а также смеси руды с 0.25 г кварца или кальцита. Растворы с навесками оставлялись на длительную выдержку при комнатной температуре, атмосферном давлении и доступе воздуха. В растворах измерялись значения pH и Eh, периодически производилось перемешивание и анализ жидкости с определением количества Fe, Cu, Zn методом атомной адсорбции.

Таблица 2.20

Химический состав окисляемых руд Яман-Касинского месторождения (мас.%).

проба	6508-1	6508-2	6508-3	проба	6508-1	6508-2	6508-3
SiO ₂	<0.05	24.44	34.92	P ₂ O ₅	0.10	0.21	0.26
TiO ₂	0.12	0.08	0.0	CuO	0.11	3.25	3.61
Al ₂ O ₃	<0.05	1.58	2.16	PbO	0.02	0.15	0.41
Fe ₂ O ₃	46.91	31.85	27.67	ZnO	5.85	10.68	8.74
FeO	0.98	1.50	1.81	Ni	0.0029	0.0020	0.0031

Таблица 2.20 (окончание)

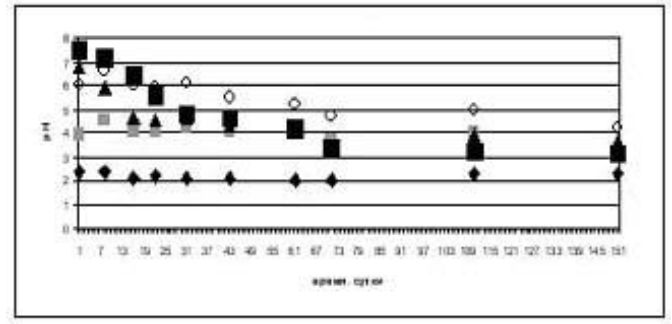
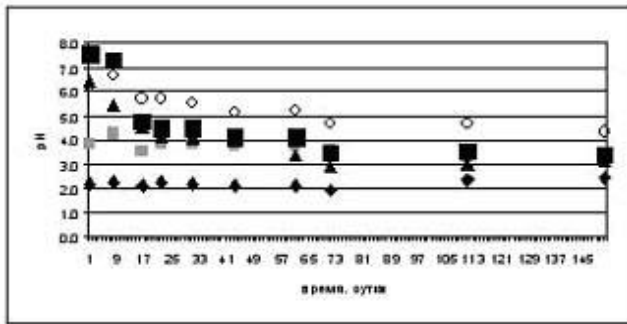
проба	6508-1	6508-2	6508-3	проба	6508-1	6508-2	6508-3
MnO	<0.05	<0.05	<0.05	Co	0.0034	0.0092	0.0076
MgO	<0.05	<0.05	<0.05	S ²⁻	20.97	18.40	20.06
CaO	<0.05	<0.05	<0.05	SO ₃ сульф	2.31	0.85	0.17
Na ₂ O	0.17	0.07	0.19	п.п.п.	31.63	23.33	19.25
K ₂ O	0.02	0.13	0.13				

Примечание. Анализы выполнены в химической лаборатории ИМин УрО РАН, аналитик Маляренко М.Н.

Результаты эксперимента показали, что для всех параллелей опыта характер изменения рН и концентрации металлов сходен. Из главных сульфидных минералов (пирит, халькопирит, сфалерит) сфалерит является наиболее химически активным и неустойчивым к окислению минералом.

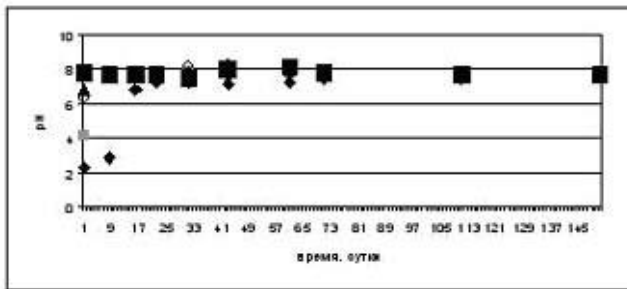
Среда растворов стремится к стабилизации с определенным значением рН, зависящим от типа руды и минералов-примесей. Первоначально щелоченные растворы с разной динамикой становятся кислотными, а подкисленные растворы могут слегка подщелачиваться. При окислении руд Яман-Касинского месторождения стабильное значение среды растворов колеблется в пределах рН 2.5–3.5. Примесь 3.5 мас. % NaCl понижает кислотность в конечной стадии эксперимента на 1 ед. рН. Присутствие кварца повышает кислотность растворов на 0.05-0.20 ед. рН и слегка замедляет вывод металлов в раствор. Добавка кальцита ощелачивает растворы, приводя к стабилизации раствора при рН 7.5-8.1, в данном случае примесь NaCl влияния не оказывает. Наличие кальцита уменьшает скорость окисления сульфидов и вывода металлов в раствор (рис. 2.28).

Из основных рудных компонентов (Zn, Fe, Cu) в растворах преобладает Zn, в меньшей степени Fe и Cu. В относительных концентрациях ($C_{\text{раствора}}/C_{\text{руды}}$) преобладает Zn, за ним следует Cu, а затем Fe. Наличие кальцита в некоторых образцах может изменять этот ряд. Так, в растворе образца 6508-1 наибольшая относительная концентрация у Cu за счет растворения халькопирита. Во всех случаях железо имеет наименьшую относительную концентрацию. В графике изменений содержания металлов есть область падения концентраций, связанная, предположительно, с падением температуры окружающего воздуха, и вследствие этого кристаллизации сульфатов.



а.

б.



в.

◆ 1 ● 2 ▲ 3 ■ 4 ○ 5

Рис. 2.28. Изменение значений pH и концентраций металлов в зависимости от различных начальных pH при окислении образца 6508-1 руды Яман-Касинского месторождения. Изменения pH: а – при окислении чистой руды; б – при окислении руды с добавлением кварца; в – при окислении руды с добавлением кальцита.

1 – pH 2 (подкислено H_2SO_4); 2 – pH 4 (подкислено H_2SO_4); 3 – pH 6 (дистиллированная вода); 4 – pH 8 (ошелошено $NaOH$); 5 – pH 6 + $NaCl$ (раствор соли в дистиллированной воде)

2.4.4. Техногенная зона окисления

Техногенная минерализация месторождения Яман-Касы представлена преимущественно водорастворимыми сульфатами. В отвалах сульфаты образуются практически на любых подложках: полуокисленных рудах, пиритсодержащих метасоматитах, разложившихся песчано-глинистых образованиях и остатках древесины, а также металлических предметах. На момент наблюдения в 2005 г. наибольшее распространение имели сульфаты вокруг подотвальных мочажин и у подошвы отвалов. Сульфатные корки были распространены мозаично. Выявлены сульфаты групп копиапита, галотрихита, алуногена, мелантерита, эпсомита, гексагидрита, халькантиста, розенита, ссомольнокита.

Агрегаты сульфатов Яман-Касинского месторождения по химическому составу можно разделить на медно-железо-цинковые и глиноземисто-магнезиально-цинковые (рис. 2.29, табл. 2.21). Медно-железо-цинковые сульфаты, представленные смесью минералов групп халькантиста, госларита, гексагидрита, кизерита, розенита, встречаются около рудных обломков и по берегам карьерных луж. Сложные сульфаты алюминия образуются в сростании с медно-

железо-цинковыми на песчано-глинистом субстрате по берегам подотвальных мочажин. Алуноген найден под базальтовым негабаритным обломком.

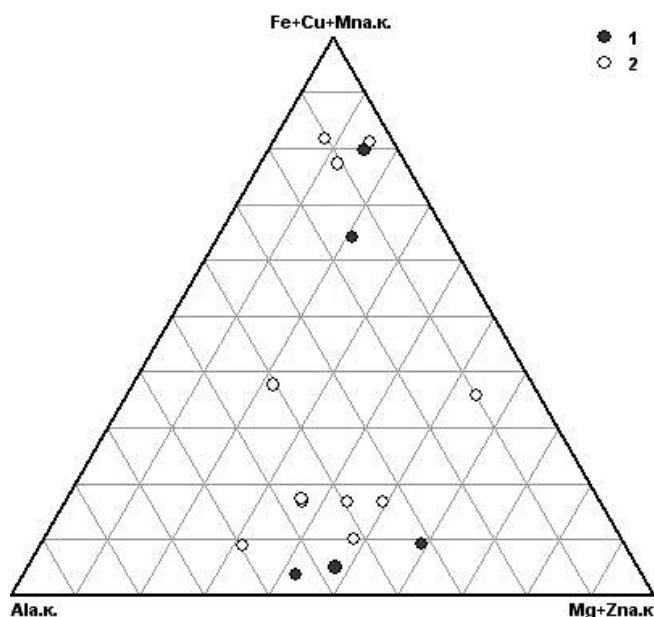


Рис. 2.29. Состав техногенных сульфатов месторождения Яман-Касы в системе Al-(Fe+Cu+Mn)-(Mg+Zn) (атомные количества). 1 - сборы 2004, 2 - сборы 2005 года.

После дождя на глыбах метасоматитов и руд в первую очередь формировались минералы группы халькантита. В сухую погоду на отвале обнаружены минералы групп эпсомита и галотрихита. Сульфаты группы копиапита образуются в приподошвенной части отвала под обломками метасоматитов. Они устойчивы к избыточному увлажнению, преобразуются в пастообразный агрегат, при высыхании превращаются в смесь ремерита и галотрихита.

Установлена зависимость химического и минерального состава техногенных сульфатов от типа минеральной подложки и положения относительно отвала и мочажин (рис. 2.30). На песчано-глинистом субстрате по берегам и на удалении от мочажин образуются корки, дендритовидные, коломорфные и округлые почковидных выделения эпсомита, мелантерита и минералов гр. галотрихита. На рудных обломках кристаллизуются те же минералы, что и на песчано-глинистом субстрате, но они обогащены цинком за счет его высоких содержаний в руде и сильной неустойчивости сфалерита. На обломках базальтов встречены единичные тонко-порошковатые выцветы эпсомита и алуногена. Пиккерингит и/или галотрихит образуется на всех типах подложек, обычно он нарастает на минералы групп мелантерита и эпсомита, что свидетельствует о более позднем его происхождении.



Рис. 2.30. Схема распространения сульфатов на отвалах Яман-Касинского месторождения. 1 – сульфатные агрегаты; 2 – глыбы метасоматитов; 3 – мочажина. Примечание: простые сульфаты – сульфаты состава $MeSO_4 \times nH_2O$, $n = 1-7$

Проявляется зональность и при разделении металлов вокруг источников растворов. На дне ручья выявлен гипс. В промоине ручья, на его отвесном берегу, образуются небольшие сульфатные корки белого цвета, в составе которых присутствует галотрихит, а также минерал гр. гексагидрита – бойелит (в непосредственной близости от русла, обр. 90118-51) и продукт его дегидратации – ганнингит (в 10 см вверх по склону берега, обр. 90118-52) (рис. 2.31). В водах ручья из катионов преобладает Zn, массовые соотношения Zn/Cu 15, Zn/Fe 32. В сульфатах основные катионы Zn, Al и Mg, соотношения Zn/Cu около 13, Zn/Fe изменяется от 37 (обр. 90118-51) до 104 (обр. 90118-52).

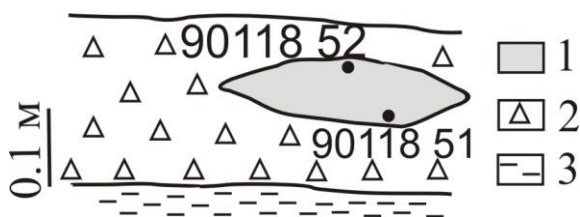


Рис. 2.31. Линза сульфатов в борту ручья. 1 – сульфатная линза; 2 – борт ручья, сложенный песчано-глинистыми отложениями; 3 – воды ручья. Состав образцов приведен в табл. 2.21, состав вод в табл. 2.19.

В целом, состав техногенных сульфатов в Яман-Касинском месторождении зависит не только от состава руд и вмещающих пород, но и локально может определяться временем формирования, составом субстрата и положением относительно источника растворов. Лабораторные исследования показали, что наиболее устойчивыми к дегидратации оказываются халькантит (это косвенно указывает на небольшое количество железа в его составе) и минералы группы галотрихита. Минералы, богатые Zn, обычно неустойчивы к дегидратации.

Таблица 2.21

Состав сульфатов Яман-Касинского месторождения.

№ пробы	Cu мас. %	Zn мас. %	Fe мас. %	Al мас. %	Mg мас. %	Ca мас. %	Cd г/т	K г/т	Na мас. %	Mn мас. %	Pb г/т	Минеральный состав
90118-1	0.05	0.98	0.05	1.85	0.94	0.62	33	54	0.88	0.17	<5	алуноген, гр. кизерита, эпсомита, мелантерита
90118-2	0.27	1.66	0.11	3.16	2.26	0.28	68	680	1.72	0.37	<5	гр. эпсомита
90118-4	0.39	5.02	0.48	2.25	1.90	0.17	91	26	0.80	0.55	<5	гр. эпсомита
90118-4а	8.12	2.72	13.08	0.66	0.64	0.61	53	120	0.12	0.15	<5	гр. мелантерита, сидеротил
90118-4б	5.16	2.80	7.66	1.41	0.70	0.30	64	200	0.20	0.18	10	гр. мелантерита, кизерита, розенита
90118-28	0.79	6.64	0.59	3.32	0.98	0.15	168	22	0.06	0.39	<5	гр. галотрихита, эпсомита
90118-30	0.37	3.78	1.35	3.02	1.62	0.27	157	140	0.31	1.00	14	алуноген, гр. мелантерита, гр. эпсомита
90118-31	1.37	4.88	0.47	2.68	1.68	0.49	190	30	0.37	1.08	<5	галотрихит, бианкит,
90118-32	1.35	5.76	1.32	4.02	0.72	0.24	178	44	0.09	0.51	<5	гр. галотрихита, мелантерит, госларит
90118-33	1.37	5.40	1.31	3.86	0.72	0.28	162	20	0.08	0.51	6	гр. галотрихита, халькантит ганнингит
90118-34	0.11	0.90	12.67	0.79	0.19	0.51	15	420	0.08	0.03	5	копиапит, гипс
90118-38	0.38	1.68	11.68	0.80	0.19	0.16	36	520	0.07	0.03	5	копиапит, гр. халькантита
90118-40	0.88	4.54	0.29	4.89	0.62	0.21	150	20	0.03	0.49	<5	гр. эпсомита, кизерита
90118-43	0.30	12.00	6.68	0.92	0.09	0.25	382	47	0.05	0.01	<5	гр. мелантерита и эпсомита
90118-45	0.52	2.74	5.58	3.18	0.52	0.14	106	620	0.05	0.11	<5	дитрихит, сидеротил
90118-47	0.06	2.92	15.18	0.35	0.14	0.22	7	420	0.10	0.01	<5	копиапит, швертманита (?)
90118-48	0.29	2.10	0.11	3.15	0.54	0.66	72	28	0.06	0.15	<5	алуноген, пиккеренгит, гр. эпсомита
90118-51	0.26	3.34	0.09	3.45	1.84	0.20	102	24	0.49	0.61	<5	пиккеренгит, гр. розенита, мелантерита
90118-52	0.23	3.12	0.03	3.38	1.80	0.16	97	39	0.31	0.55	<5	пиккеренгит, гр. кизерита

Примечание. Данные атомно-абсорбционного анализа, выполненного в Институте минералогии УрО РАН, на приборе PERKIN-ELMER 3110 в пламени ацетилен-воздух, аналитик М. Н. Маляренко.

Глава 3. МИНЕРАЛЫ ЦИНКА В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЦИНКА НА ЮЖНОМ УРАЛЕ

3.1. Простые вещества

Самородные металлы в бурых железняках Верхне-Аршинского и Амурского месторождений редки, образуют ксеноморфные зерна размером до 10 мкм. В ходе исследования обнаружен самородный цинк, а также цинкистая медь. Кроме того, примесь цинка отмечается в составе золотистой меди Юбилейного месторождения.

Самородный цинк встречен в бурых железняках Верхне-Аршинского месторождения представлен единичными зернами пористого строения размером около 10 мкм. На энерго-дисперсионном спектре кроме линий Zn присутствуют линии Fe и Al, которые могут быть как изоморфными, так и механическими примесями (рис. 3.1а, табл. 3.1).

Цинкистая медь выявлена в трещине бурых железняков Амурского месторождения, где она образует единичные зерна размером около 5 мкм (рис. 3.1б, табл. 3.1). Содержания Zn составляют около 38 мас. %. Впервые минералы системы Cu-Zn (природная латунь) описаны в зоне окисления медно-порфирового месторождения Дульсинея Льямпос (Чили) [Clark, Siliteo, 1970].

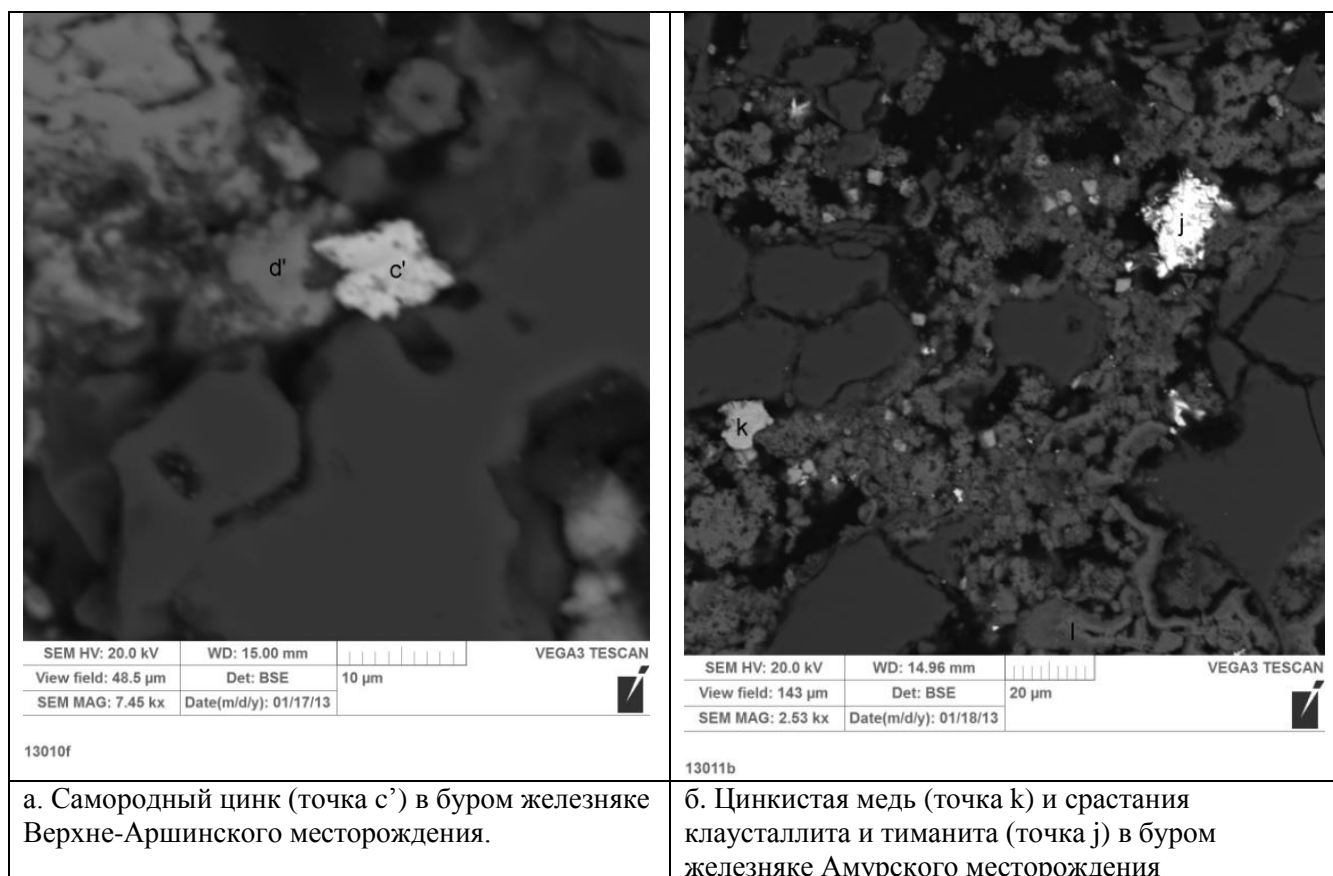


Рис. 3.1. Морфология выделений самородных металлов. Изображения в отраженных электронах.

Золотистая медь обнаружена в бурых железняках Юбилейного медно-цинково-колчеданного месторождения. Размер выделений не превышает 5 мкм, содержание Zn достигает 1.5 мас. % (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Состав самородных металлов (мас. %)

№ лаб.	Si	S	Al	Fe	Cu	Zn	Ag	Au	Сумма	Формула
13010с'	-	-	3.36	2.63	-	94.01	-	-	100	$(Zn_{0.94}Al_{0.04}Fe_{0.02})_{1.00}$
13011k	0.63	0.51	-	4.61	55.85	38.4	-	-	100	$(Cu_{0.57}Zn_{0.38}Fe_{0.05})_{1.00}$
13344г	-	-	-	-	34.04	1.5	4.7	59.76	100	$(Cu_{0.59}Au_{0.33}Ag_{0.04}Zn_{0.03})_{1.00}$

Примечание. Анализ выполнен в Институте Минералогии УрО РАН на СЭМ Vega Tescan 3 sbu, аналитик И.А. Блинов.

3.2. Сульфиды

Сульфиды цинка в зонах окисления месторождений Южного Урала представлены гипергенным сфалеритом, который встречался в бурых железняках и полуокисленных рудах Амурского месторождения, а также в сидеритизированных бурых железняках Юбилейного месторождения.

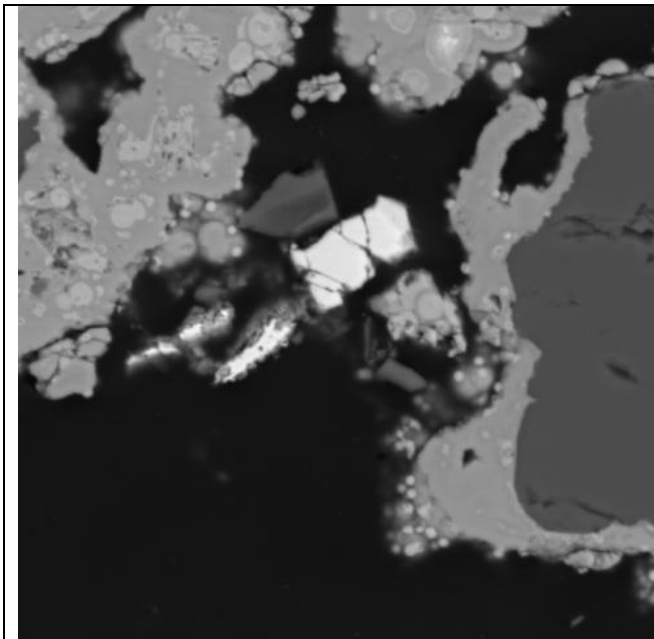
Сфалерит в бурых железняках и полуокисленных «рыхлых» рудах Амурского месторождения образует редкие зерна и кристаллы размером до 15 мкм в трещинах и пустотах, выполненных гидроксидами железа, часто в сростании с последними (рис. 3.2а, б). Это дает основание предполагать гипергенное происхождения сфалерита. В глинистых «несульфидных» рудах выявлены единичные хлопьевидные зерна сфалерита на глинистых частицах (рис. 3.2в). Содержание Fe в сфалерите из «железной шляпы» достигает 10 мас. %, в рыхлых рудах не превышают 1.5 мас. % (табл. 3.2). На Юбилейном месторождении сфалерит встречен в сростании с гипергенным халькопиритом (рис. 3.2г), его размер составляет 5–10 мкм. В составе отмечается примесь Se до 2.35 мас. % (см. табл. 3.2), а также Fe и Cu. В целом минерал соответствует формуле $(Zn_{0.82}Fe_{0.09}Cu_{0.02})_{0.93}(S_{0.97}Se_{0.03})_{1.00}$.

Таблица 3.2

Состав гипергенного сфалерита (мас. %)

№ лаб.	S	Fe	Cu	Zn	Se	Сумма	Формула
13070б	34.58	10.82	-	54.6	-	100	$(Zn_{0.80}Fe_{0.18})_{0.97}S_{1.00}$
13063с	33.17	1.1	-	65.74	-	100	$(Zn_{0.98}Fe_{0.08})_{0.99}S_{1.00}$
Ам100/230-232а	36.98	0.74	-	62.27	-	100	$(Zn_{0.83}Fe_{0.01})_{0.85}S_{1.00}$
15258р'	33.12	5.56	1.27	57.08	2.35	99.37	$(Zn_{0.82}Fe_{0.09}Cu_{0.02})_{0.94}(S_{0.97}Se_{0.03})_{1.00}$
15262е	31.01	3.89	0.87	62.08	2.11	99.96	$(Zn_{0.96}Fe_{0.07}Cu_{0.01})_{1.04}(S_{0.97}Se_{0.03})_{1.00}$

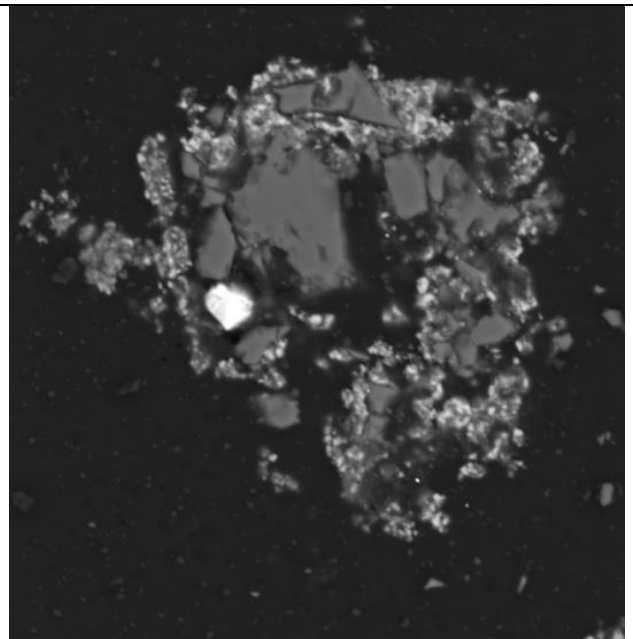
Примечание. Анализы проведены в Институте Минералогии УрО РАН на СЭМ Tescan Vega 3 sbu, аналитик И.А. Блинов. Прочерк – содержание элемента ниже предела обнаружения. № лаб. соответствуют рис. 3.2.



SEM HV: 20.0 kV WD: 15.00 mm
View field: 96.1 μm Det: BSE 20 μm
SEM MAG: 3.76 kx Date(m/d/y): 02/18/13

13070b

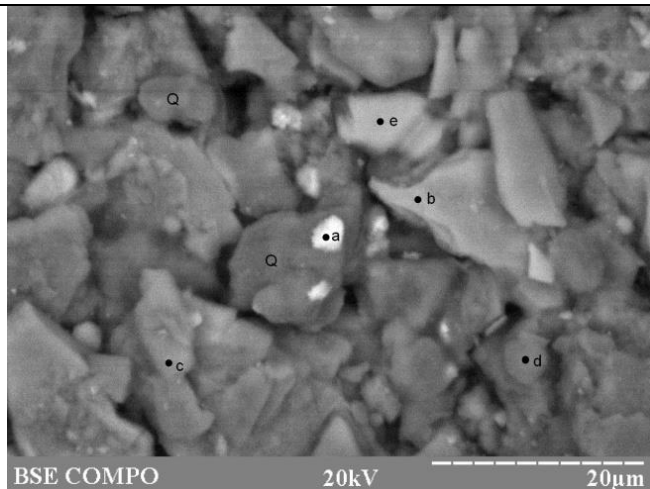
а. Кристалл сфалерита в трещине, выполненной гидроксидами железа. Амурское месторождение. № лаб. 13070b.



SEM HV: 20.0 kV WD: 15.00 mm
View field: 125 μm Det: BSE 20 μm
SEM MAG: 2.89 kx Date(m/d/y): 02/14/13

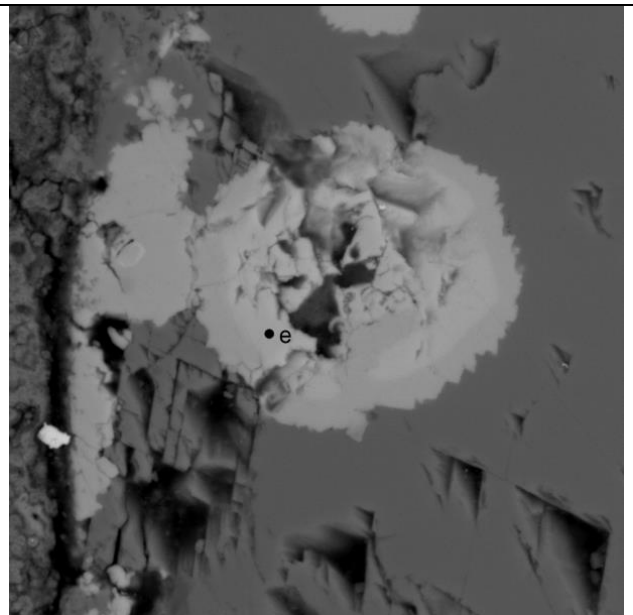
13063a

б. Зерно сфалерита в кварц-гетитовом агрегате. Амурское месторождение. № лаб. 13063с.



BSE COMPO 20kV 20μm

в. Сфалерит (точка а) на глинистых частицах «несульфидных» цинковых руд Амурского месторождения. № лаб. Ам100/230-232а.



SEM HV: 20.0 kV WD: 15.03 mm
View field: 72.5 μm Det: BSE 20 μm
SEM MAG: 4.98 kx Date(m/d/y): 07/13/15

15262b

г. Селенистый сфалерит (точка е) с каймой селенистого халькопирита в сидерите Юбилейного месторождения. № лаб. 15262е.

Рис. 3.2. Морфология выделений гипергенного сфалерита. Изображения в отраженных электронах.

3.3. Оксиды и гидроксиды

Цинкит – единичные зерна размером до 6 мкм встречены в порах на границе кварца и гидроксидов железа в бурых железняках Амурского месторождения (рис. 3.3). Размер выделений не позволяет количественно рассчитать состав, минерал диагностирован по качественному энерго-дисперсионному спектру.

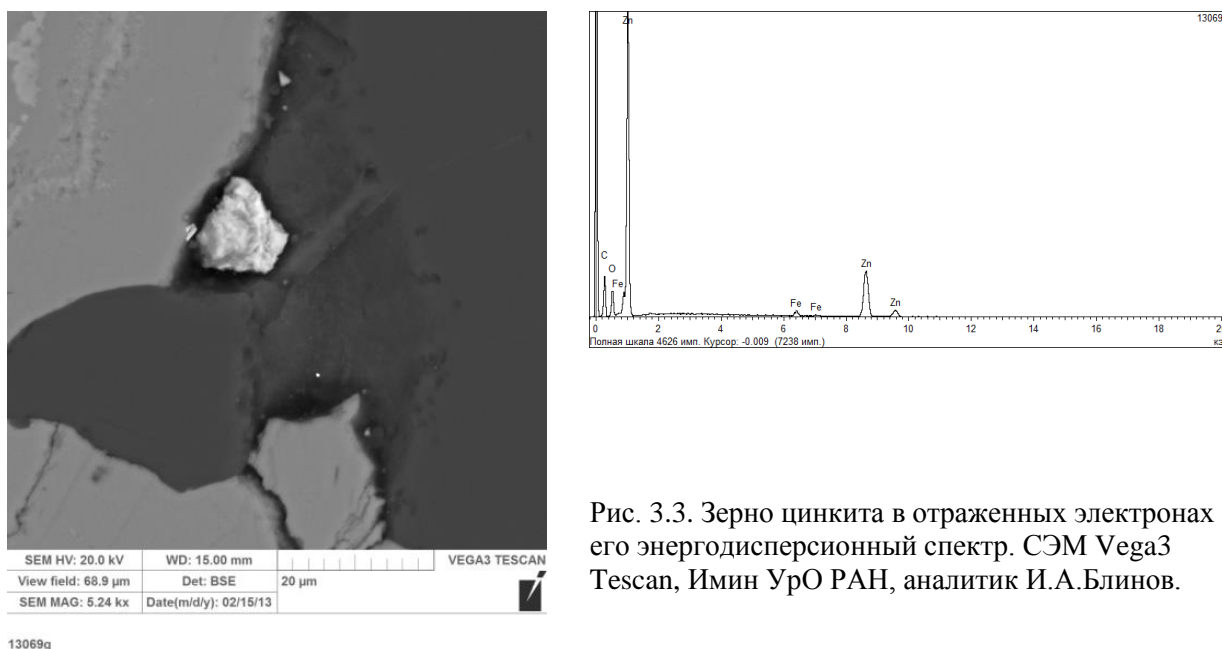


Рис. 3.3. Зерно цинкита в отраженных электронах и его энергодисперсионный спектр. СЭМ Vega3 Tescan, Имин УрО РАН, аналитик И.А.Блинов.

Гидроксиды железа

Гидроксиды железа – гетит, гидрогетит, смеси рентгеноаморфных гидроксидов железа и кремнезема (лимониты) – основной минерал верхней части зон окисления и отложений подотвальных луж, временных водотоков и карьерных озер.

Гидроксиды железа в бурых железняках формируют плотные агрегаты, наследующие структуры руд, или колломорфного строения, рыхлые агрегаты, часто содержащие реликтовые кварц, барит, трансформированные слоистые силикаты. В контексте данной работы гидроксидно-железистые образования рассмотрены как возможный сорбент цинка.

Гидроксидно-железистые образования проанализированы в природной зоне окисления Амурского и Верхне-Аршинского и техногенной зоне окисления Верхне-Аршинского месторождений. На Блявинском месторождении бурые железняки были всесторонне изучены при разведке и начале эксплуатации Т.Н. Шадлун [1948, 1954] и Л.Д. Герман-Русаковой [1962]. Этими исследователями была показана обогащенность пород железной шляпы цинком, который связывали с карбонатной и сорбированной формами. На Яман-Касинском месторождении бурые железняки в карьере и отвалах не сохранились.

На Амурском и Верхне-Аршинском месторождениях бурые железняки представлены различными структурно-текстурными разностями. Основные типы – сплошные агрегаты гидроксидов железа и кварцевые брекчии, в которых гидроксиды железа являются цементом, или представлены псевдоморфозами по сульфидам и/или карбонатам в кварцевом агрегате. Бурые железняки обоих месторождений кавернозные, пористые, ящичные, массивные, спутанно-волокнистые. Встречаются радиально-лучистые, почковидные, цементационные разности. Также наблюдаются брекчиевые структуры гидроксидов железа, указывающие на сложность истории развития железной шляпы. Примеси в химическом составе больше характерны для радиально-лучистых и спутанно-волокнистых разновидностей. Большинство натечных и почковидных агрегатов примесей не содержат.

В бурых железняках Амурского месторождения отмечаются повышенные содержания элементов, индикаторных для полиметаллического оруденения (мас. %): Cu 0–0.08, Zn 0.02–0.35, Pb 0.1–0.66, Ti 0.01–0.04, Co 0.004–0.006, S 0.13–0.3, Ba 0–4.1. При этом содержания железа составляют 5–35 мас. %, что однозначно говорит в пользу полиминерального состава бурожелезняковых образований [Штейнберг и др., 1976ф]. Спектральным анализом, выполненным во время разведочных работ, установлены содержания Pb до 3 и Ba до 10 мас. %, минералогически связанными с присутствием церуссита и барита, а также Ag до 20 г/т [Баль и др., 2008ф].

Состав бурых железняков Верхне-Аршинского месторождения по единичным пробам (мас. %): Fe₂O₃ 61.00, FeO следы, MgO 0.07, P₂O₅ 0.25, S_{общ.} 0.02 в некоторых пробах до 1.5. Содержания Pb и Zn варьировали в пределах от 0.05 до 0.24 и от 0.05 до 0.15 мас. % соответственно [Шумихин, 1956ф]. Содержание Ag, по данным автора, в отдельных пробах достигает 0.3–1.5 мас. %.

На Верхне-Аршинском месторождении в плотных бурых железняках часто встречаются реликты сульфидных ассоциаций, преимущественно пирита, реже – сфалерита и галенита. Для бурых железняков Амурского месторождения реликты сульфидов менее характерны, контакт между железной шляпой и сульфидными рудами выполнен горизонтом глинистых сыпучек, текстура которых обусловлена опережающим выщелачиванием карбонатов.

Как показывают электронно-микроскопические исследования, локальный химический состав бурых железняков значительно варьирует как в части петрогенных компонентов, так и примесей цветных металлов (табл. 3.3).

На Амурском месторождении в целом, содержания цинка в гидроксидах железа невысокие и редко превышают первых десятых %. Распределение цветных металлов неравномерное, о чем свидетельствуют значительные величины стандартного отклонения.

Таблица 3.3

Средний состав бурожелезняковых образований Амурского месторождения (мас. %)

Образец		Кол-во анализов	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	FeO*	MgO	CaO	CuO	ZnO	PbO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
Ам 116/25.55	сред.	2	0.65	0.00	0.05	0.00	0.00	68.35	0.00	0.08	0.00	2.63	0.00	0.00	0.00	0.33	0.46
Ам 117/17,3	сред.	26	3.09	0.00	4.84	0.29	0.00	69.11	0.34	0.42	0.01	0.17	0.46	0.05	0.02	0.86	0.40
	станд. откл.		0.80	0.00	1.88	0.18	0.00	6.72	0.30	0.23	0.04	0.22	1.60	0.17	0.09	0.50	0.28
Ам 117/23,1	сред.	15	2.76	0.14	0.87	0.00	0.01	75.39	0.00	0.01	0.00	0.00	0.50	0.02	0.09	0.75	0.14
	станд. откл.		0.59	0.20	0.31	0.00	0.03	6.07	0.00	0.04	0.00	0.00	1.07	0.07	0.23	0.57	0.20
Ам 118/30	сред.	2	1.68	0.00	2.87	0.00	0.00	74.33	0.00	0.00	0.00	0.21	0.68	0.00	0.00	0.33	0.40
Ам 118/31	сред.	13	5.29	0.06	2.24	0.54	0.02	73.06	0.04	0.23	0.00	0.04	1.10	0.00	0.00	1.36	0.45
	станд. откл.		10.79	0.14	2.22	0.34	0.06	12.16	0.08	0.08	0.00	0.14	0.92	0.00	0.00	1.10	0.40
Ам 118/33.1	сред.	4	3.97	0.03	2.61	0.00	0.00	71.37	0.10	0.25	0.50	0.47	1.45	0.02	0.10	0.78	0.36

Примечание. Все анализы приведены в приложении № 1. В пробах Ам 117/23,1 и Ам 118/33.1 присутствует Cl, Ам 116/25.55 – Mn; Ам 118/31 – Ba, Ам 118/30 – As

На Верхне-Аршинском месторождении средние содержания цинка в бурых железняках природной зоны окисления локально составляют от 0.13 до 1.58 мас. %, и, в целом, выше по сравнению с Амурским (табл. 3.4). Примесь Zn на этом месторождении характерна для гидроксидов железа ящичной структуры, реже встречается в массивных и не выявлена в волокнистых и натечных агрегатах.

Таблица 3.4

Средний состав бурожелезняковых образований Верхне-Аршинского месторождения (мас. %)

Образец		Кол-во ан.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	ZnO	PbO	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO
6005-4	сред.	20	1.68	0.77	0.03	77.98	0.34	0.08	-	0.14	-
	станд. откл.		0.63	0.59	0.11	2.80	0.53	0.20	-	0.17	-
6005-5	сред.	14	3.18	1.04	0.06	79.16	0.39	0.03	0.05	0.12	0.03
	станд. откл.		1.15	0.74	0.10	3.83	0.46	0.10	0.10	0.14	0.07
6005-6	сред.	26	2.88	1.38	0.03	76.23	0.53	-	-	0.86	0.00
	станд. откл.		1.13	0.92	0.09	6.98	0.53	-	-	0.38	0.02
6005-12	сред.	3	2.12	-	-	73.32	0.83	-	-	0.41	-
6005-13	сред.	8	1.62	0.66	0.02	77.41	0.13	-	0.16	0.38	-
	станд. откл.		0.62	0.22	0.06	1.96	0.25	-	0.14	0.20	-
6005-14	сред.	3	2.63	0.25	-	71.74	1.58	-	-	1.11	-

Примечание. Все анализы приведены в приложении № 1. В пробах № 6005-4 – Na, Cu; 6005-6 К.

В техногенной зоне окисления гидроксиды железа являются наиболее распространенным нерастворимым новообразованным минералом. Они отлагаются из кислых (рН около 2), окислительных ($E_h > 200$) вод на глинистых частичках, кварце, осаждаются в виде хлопьев.

По визуальной оценке в донных отложениях подотвальных луж содержания гидроксидных охр выше, чем в водотоках.

В составе гидроксидно-железистых охр из донных отложений всегда присутствуют примеси петрогенных элементов, по-видимому, связанные с включениями минералов пород. Но более распространенная примесь – сера, которую можно связать исключительно с формированием сульфатов. Содержание и распределение цинка неравномерное. В некоторых частицах охр содержание цинка достигает 3.79 мас. % ZnO, а свинца – 11.33 мас. % (табл. 3.5).

Охры, осажденные из вод лужи на рудном складе, не содержат примеси Zn (рис. 3.4).

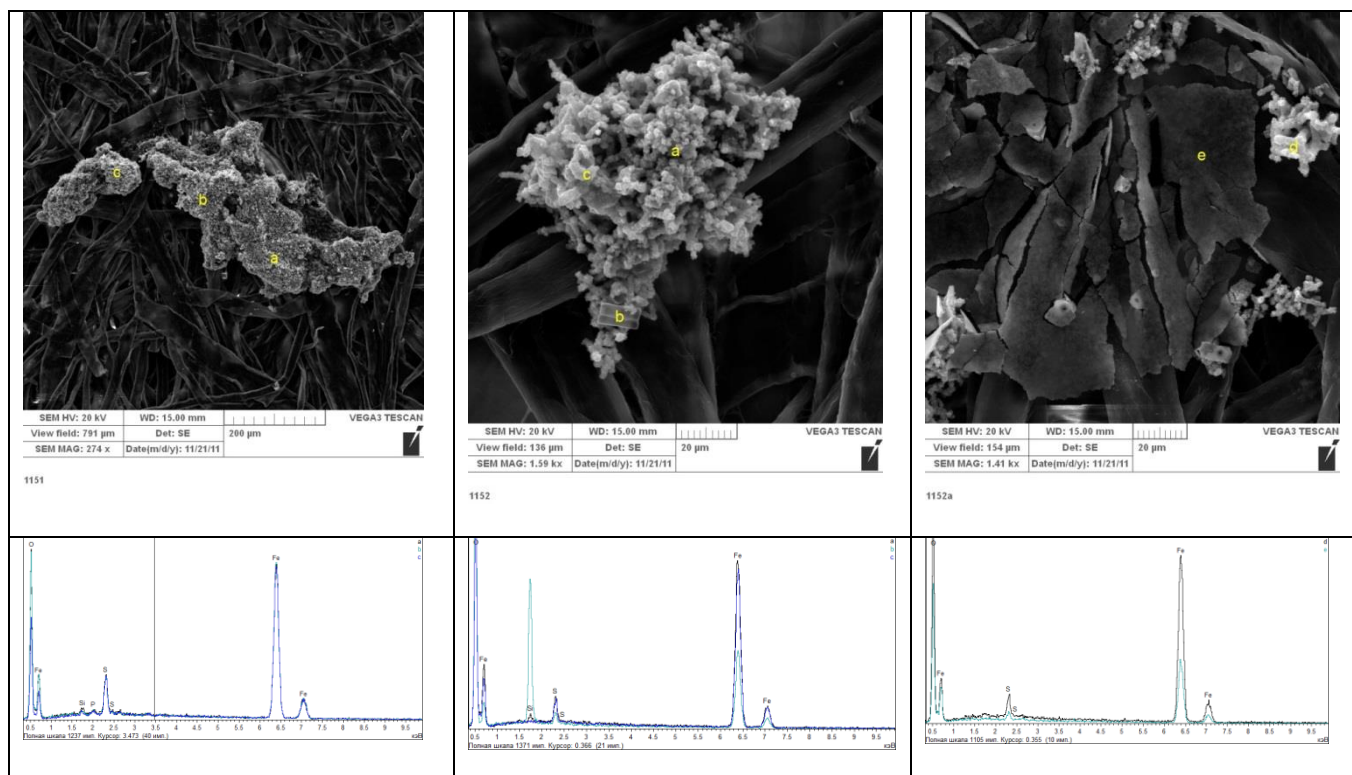


Рис. 3.4. Изображения во вторичных электронах гидроксидно-железистых осадков подотвальной лужи (обр. 6007-1) и энергодисперсионные спектры.

Таблица 3.5

Состав охр донных отложений подотвального ручья и питаемой им лужи (мас. %)

образец	анализ	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	ZnO	PbO ₂	сумма
6003-8	h	0.84	5.91	12.26	24.36	2.42	0.09	0.17	27.98	0.81	11.33	86.18
6007-1	a		3.34	5.8	4.17				81.45	3.79	1.45	100
6007-1	b	1.03	2.1	3.66	10.68	0.6			81.93			100
6007-1	c	0.43	1.25	2.93	9.96	0.39			85.05			100
6007-1	d	0.77	13.85	20.09	9.46	0.93			54.91			100
6007-1	e		2.04	3.66	10.57	0.51			83.21			100
6007-1	f		2.61	6.45	9.26	1.12			80.12	0.43		100
6007-1	j	0.36	6.17	10.18	9.46	0.96			71.96	0.9		100

Примечание. Анализ проведен в Институте Минералогии УрО РАН на СЭМ РЭММА-202М, аналитик В.А. Котляров. Расположение точек анализов приведено на рис. 3.4 (обр. 6007-1). Пустые клетки – ниже предела обнаружения.

3.4. Сульфаты, фосфаты

3.4.1. Нерастворимые

Минералы семейства алуниита широко распространены в бурых железняках Амурского месторождения, где представлены, главным образом, минералами группы крадаллита, близкими к *горсейкситу* $(\text{Pb}_{0.17}\text{Ba}_{0.68})_{0.85}(\text{Fe}_{0.06}\text{Zn}_{0.06}\text{Al}_{2.87})_{2.98}(\text{Si}_{0.10}\text{S}_{0.09}\text{P}_{1.81})_{2.0}\text{O}_{8.2}(\text{OH})_6$ и *плюмбогумиту* $(\text{Ca}_{0.03}\text{Ba}_{0.09}\text{Pb}_{0.88})_{1.00}\text{Al}_{2.83}(\text{Si}_{0.07}\text{S}_{0.22}\text{P}_{1.77})_{2.00}\text{O}_8(\text{OH})_6$ (табл. 3.6). В полуокисленных «рыхлых» рудах встречался *плюмбогумит*. Содержания металлов варьируют, примесь Zn не превышает 1 мас. %, а в плюмбогумите полуокисленных руд отсутствует. Анатомия кристаллов указывает на смену условий минералообразования (рис. 3.5): формирование минерала, близкого по составу к горсейкситу, прерывается хрупкой деформацией, трещины залечиваются плюмбогумитом. В отдельных случаях наблюдались зональные кристаллы плюмбогумит-горсейкситового состава. Все зерна обрастают гидроксидами железа, в которых отсутствует Zn, но содержится примесь Pb до 1.5 мас. %. В составе минералов группы крадаллита Zn имеет положительную корреляционную связь с P (0.8) и Ba (0.7), отрицательную – с S (-0.8), Pb (-0.9), Ca (-1.0). В то же время Pb характеризуется только отрицательными связями с Ca (-0.7), Zn, Sr (-0.8), Ba (-1.0). Содержания бария не превышают 0.5 %, крадаллиты бурых железняков содержали бария более 15%.

Следует отметить существование объективных трудностей анализа мелких выделений минералов семейства алуниита. В стехиометрически чистых минералах семейства содержания (ОН) варьируют в пределах 10 мас.% в плюмбогумите до 12 мас.% в горсейксите. Заниженное значение суммы (табл. 3.6) может быть связано «испарением» образца под пучком. ОН-группа считается подвижной группировкой и в течении проведения анализа интенсивность излучения кислорода может снижаться, именно этот процесс часто это называют «испарением» образца, однако работы [Albee, Ray, 1970, Stormer et. al., 1993 и др.] показали, что это происходит вследствие диффузии ОН и возможных структурных вакансий в электрическом поле, образующемся вокруг электронного пучка, взаимодействующего с образцом.

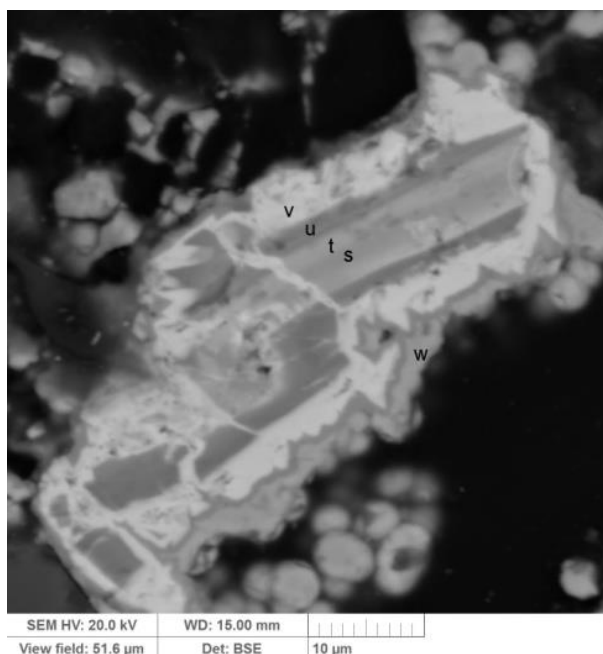


Рис. 3.5. Зональный кристалл горсейкита с каймой плюмбогумита. Примесь цинка содержится в центральных частях, внешняя часть кристалла и «рубашка» гидроксидов железа не содержит цинка. № лаб. 12323. Точки анализов соответствуют табл. 3.6

Таблица 3.6

Состав минералов группы крандаллита (мас. %)

№ п.п.	№ лаб.	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	FeO	ZnO	SrO	BaO	PbO	Сумма
1	12323s	27.27	-	23.81	-	0.11	1.58	1.08	-	19.86	10.03	83.74
2	12323t	26.76	0.73	24.13	-	0.10	1.49	0.93	1.22	17.82	15.39	88.57
3	12323u	24.41	0.68	24.38	0.47	0.20	1.58	1.23	2.32	18.82	4.84	78.93
4	12323v	24.43	-	17.60	5.37	-	1.70	-	-	-	37.68	86.78

Примечание. СЭМ Vega3 Tescan, Имин УрО РАН, аналитик И.А.Блинов. Расположение точек анализов приведено на рис. 3.5. Прочерк – ниже предела обнаружения. Примерные формулы минералов, рассчитаны на P+Si=2, содержание (OH) – по стехиометрии.:

- 1 (Ba_{0.77}Pb_{0.25}Ca_{0.01})_{1.04}(Al_{3.19}Zn_{0.15}Fe_{0.13})_{3.46}(PO₄)₂(OH)₆
- 2 (Ba_{0.66}Pb_{0.37}Sr_{0.07}Ca_{0.01})_{1.10}(Al_{2.98}Zn_{0.12}Fe_{0.12})_{3.22}(P_{0.98}Si_{0.04}O₄)₂(OH)₆
- 3 (Ba_{0.68}Pb_{0.11}Sr_{0.12}Ca_{0.02})_{0.94}(Al_{2.65}Zn_{0.16}Fe_{0.12})_{2.93}(P_{0.95}Si_{0.03}O₄)₂(OH)₆
- 4 Pb_{1.00}(Al_{3.04}Fe_{0.15})_{3.19}(P_{0.78}S_{0.21}O₄)₂(OH)₆

3.4.2. Водорастворимые сульфаты испарительного барьера, возникающего при окислении сульфидных руд

В процессе развития зоны окисления состав околорудных вод меняется. Так, воды, формирующиеся при окислении руды, кислые сульфатные. Затем они реагируют с вмещающими породами, особенно – карбонатными, разбавляются метеорными и грунтовыми водами, за счет чего происходит увеличение pH и уменьшение концентрации SO₄²⁻. Наоборот, при испарении концентрация солей, главным образом сульфатов, повышается и достигает пересыщения, в результате чего формируются водорастворимые сульфаты.

В природных зонах окисления, по-видимому, пересыщение достигается редко, однако на Блявинском месторождении описан горизонт сульфидно-сульфатного обогащения, который

был вскрыт скважинами при разведке и карьером при эксплуатации месторождения [Шадлун, 1948; Герман-Русакова, 1962]. Наиболее ярко образование водорастворимых сульфатов проявляется при техногенезе, когда при испарении подотвальных и рудничных вод на берегах подотвальных водоемов и при испарении капиллярных вод пород на отвалах, рудных складах или стенках карьера образуются сульфатные корки. Техногенные сульфаты могут формироваться как прямо на дневной поверхности, так и на дне водоемов, или же в теле отвалов и т.п. [Емлин, 1991]. В данной работе рассмотрены водорастворимые сульфаты с уровня дневной поверхности.

Водорастворимые сульфаты на месторождениях Южного Урала описаны еще в XIX в. [Гинзбург, Рукавишникова, 1951]. Первое подробное исследование таких минералов было проведено на Блявинском колчеданном месторождении. Это вызвано, вероятно, тем, что почти четверть запасов меди на этом месторождении связывалась с водорастворимой сульфатной формой [Герман-Русакова, 1962]. На стратиформных месторождениях в природных зонах окисления водорастворимые сульфаты не описаны.

Разнообразие водорастворимых сульфатов, формирующихся в техногенных зонах окисления, сводится к нескольким группам простых сульфатов с общей формулой $M\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и сложных сульфатов с трехвалентными катионами, среди которых преобладают Fe^{3+} и Al^{3+} .

Практическая рутинная диагностика водорастворимых сульфатов представляет собой отдельную задачу. По данным порошковой дифрактометрии водорастворимые сульфаты групп эпсомита $M^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, мелантерита $M^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, гексагидрита $M^{2+}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, халькантита $M^{2+}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, розенита $M^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, кизерита $M^{2+}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, галотрихита $M^{2+}M^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ и копиапита $\text{AFe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ можно определить только с точностью до группы. Для уточнения видовой принадлежности сульфатов, относящихся к этим группам, обязательны данные о химическом составе.

Кроме того, диагностика осложняется тем, что, как правило, сульфаты образуют смеси, способные трансформироваться в зависимости от влажности среды и температуры, а также при помещении сульфата в вакуум. Сульфаты Fe^{2+} могут окисляться. При отборе образцов, хранении и получении дифрактограмм следует предпринимать меры по предупреждению дегидратации, окисления. Описанные ниже водорастворимые сульфаты были отобраны в двойные грипперные пакеты для предотвращения дегидратации. При подготовке препарата для получения дифрактограмм, образец сульфата смешивался с вазелином, т.к. подготовка препарата с использованием этилового спирта, а также измельчение образца на воздухе для прессования приводит к дегидратации сульфата. Одновременно был качественно оценен химический состав сульфата при помощи портативного РФА и подготовлен препарат для изучения химического состава микрорентгеноспектральными методами на СЭМ. Применение

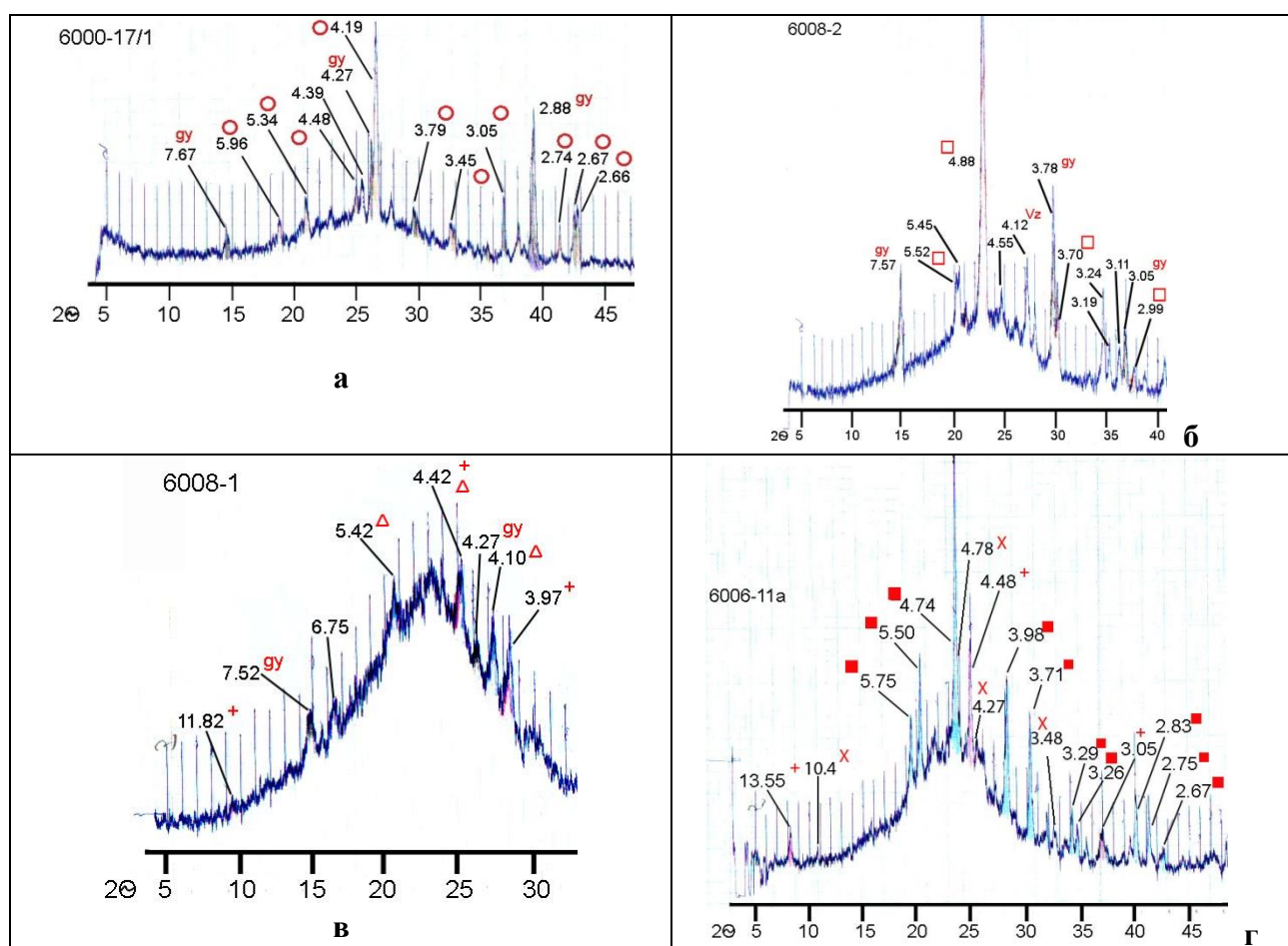
этого комплекса методов позволяет с большой долей уверенности диагностировать этот класс минералов.

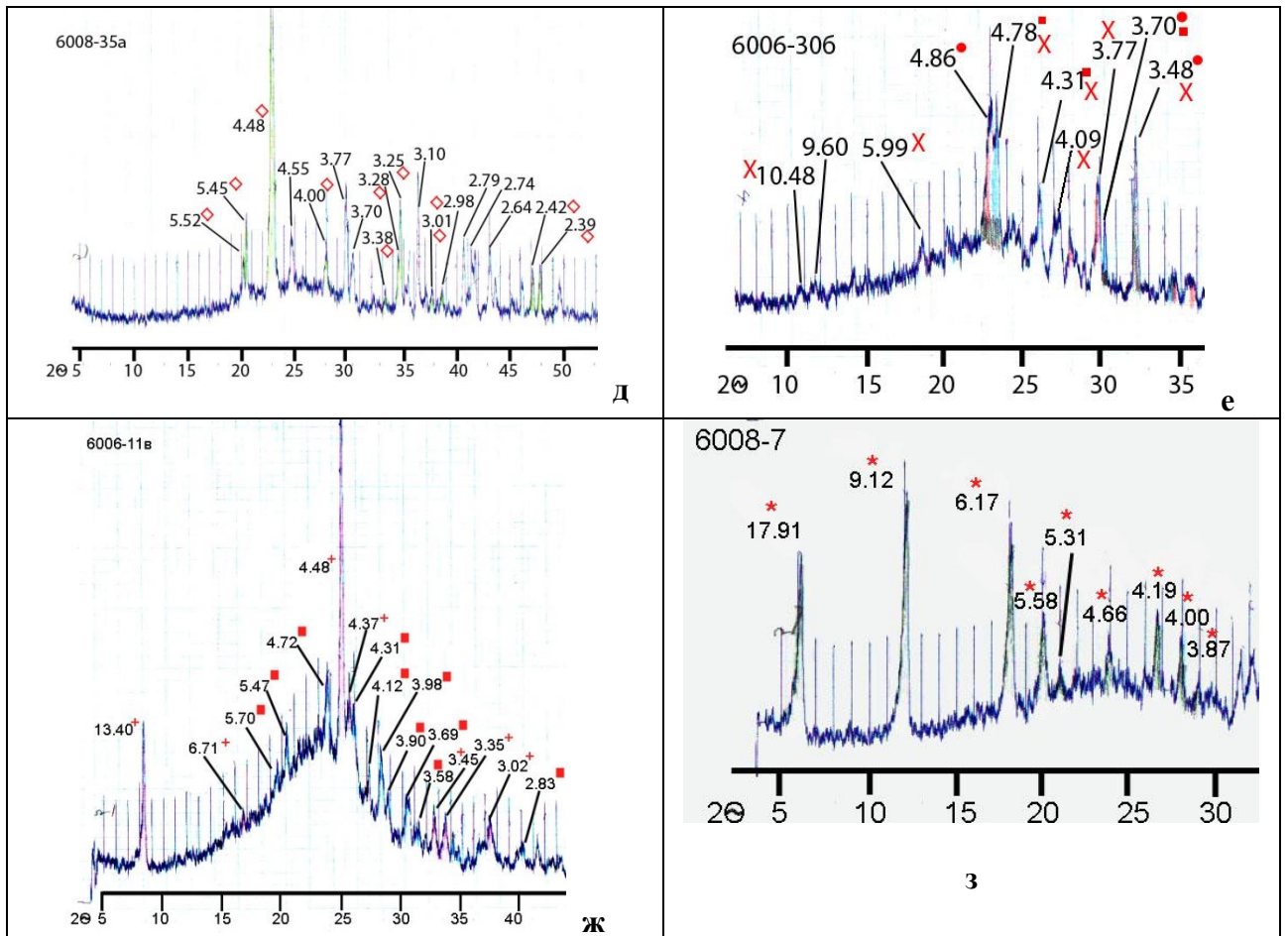
3.4.2.1. Простые сульфаты с общей формулой $MSO_4 \cdot nH_2O$

Минералы группы эпсомита $M^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$, где M^{2+} – преимущественно Mg и Zn, ромб., выявлены на Амурском, Верхне-Аршинском, Блявинском и Яман-Касинском месторождениях. Эта группа идентифицируется на дифрактограммах по характерным отражениям (Å): 5.98, 5.33, 4.22, 3.77 (PDF, 08-0467) (рис. 3.6а).

На Амурском месторождении эпсомит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ очень редко образовывал маломощные выцветы на вулканогенных породах в керне при его высыхании. Цинк в этих образованиях не отмечен.

На Верхне-Аршинском месторождении минералы гр. эпсомита установлены в составе практически всех сульфатных агрегатов (см. главу 2, раздел 2.1.6; рис. 3.7). Но, по сравнению с сульфатами с преобладанием железа, эпсомит встречается реже. Агрегат эпсомита и гипса формировался на доломитах, встречающихся среди руд на рудном отвале.



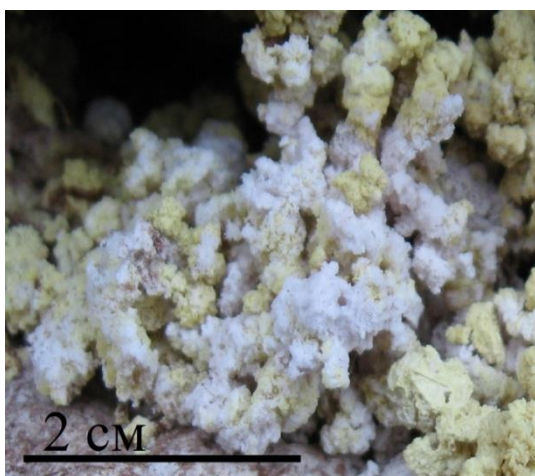


- 1 □ 2 △ 3 ■ 4 ◇ 5
- 6 + 7 X 8 gy 9 Vz 10 * 11

Рис. 3.6. Типичные рентгенограммы водорастворимых сульфатов: а) гр. эпсомита $M^{2+}SO_4 \times 7H_2O$, б) гр. мелантерита $M^{2+}SO_4 \times 7H_2O$, в) гр. гексагидрита $M^{2+}SO_4 \times 6H_2O$, г) гр. халькантита $M^{2+}SO_4 \times 5H_2O$, д) гр. розенита $M^{2+}SO_4 \times 4H_2O$, е) гр. кизерита $M^{2+}SO_4 \times H_2O$, ж) алуноген, з) гр. копиапита $AFe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \times 20H_2O$. Обозначения: 1 – эпсомит; 2 – мелантерит; 3 – гексагидрит; 4 – халькантит; 5 – розенит; 6 – пуатвенит, кизерит; 7 – алуноген; 8 – галотрихит; 9 – гипс; 10 – вазелин; 11 – копиапит.



а

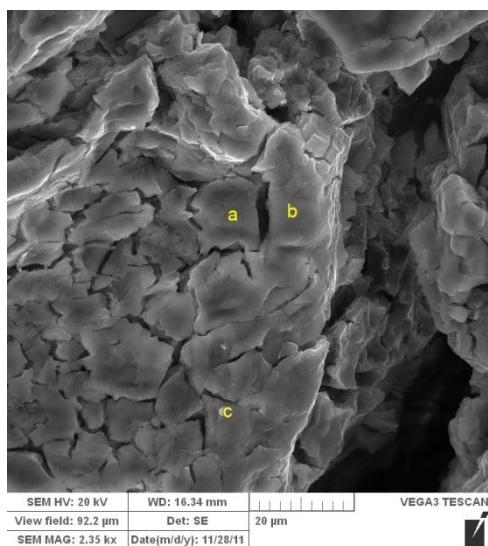


б

Рис. 3.7. Сульфатные выцветы на крепи плотины (а) и зональные агрегаты копиапита с примесью эпсомита и розенита (желтое) и мелантерита (белое), Верхне-Аршинское месторождение.

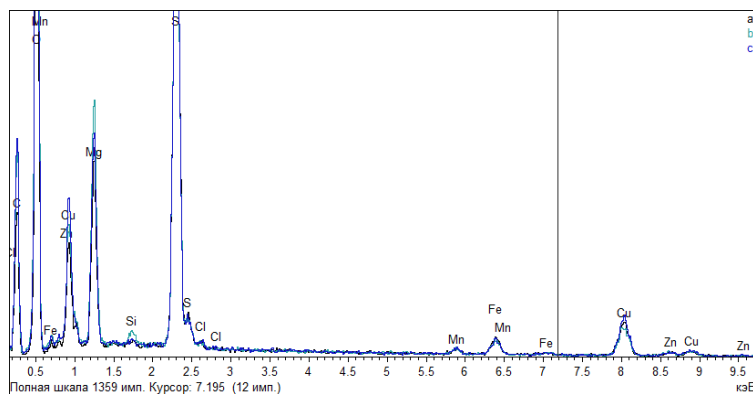
На Блявинском месторождении эпсомит и гипс входят в состав сульфатных новообразований, формирующихся в стенках карьера на вмещающих базальтах. Зерна эпсомита $MgSO_4 \times 7H_2O$ субизометричные, поверхность часто бывает сглажена, в отдельных случаях встречаются кристаллы ромбического облика. Часто на поверхности крупных зерен эпсомита при помещении в вакуум СЭМ наблюдаются трещины усыхания (рис. 3.8а). Размер изученных кристаллических индивидов эпсомита варьирует в пределах 5-20 мкм.

Для эпсомита всех перечисленных месторождений характерны примеси Zn. В эпсомите Яман-Касинского и Блявинского месторождений часто встречаются примеси Fe, Cu, Mn. Для эпсомита Яман-Касинского месторождения характерны более крупные кристаллы и высокие содержания цинка вплоть до преобладания Zn и образования госларита, который ассоциирует с дитрихитом. Дифрактограмма образца соответствовала смеси минералов группы эпсомита и пиккерингита, что и дает основания для диагностики, несмотря на значительные примеси железа и меди (рис. 3.9, точка 1).



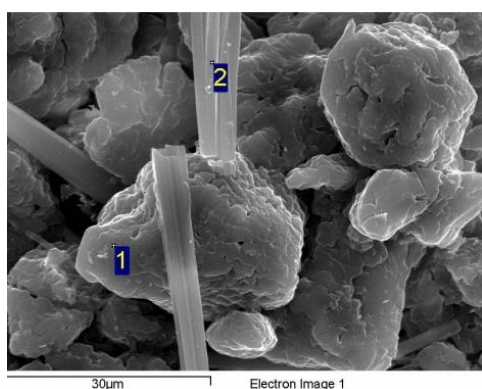
1158

a

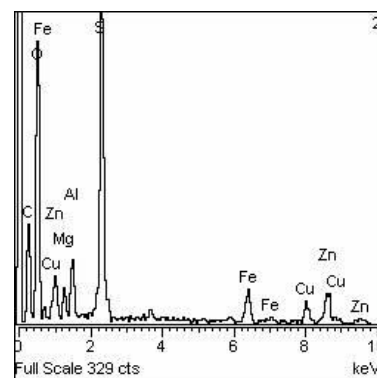
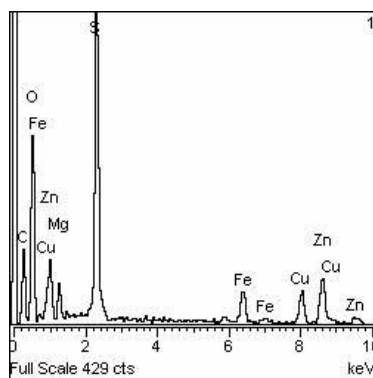


б

Рис. 3.8. Эпсомит, Блявинское месторождение. Изображение во вторичных электронах (а) и энергодисперсионный спектр (б). Обр. 6006-27. СЭМ Tescan Vega 3 sbu, аналитик И.А. Блинов.



a



б

Рис. 3.9. Госларит (1) и дитрихит (2), Яман-Касинское месторождение. Изображение во вторичных электронах (а) и энергодисперсионные спектры. Обр. 90118-32. СЭМ LEO ИГиМ СО РАН, аналитик А.Т. Титов.

Минералы группы мелантерита $M^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$, монокл., по данным рентгенофазового анализа, выявлены на Яман-Касинском, Блявинском (рис. 3.10) и Верхне-Аршинском месторождениях. Характерные отражения рентгенограммы (Å): 6.78, 5.49, 5.41, 4.90, 4.87, 3.78, 3.73 (PDF, 07-0392) (см. рис. 3.6б).

Мелантерит $Fe^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$ обычно представлен субизометричными зернами, на которых при помещении в вакуумную колонну иногда образуются трещины усыхания. Для мелантерита Блявинского и Яман-Касинского месторождений характерны высокие содержания Mg, а также примеси Cu и Zn (рис. 3.11, точка с). На Верхне-Аршинском месторождении в мелантерите встречаются примеси Mg и Zn (рис. 3.11, точка d). Мелантерит часто ассоциирует с галотрихитом (рис. 3.12).

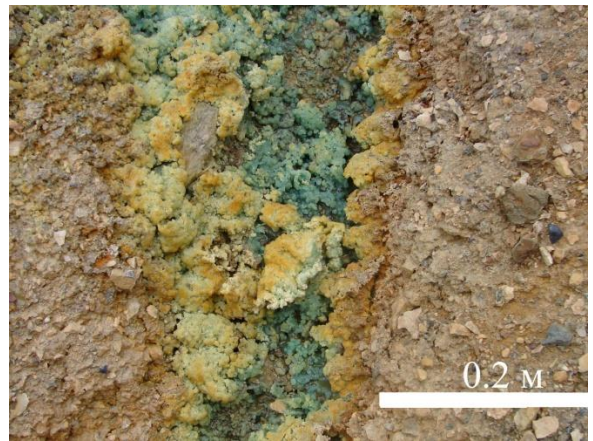


Рис. 3.10. Сульфатные выцветы в стенке карьера Блявинского месторождения: а – общий вид сульфатных корок, состоящих из алуногена, медистого мелантерита, халькантита и продуктов дегидратации на подрудных метасоматитах, б – зональные агрегаты медистого мелантерита (голубое) и мелантерита с примесью розенита.

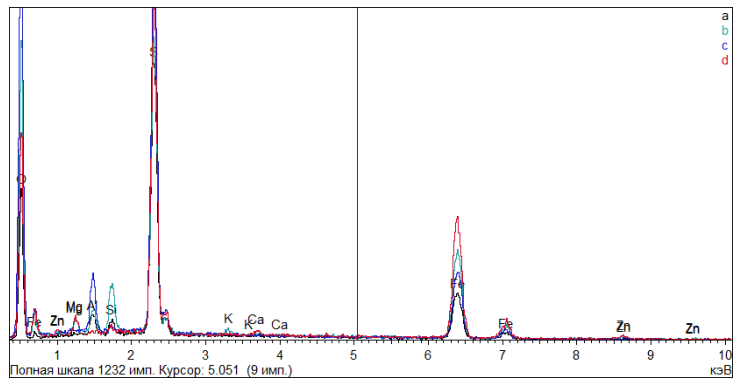
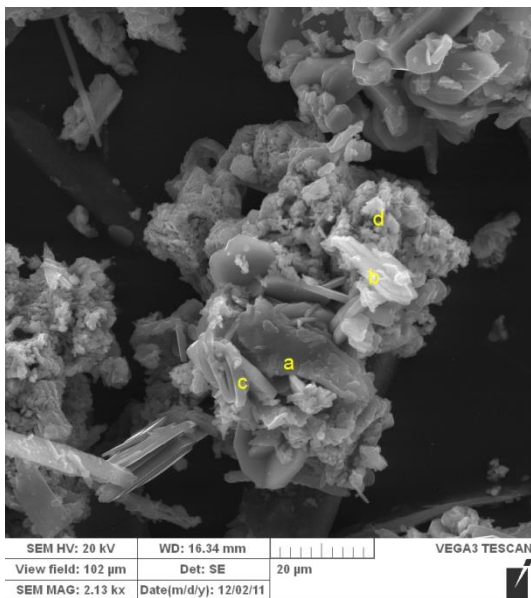


Рис. 3.11. Агрегат мелантерита и галотрихита, Верхне-Аршинское месторождение. Обр. 6008-3. Изображение во вторичных электронах и энергодисперсионные спектры. Точки а, б, с – галотрихит, d – мелантерит. СЭМ Tescan Vega 3 sbu, ИМин УрО РАН, аналитик И.А. Блинов.

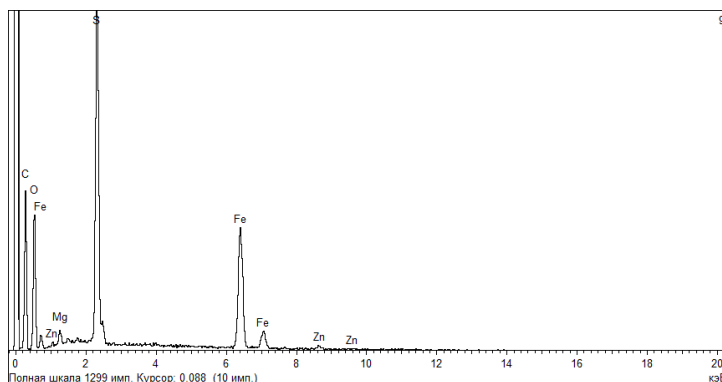
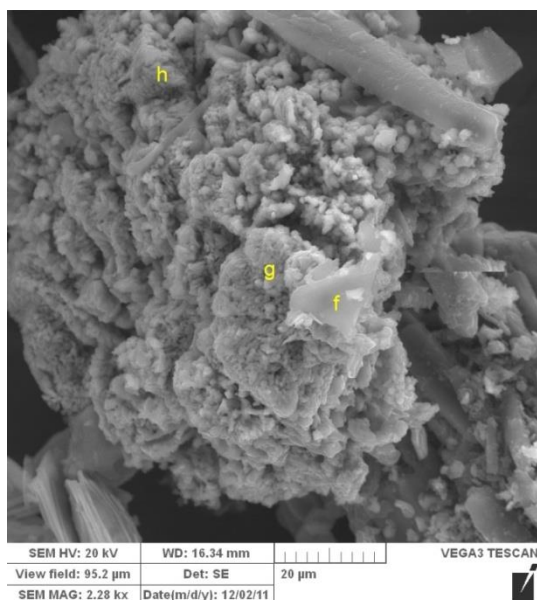


Рис. 3.12. Агрегат мелантерита (g, h) и пластинчатых кристаллов минерала гр. галотрихита. Верхне-Аршинское месторождение, обр. 6008-3. Изображение во вторичных электронах и энергодисперсионные спектры. СЭМ Tescan Vega 3 sbu, г. Миасс, аналитик И.А. Блинов.

Гексагидрит $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, монокл., выявлен на Яман-Касинском, Блявинском и Верхне-Аршинском месторождениях по данным рентгенофазового анализа, характерные отражения на рентгенограмме (Å): 5.89, 5.50, 5.10, 4.41, 4.03 (PDF, 24-0719) (см. рис. 3.6в). Распространенность гексагидрита ниже, чем эпсомита, и его присутствие отражает начало дегидратации эпсомита. Минерал группы гексагидрита с преобладанием Zn – *бианкит* $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, был определен предварительно по дифрактограмме на Яман-Касинском месторождении. При больших увеличениях видны кристаллы размером 10-50 мкм с оплывшими гранями, поверхность которых покрыта трещинами усыхания (рис. 3.13, точка 1). В бианките отмечаются высокие содержания Mg и примесь Mn. Бианкит ассоциировал с пиккерингитом.

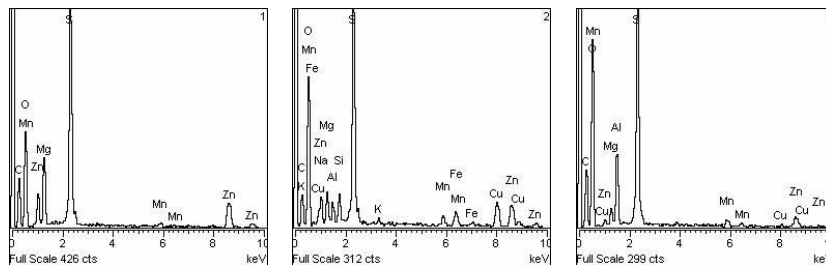
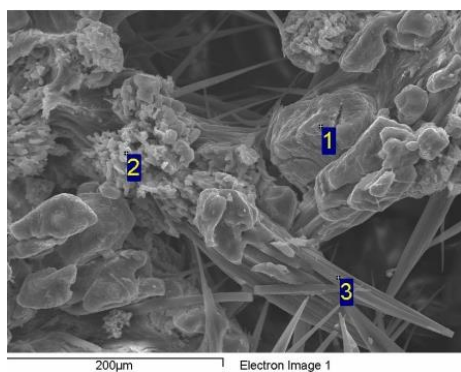


Рис. 3.13. Агрегат пиккерингита и бианкита, обр. 90118-31, Яман-Касинское месторождение. Изображение во вторичных электронах и энергодисперсионные спектры. 1 – бианкит, 2, 3 – минералы группы галотрихита. СЭМ LEO ИГиМ СО РАН, г. Новосибирск, аналитик А.Т. Титов.

Халькантит $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ по данным рентгенофазового анализа (характерные отражения (\AA): 5.73, 5.48, 4.73, 3.99, 3.71 (PDF, 11-646) (рис. 3.6г)) выявлен на Яман-Касинском и Блявинском месторождениях. На Блявинском месторождении образует кристаллы, часто футляровидные, изометричные или слегка вытянутые. Размер зерен халькантита 20–40 мкм. В составе халькантита значительное содержание Mg, Fe, Zn, небольшая примесь Mn (рис. 3.14, точка а).

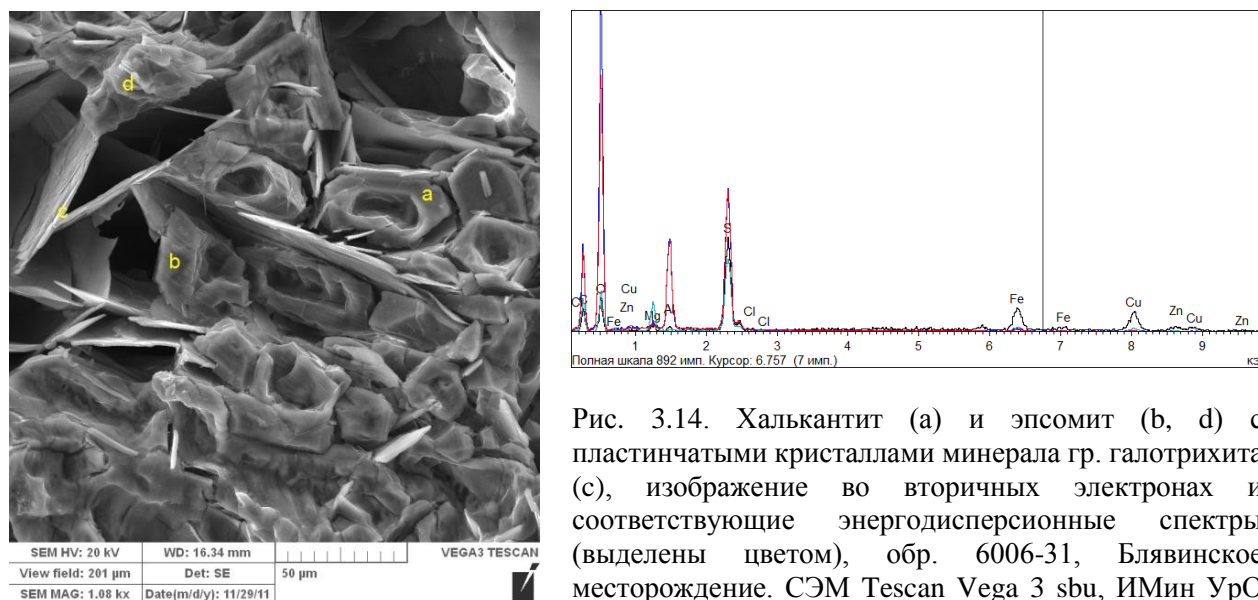


Рис. 3.14. Халькантит (а) и эпсомит (b, d) с пластинчатыми кристаллами минерала гр. галотрихита (с), изображение во вторичных электронах и соответствующие энергодисперсионные спектры (выделены цветом), обр. 6006-31, Блявинское месторождение. СЭМ Tescan Vega 3 sbu, ИМин УрО РАН, аналитик И.А. Блинов.

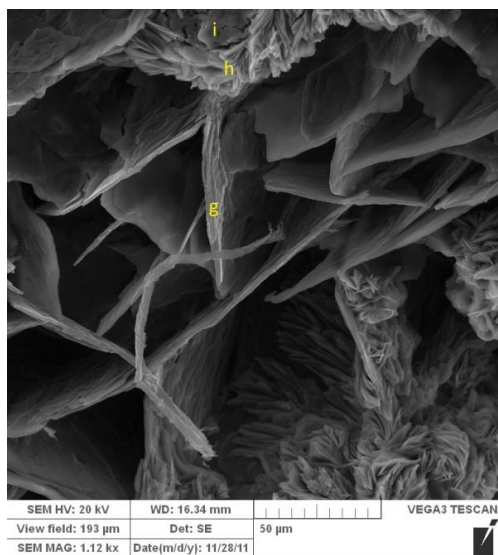
Минералы группы розенита $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$, монокл., выявлены на Яман-Касинском, Блявинском и Верхне-Аршинском месторождениях. Характерные отражения на рентгенограмме (\AA): 6.85-6.88, 5.46-5.48, 4.47-4.49, 3.97-3.99 (PDF, 16-699, 19-632) (см. рис. 3.6д). Как правило, розенит устанавливается либо в виде примеси в агрегатах копиапита, сформированного на остатках высокопиритных руд (Верхне-Аршинское, Блявинское, Яман-Касинское месторождения), а также в качестве продукта дегидратации мелантерита (Верхне-Аршинское и Блявинское месторождения). Вероятно, в ассоциации с копиапитом розенит является первичным минералом, т.к. эта ассоциация возникает в ультракислых условиях, которые обеспечиваются высокими концентрациями серной кислоты.

Розенит Блявинского месторождения содержит примесь Cu. *Бойлеит* $\text{ZnSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$, монокл., был определен по дифрактограмме и оценке химического состава только среди продуктов дегидратации госларита $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ на Яман-Касинском месторождении.

Ссомольнокит $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, монокл., и *пуатвениит* $(\text{Cu,Fe})\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ триклин., выявлены на Яман-Касинском, Блявинском и Верхне-Аршинском месторождениях по характерным отражениям рентгенограммы (\AA): ссомольнокит 4.85, 3.44, 3.12 (PDF, 21-925), пуатвениит 4.86–4.88, 4.78–4.80, 3.43–3.47, 3.10–3.13 (PDF, 21-269) (см. рис. 3.6е). Однозначно разделить эти

минералы по рентгенограмме затруднительно, рутинная диагностика возможна только с привлечением методов химического анализа. Чаще всего они образуются в качестве конечного продукта дегидратации других водных силикатов железа и меди с формулой $M\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при этом наследуется имеющаяся примесь цинка. *Ганнингит* $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ был встречен только среди продуктов дегидратации госларита $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Алуноген $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, трикл., выявлен на Яман-Касинском, Блявинском и Верхне-Аршинском месторождениях по характерным отражениям рентгенограммы (Å): 13.3 (13.2–13.4), 4.48, 4.39, 3.68, 3.36, 3.02 (см. рис. 3.6ж). На Блявинском месторождении алуноген встречается в ассоциациях сульфатов, образующихся на удалении от сульфидсодержащих метасоматитов, преимущественно на базальтах. Алуноген образует пластинчатые кристаллы размером до 0.5-1 мм, мощностью около 0.1 мм. Часто пластинки алуногена формируют решетчатые структуры, внутри которых располагаются агрегаты мелантерита и эпсомита (рис. 3.15). В алуногене отмечаются небольшие примеси Fe, реже Mg. На Яман-Касинском месторождении алуноген в ассоциации с минералами группы галотрихита и гипсом кристаллизуется на растительных остатках и дезинтегрированных из-за сернокислотного воздействия вмещающих породах. Яман-Касинский алуноген образует скрытокристаллические землистые массы, в нем также отмечены небольшие примеси Zn, Cu, Mn, Fe (рис. 3.16). Для Верхне-Аршинского месторождения минерал не характерен и встречен лишь в одном образце в ассоциации с копиапитом.



SEM HV: 20 kV	WD: 16.34 mm	VEGA3 TESCAN
View field: 193 µm	Det: SE	50 µm
SEM MAG: 1.12 kx	Date(m/d/y): 11/28/11	

1158b

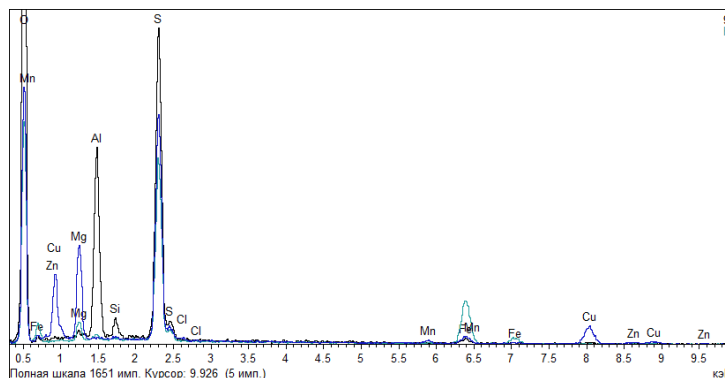


Рис. 3.15. Агрегат алуногена и эпсомита, обр. 6006-27, Блявинское месторождение. Точкам соответствуют: g – алуноген, h, i – эпсомит. СЭМ Tescan Vega 3 sbu, ИМин УрО РАН, аналитик И.А. Блинов.

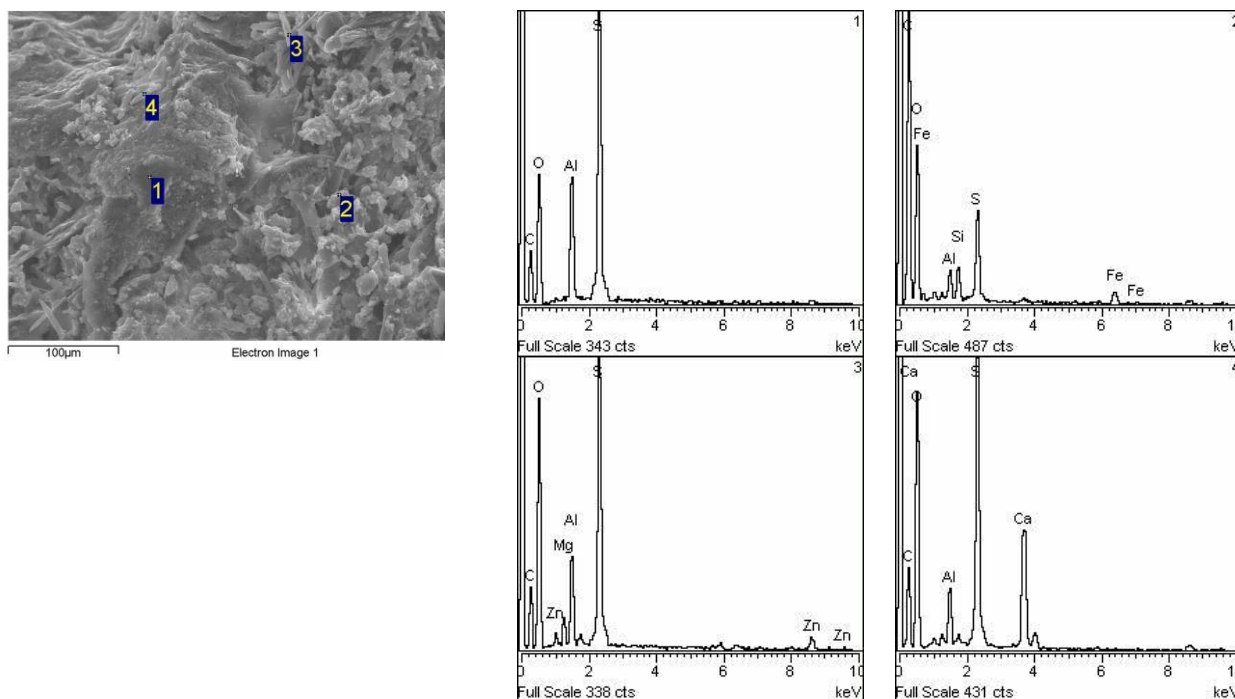


Рис. 3.16. Алуноген (1) в ассоциации с галотрихитом (?) (2), пиккерингитом (3) и гипсом (4), обр. 90118-48, Яман-Касинское месторождение. Изображение во вторичных электронах. СЭМ LEO, ИГиМ, г. Новосибирск, аналитик А.Т. Титов.

3.4.2.2. Сложные сульфаты

Минералы группы галотрихита $\text{Fe}^{2+}\text{Al}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$, монокл., широко развиты на Яман-Касинском, меньше – на Блявинском месторождении. Эта группа минералов легко диагностируется по характерным отражениям на дифрактограммах (Å): 10.4, 9.5, 7.85, 6.06, 4.82, 4.31, 3.50 (PDF, 26-1425) и (или) по морфологии, так как для галотрихита характерны выделения в виде игольчатых кристаллов длиной до 0.5 мм, обычно хорошо идентифицируемые (см. рис. 3.11–3.14). На Яман-Касинском месторождении в группе галотрихита выявлены собственно галотрихит, пиккерингит $\text{MgAl}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$ и дитрихит $\text{ZnAl}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.17, см. рис. 3.11–3.14). Для минералов этой группы характерна постоянная примесь Cu и Mn (см. рис. 3.17). На Блявинском месторождении галотрихит содержит примеси Cu и Mg. Галотрихит на Верхне-Аршинском месторождении редок, содержит непостоянную примесь Zn.

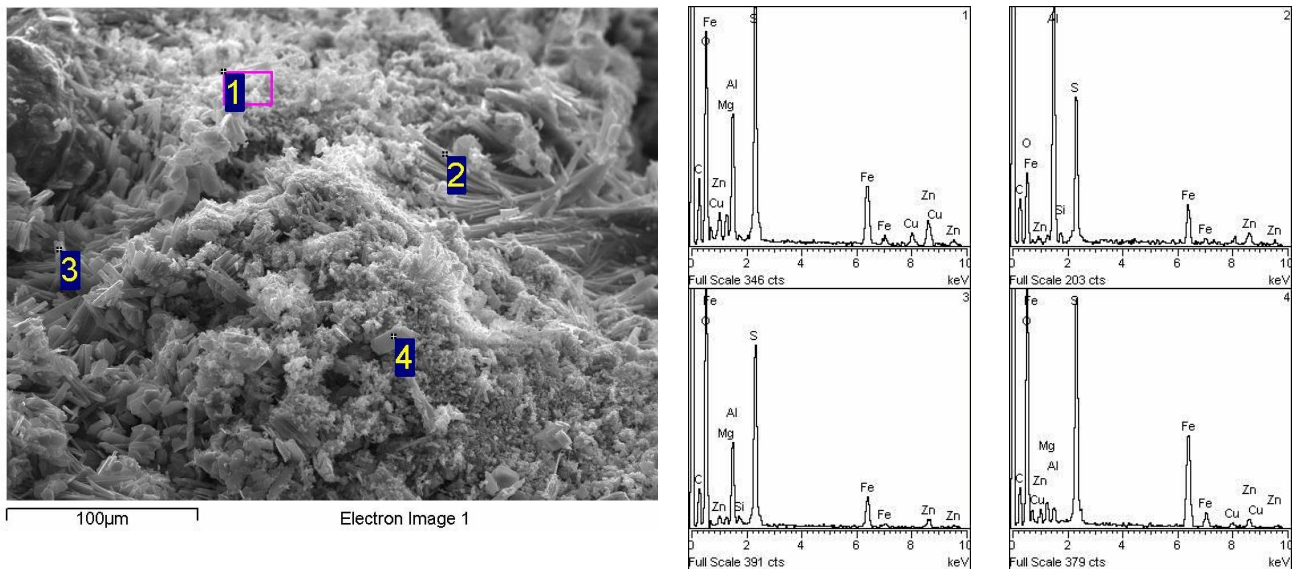


Рис. 3.17. Агрегат галотрихита (1, 2) и копиапита (3, 4), обр. 90118-47, Яман-Касинское месторождение. СЭМ LEO, ИГиМ СО РАН, г. Новосибирск, аналитик А.Т. Титов.

Минералы группы копиапита $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \times 20\text{H}_2\text{O}$, триклин., визуально легко диагностируется по ярко-желтому цвету и глобулярной, сталактитоподобной форме агрегатов. Они выявлены на Яман-Касинском, Блявинском и Верхне-Аршинском месторождениях, где они формируются исключительно на глыбах высокопиритных густовкрапленных или сплошных руд. Для копиапита характерна ассоциация с минералами группы галотрихита, простыми сульфатами группы розенита. Кристаллы копиапита размером около 10 мкм имеют пластинчатый облик (рис. 3.18). На всех исследованных объектах они содержат примеси Mg, Zn. На Яман-Касинском и Блявинском месторождениях в копиапитах иногда отмечается примесь Cu. Цинкокопиаптит $\text{Zn}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \times 20\text{H}_2\text{O}$ определен на Яман-Касинском месторождении по характерной дифрактограмме (см. рис. 3.63), преобладанию цинка над другими катионами на энергодисперсионном спектре (рис. 3.19), полученном с точки, и в химическом составе, определенном методом атомной абсорбции.

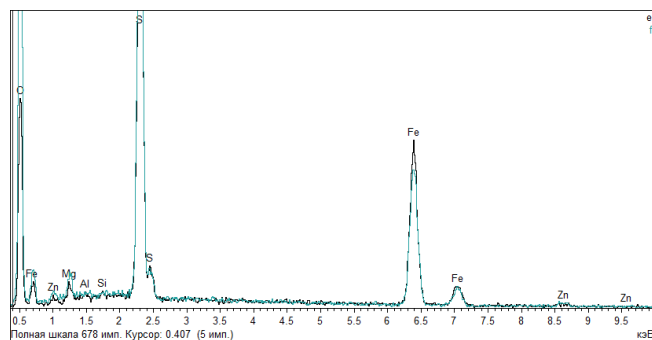
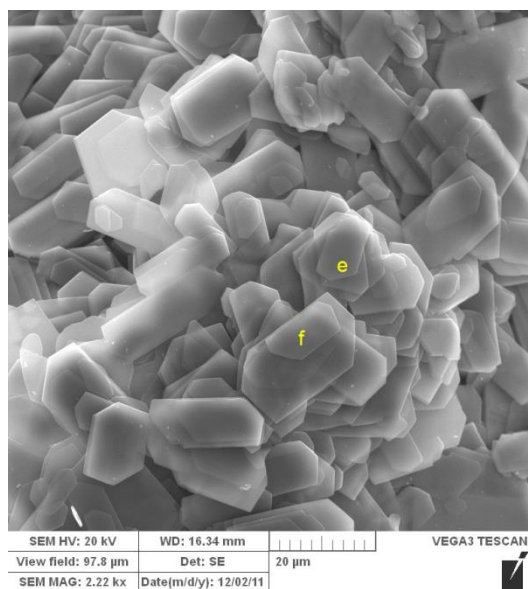


Рис. 3.18. Кристаллы и энергодисперсионный спектр копиапита, обр. 6008-6, Верхне-Аршинское месторождение. Изображение во вторичных электронах, СЭМ Tescan Vega 3 sbu, ИМин УрО РАН, аналитик И.А. Блинов.

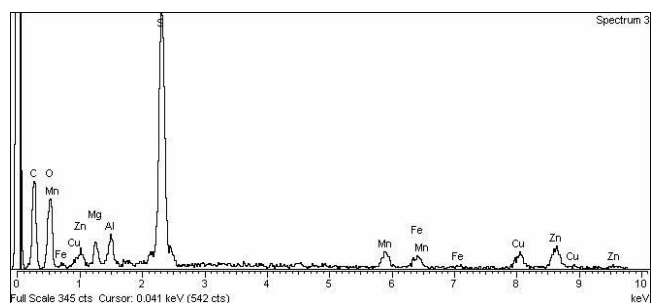
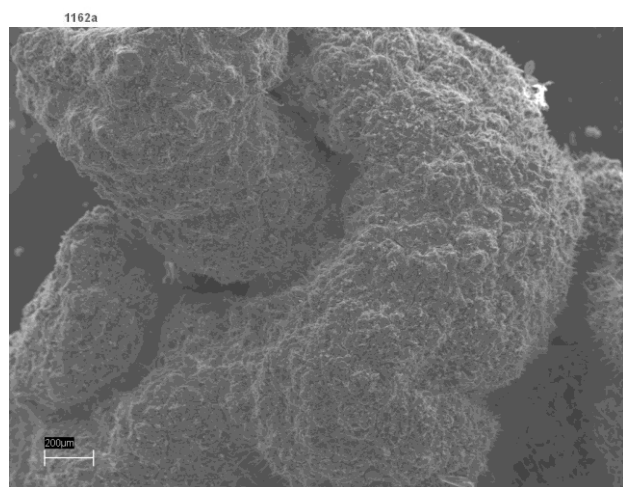


Рис. 3.19. Цинкокопиаптит и его энергодисперсионный спектр, Яман-Касинское месторождение. Изображение во вторичных электронах. СЭМ LEO, ИГиМ СО РАН, аналитик А.Т. Титов.

В целом, химический и минеральный состав сульфатов в техногенных зонах окисления изученных месторождений отражает состав руд и вмещающих пород. Так, на Верхне-Аршинском месторождении практически отсутствуют алюмосиликатные породы, соответственно сульфаты алюминия там редки, а за счет вмещающих доломитов довольно широко распространен эпсомит и примесь магния в мелантерите и минералах группы копиапита. Длительность существования техногенной системы также влияет на химический состав сульфатов – в давно отработанных месторождениях (Верхне-Аршинское, Блявинское) сульфаты цинка встречаются значительно реже, а сложные сульфаты, особенно группы копиапита – чаще, чем в тех, где отработка закончилась относительно недавно (Яман-Касинское). С течением времени увеличивается доля сульфатов железа и уменьшается – других элементов. Тем не менее, даже на начальном этапе формирования техногенной зоны окисления может образовываться копиаптит, а при его высыхании – ремерит, отражающие высокий уровень E_h техногенных растворов, формирующихся непосредственно на руде.

3.5. Слоистые силикаты

3.5.1. Слоистые силикаты в «несульфидных» рудах Амурского месторождения

«Несульфидные» цинковые руды в линейной зоне окисления на Амурском месторождении образованы по туффитам и по габброидам. Содержание в них цинка примерно одинаковое, но состав слоистых силикатов в этих породах различается.

Для «несульфидных» руд, образованных по туффитам, характерно присутствие смектитов (малоугловые широкие отражения), слюды ($\sim 10 \text{ \AA}$) и смектитизированного хлорита ($\sim 14+7.1 \text{ \AA}$) (обр. Ам100/230-232, рис. 3.20). При обработке глицерином малоугловые отражения теряют индивидуальность, возрастают интенсивность и полуширина первого базального отражения хлорита (около 13.9 \AA). После прокаливания интенсивность этого отражения становится ничтожно малой, а интенсивность отражения 7.1 \AA значительно возрастает. Такое перераспределение интенсивностей после прокаливания трактуется в пользу преобладания в октаэдрическом слое железа – более тяжелого, чем магний, элемента [Рентгенография..., 1983]. Аналогично ведут себя образцы апогаббровых «несульфидных» цинковых руд. Поведение хлорита при прокаливании в «несульфидных» рудах резко отличается от наблюдаемого в коре выветривания, где интенсивность первого базального отражения остается значительной, что указывает на различия химического состава хлоритов из коры выветривания и линейной зоны окисления.

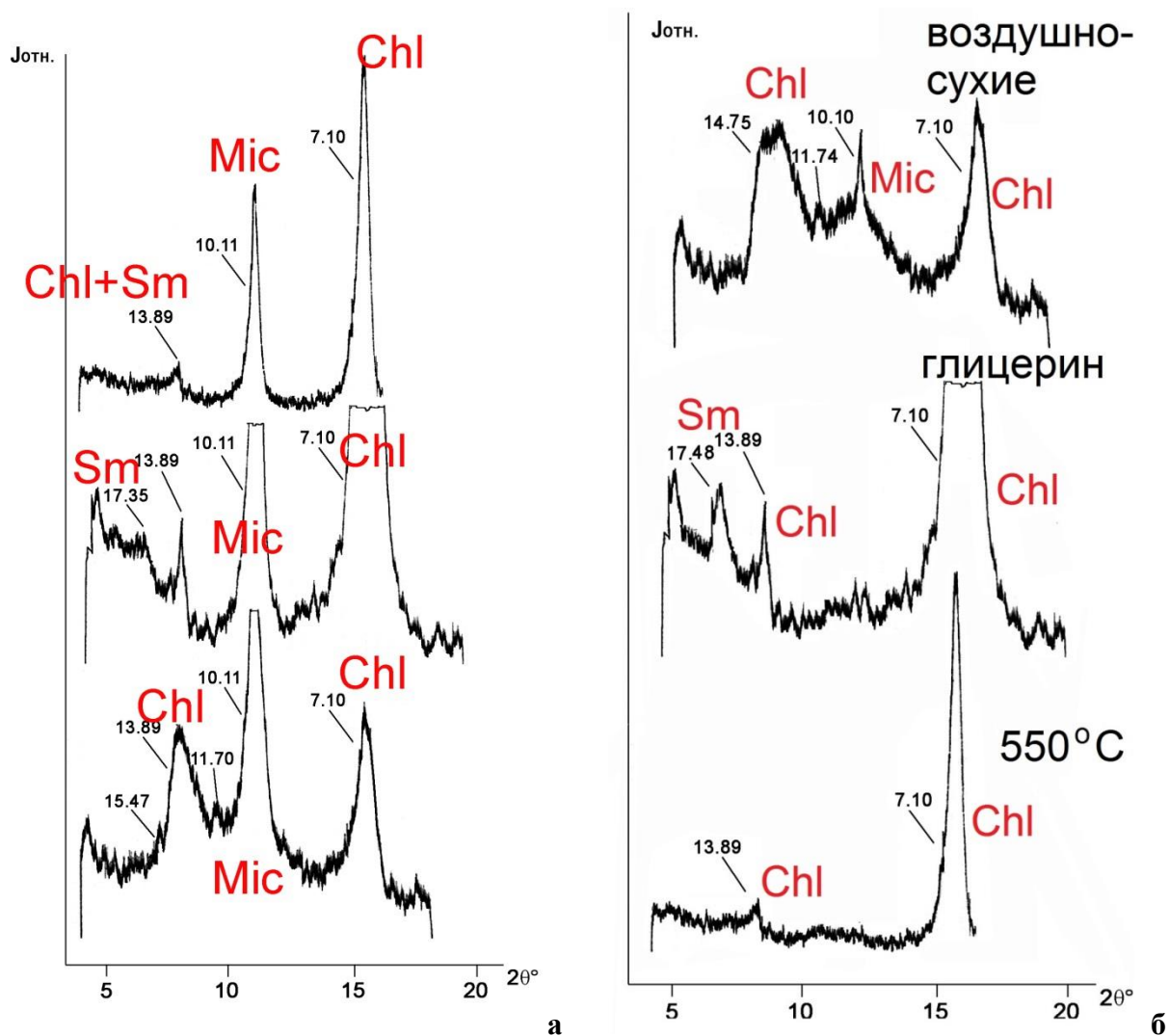


Рис. 3.20. Фрагменты дифрактограмм «несульфидных» цинковых руд Амурского месторождения: а) апотуффитовых, обр. Ам100/230-232; б) апогаббровых, обр. Ам80/317.

Слоистые силикаты из «несульфидных» цинковых руд значительно разупорядочены. На дифрактограммах присутствуют полосы двумерной дифракции, на фоне которых выделяются отдельные отражения общего положения (рис. 3.21). На электронограммах в области первого эллипса наблюдается интенсивный диффузионный фон (рис. 3.22). Однако, на электронограммах также отмечена небольшая примесь и более упорядоченного (реликтового?) хлорита и слюды. Коэффициент вариации CV для рефлексов (001), характеризующий порядок структуры [по Bailey, 1982] для хлорита 1.06 %, смектита 1.86 %. Параметр b_0 , рассчитанный по положению рефлекса (060) соответствует диоктаэдрической структуре. При сопоставлении параметров кристаллической решетки серии образцов «несульфидных» руд проявляется тенденция уменьшения параметра b_0 с ростом содержания цинка.

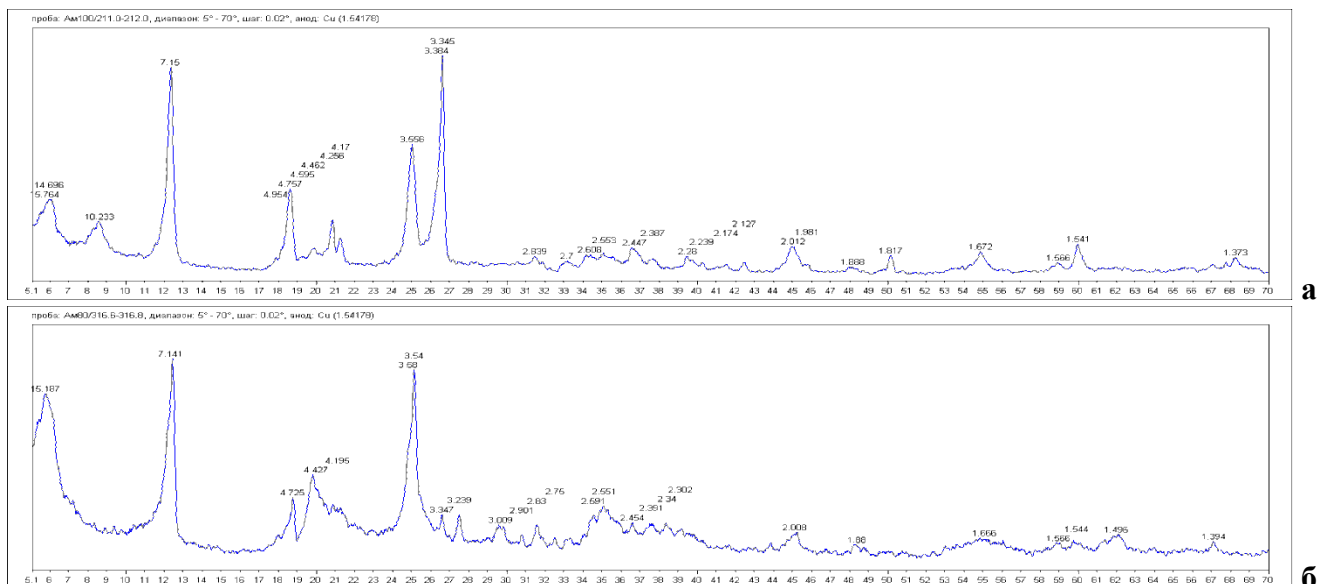


Рис. 3.21. Дифрактограммы «несульфидных» цинковых руд: а) апотуффитовых, б) апогаббровых [Белогуб и др., 2008ф]. Пояснения в тексте.

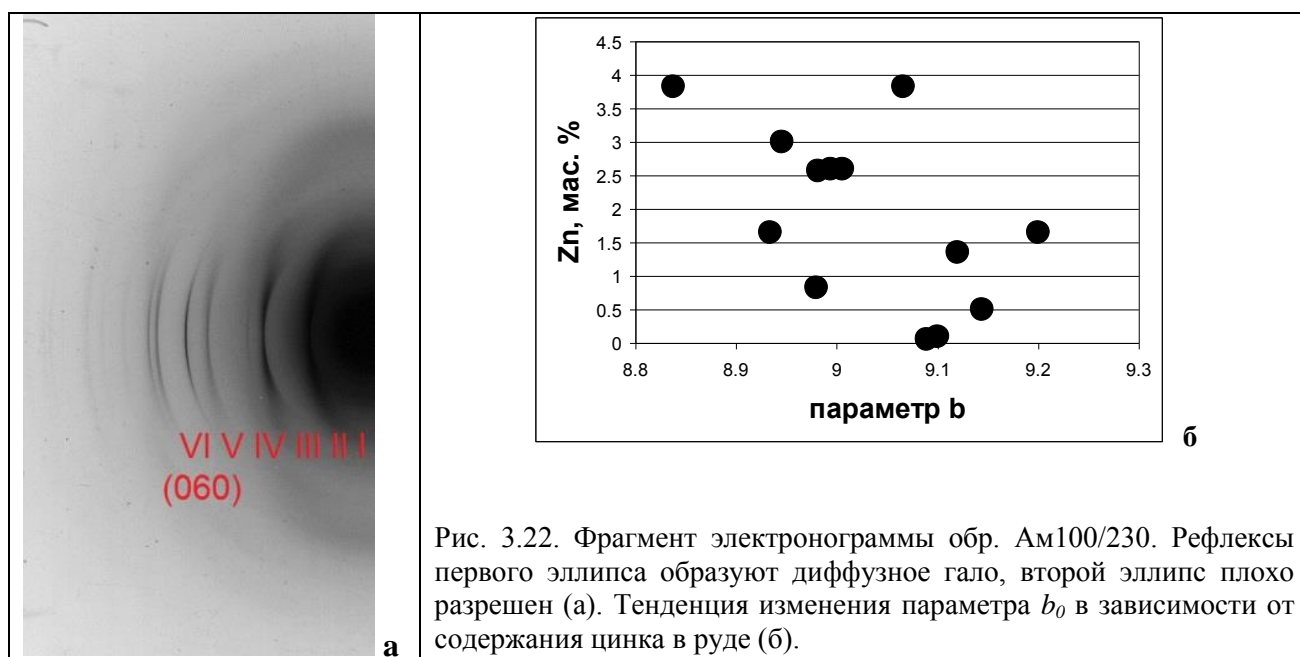


Рис. 3.22. Фрагмент электронограммы обр. Ам100/230. Рефлексы первого эллипса образуют диффузное гало, второй эллипс плохо разрешен (а). Тенденция изменения параметра b_0 в зависимости от содержания цинка в руде (б).

Химический состав слоистых силикатов «несульфидных» цинковых руд значительно варьирует не только по содержаниям цинка, но и по другим петрогенным компонентам (рис. 3.23, 3.24, табл. 3.7, 3.8).

В апогаббровых «несульфидных» рудах выражена обратная корреляция между содержаниями цинка и магния и отсутствие корреляции между содержаниями железа и цинка, что свидетельствуют о том, что цинк в структуре смектитизированных хлоритов замещает именно магний (рис. 3.23, табл. 3.7). Совокупность данных структурного и химического

анализа согласуются с предположением об окислении железа, выносе магния из структуры хлорита с частичным его замещением цинком.

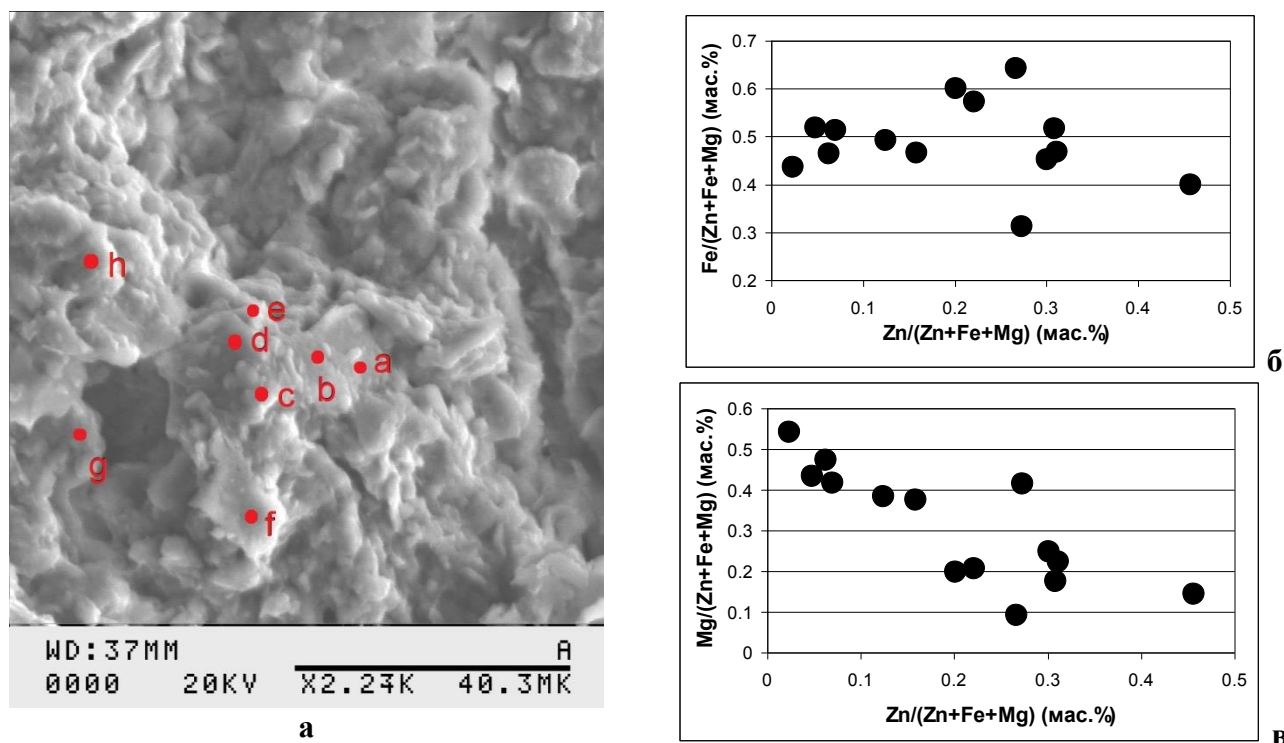


Рис. 3.23. Морфология поверхности образца и точки анализов табл. 3.7. апогаббровых «несульфидных» руд (обр. Ам80/316.6-316.8) (а) и диаграммы Fe(Fe+Mg+Zn) - Zn(Fe+Mg+Zn) (б), Mg(Fe+Mg+Zn) - Zn(Fe+Mg+Zn) (в).

Таблица 3.7

Состав частиц апогаббровых «несульфидных» цинковых руд
Амурского месторождения (мас. %)

№ пп	Точка	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	FeO	ZnO	TiO ₂	K ₂ O	сумма
1	a	0.65	12.85	25.32	37.50	0.53	0.02	11.93	1.08	0.20		90.09
2	b	0.65	11.24	27.10	42.53	0.68	0.07	10.71	1.42	0.17		94.57
3	c	0.55	12.19	20.96	42.51	0.76	0.04	12.09	2.97	0.87	2.72	95.67
4	d	0.48	8.58	16.87	36.24	1.01		20.28	6.58	1.20	3.06	94.30
5	f	0.54	4.30	22.18	47.60	2.02		9.29	3.47	0.42	0.59	90.40
6	e	2.51	2.89	22.69	48.36	1.44		6.21	6.88	0.36	0.89	92.24
7	g	0.51	6.31	20.26	39.47	1.02	0.12	14.52	8.40	1.30	2.94	94.86
8	h	1.52	1.81	22.88	50.63	2.36		9.89	3.97	0.31	0.44	93.82

Примечание. Анализ проведен в Институте Минералогии УрО РАН, г. Миасс на СЭМ РЭММА-202М, аналитик В.А. Котляров. Расположение точек анализов приведено на рис. 3.23. (обр. Ам80/316.6-316.8).

В апотуффитовых рудах содержания цинка не коррелируют с другими элементами (рис. 3.24, табл. 3.8). Широкие вариации содержаний щелочных элементов, преимущественно калия, подтверждают присутствие смектитизированных слюд, соответственно цинк входит в смектиты, образовавшиеся как по хлоритам, так и по слюдам, и схемы замещения более сложные.

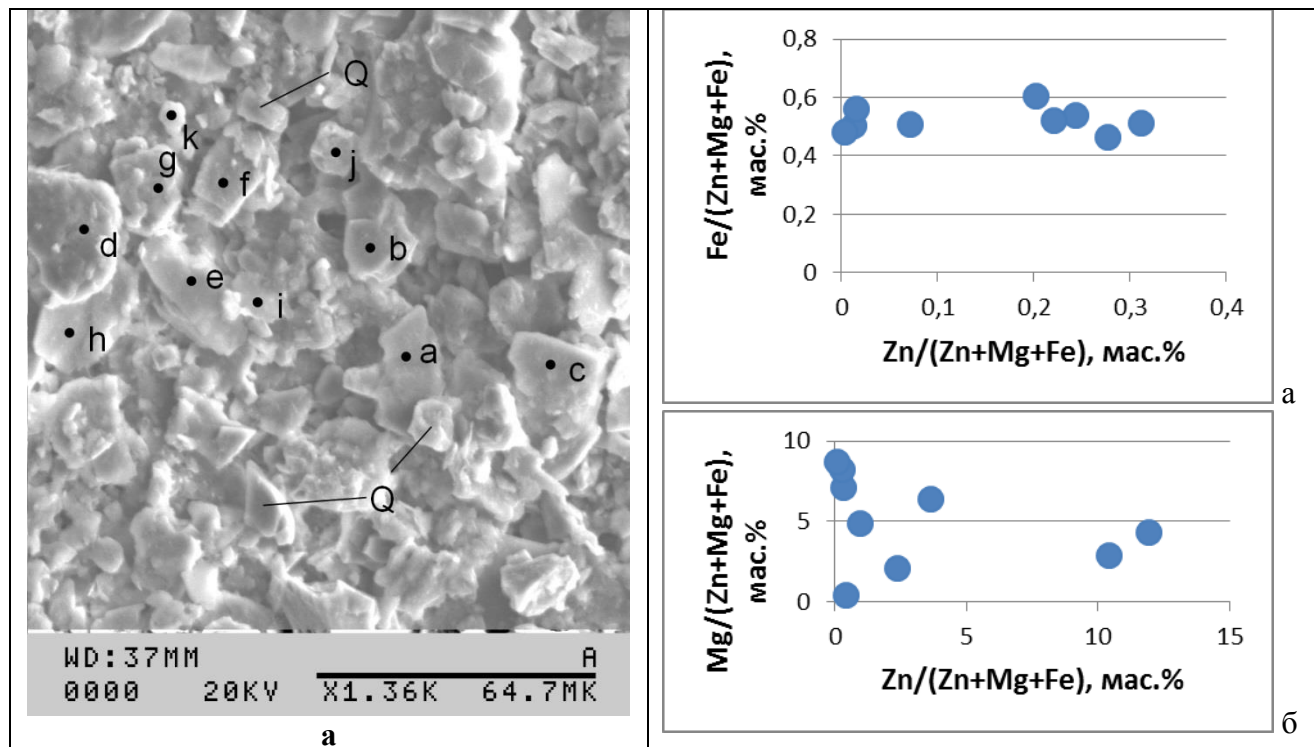


Рис. 3.24. Морфология поверхности образца и точки анализов табл. 3.8 апотуффитовых «несульфидных» руд (обр. Ам80/316.6-316.8) (а) и диаграммы Fe(Fe+Mg+Zn) – Zn(Fe+Mg+Zn) (б), Mg(Fe+Mg+Zn) – Zn(Fe+Mg+Zn) (в).

Таблица 3.8

Состав частиц апотуффитовых «несульфидных» цинковых руд
Амурского месторождения (обр. Ам100/230-232) (мас. %)

№	Точка	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	ZnO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Сумма
1	a	31.69	1	15.91	11.15	20.07	11.94	0.43	0.53	3.37	0	96.1
2	b	30.99	0.87	16.64	9.31	23.01	10.43	0.91	0.25	1.73	0	94.13
3	c	35.95	0.18	24.7	12.04	15.98	0.43	0.24	0.15	0	0	89.67
4	d	42.8	1.14	27.3	3.47	10.9	3.64	1.05	5.36	0	0	95.64
5	e	51.07	0.71	34.42	1.9	2.28	0.32	0.42	6.65	0	0	97.76
6	f	40.77	1.24	22.82	11.6	11.99	0.3	0.54	7.71	0	0	96.96
7	g	38.29	1.49	19.51	13.67	12.76	0.08	0.2	8.48	0	0	94.49
8	h	50.63	0.62	35.74	1.11	2.21	0.94	0.61	4.25	0	0	96.1
9	i	59.24	4.35	19.52	1.35	3.89	2.37	1.52	0.59	0	0	92.83
10	j	0	0	0	0	21.6	0	0	0	0	38.88	60.48
11	k	50.43	0	38.61	0.54	0.55	0	0	0	0	0	90.14

Примечание. Анализ проведен в Институте Минералогии УрО РАН, г. Миасс на СЭМ РЭММА-202М, аналитик Котляров В.А. Расположение точек анализов приведены на рис. 3.24. (обр. Ам100/230-232).

Уменьшение параметра b_0 при возрастании степени смектитизации хлорита, которое наблюдается как в линейной зоне окисления, так и в коре выветривания, свидетельствует о генетическом родстве этих процессов. При разведке Амурского месторождения была выдвинута гипотеза о гидротермальном происхождении цинксодержащих глин в зоне разлома, отделяющего рудовмещающую терригенную толщу от перекрывающей вулканогенной. Однако, известно, что цинксодержащие хлориты гидротермального происхождения, описанные, на некоторых колчеданных месторождениях Урала В.Л. Русиновым [1989], являются триоктаэдрическими, существенно железистыми. Нет указаний на присутствие смектитовой компоненты.

3.5.2. Слоистые силикаты в коре выветривания Амурского месторождения

Слоистые силикаты в площадной коре выветривания были детально изучены на Амурском месторождении. В составе вулканогенных пород, по данным рентгеноструктурного анализа, преобладают хлорит, альбит, кварц, в меньшем количестве присутствуют мусковит, редко биотит, кварц и кальцит. Количественные соотношения между минералами варьируют из-за вариаций состава исходных пород.

По данным рентгенофазового анализа основными минералами в площадной коре выветривания являются гидратированный (смектитизированный) хлорит, смектит, слюда, остаточные кварц и полевошпат, в некоторых скважинах были диагностированы тальковые коры выветривания (Ам 82/143.4). Во многих пробах постоянно присутствует рентгеноаморфное вещество, образующее на дифрактограммах гало в области $17-26^\circ$ с максимумом в области $21-21.5^\circ 2\theta$.

В площадной коре выветривания наблюдается минералогическая зональность. В верхней части хлориты в значительной степени замещаются неупорядоченными хлорит-смектитами. На дифрактограммах, снятых с воздушно-сухого образца, отобранного на глубине 8.8 м от поверхности, присутствуют отражения 15.2 и 7.05 \AA , соответствующие неупорядоченному смектиту (рис. 3.25а). Насыщение глицерином приводит к разделению этого отражения на два с максимумами 14.24 и 18.54 \AA , соответствующими хлориту и смектиту соответственно. После прокаливании на дифрактограмме остаются только отражения частично смектитизированного хлорита (13.9 \AA) и слюдистого минерала, сформированного в результате удаления воды из смектитовых слоев. Некоторое уменьшение толщины хлоритового пакета обусловлено присутствием неупорядоченной примеси слюдяных, образовавшихся в результате дегидратации смектитовых, пакетов.

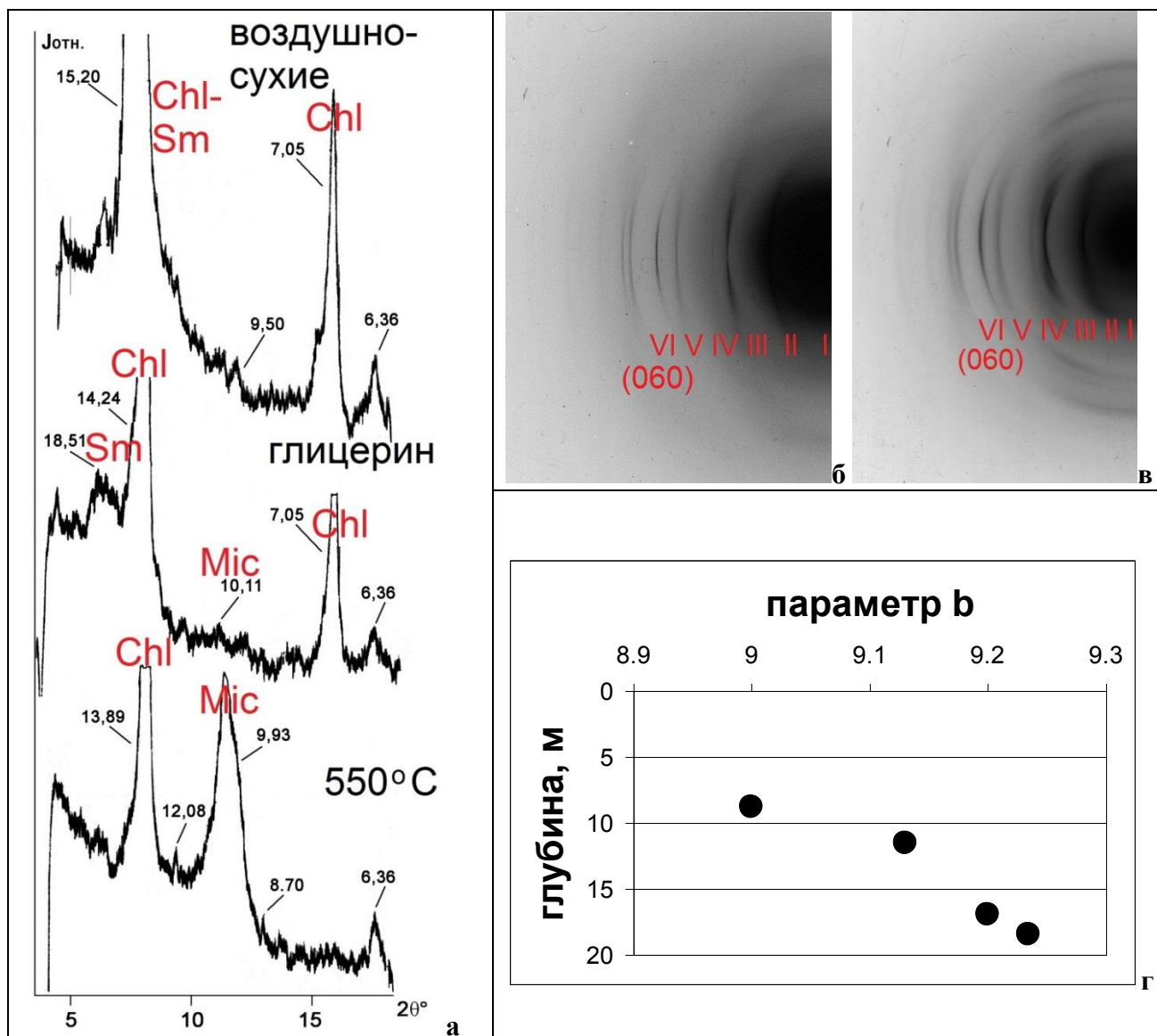


Рис. 3.25. Глинистые породы площадной коры выветривания Амурского месторождения: а – фрагменты дифрактограмм, отражение $\sim 6.4 \text{ \AA}$ соответствует полевому шпату (обр. Am82/8.8); б, в – электронограммы косых текстур, б – обр. Am82/8.8, в – обр. Am82/16.8; г – изменение параметра b_0 с глубиной отбора проб.

На электронограмме, полученной с этого же образца, отсутствуют индивидуальные рефлексы второго эллипса и значительно смазаны рефлексы третьего эллипса, что говорит о значительной слоевой разупорядоченности (рис. 3.25б). Параметр b_0 , определяемый по положению рефлекса (060) на шестом эллипсе, не разрешается на две составляющие (хлорит и слюда), составляет 9.03 \AA и соответствует диоктаэдрической структуре.

В площадной коре выветривания смектиты диагностируются только до глубин 11-12 м. Глубже исчезают признаки, указывающие на присутствие смектитовых пакетов – несимметричность первых базальных отражений хлорита и слюды, изменение формы этих отражений и их сдвиг в малоугловую область при насыщении глицерином (рис. 3.26). С глубиной на электронограммах увеличивается степень разрешенности рефлексов второго и

третьего эллипса и увеличивается величина параметра b_0 , который достигает значений 9.15-9.23Å, соответствующих триоктаэдрической структуре хлорита (см. рис. 3.25в, г).

Следует отметить, что в верхней части в скважины Ам82 вскрываются вулканогенно-осадочные породы (туффиты), в состав которых входят как хлорит, так и слюда. А в нижней части – хлоритизированные габброиды, в составе которых слюда отсутствует. Так, проба Ам82/16.6-17.2 представлена смесью хорошо окристаллизованного хлорита и слюды с примесью полевого шпата и кварца (см. рис. 3.26). А проба Ам82/99,2 содержит только хлорит. На глубине 91.8 м в этой скважине документируется зона разлома, в которой опять появляется смектитовая составляющая (см. рис. 3.26).

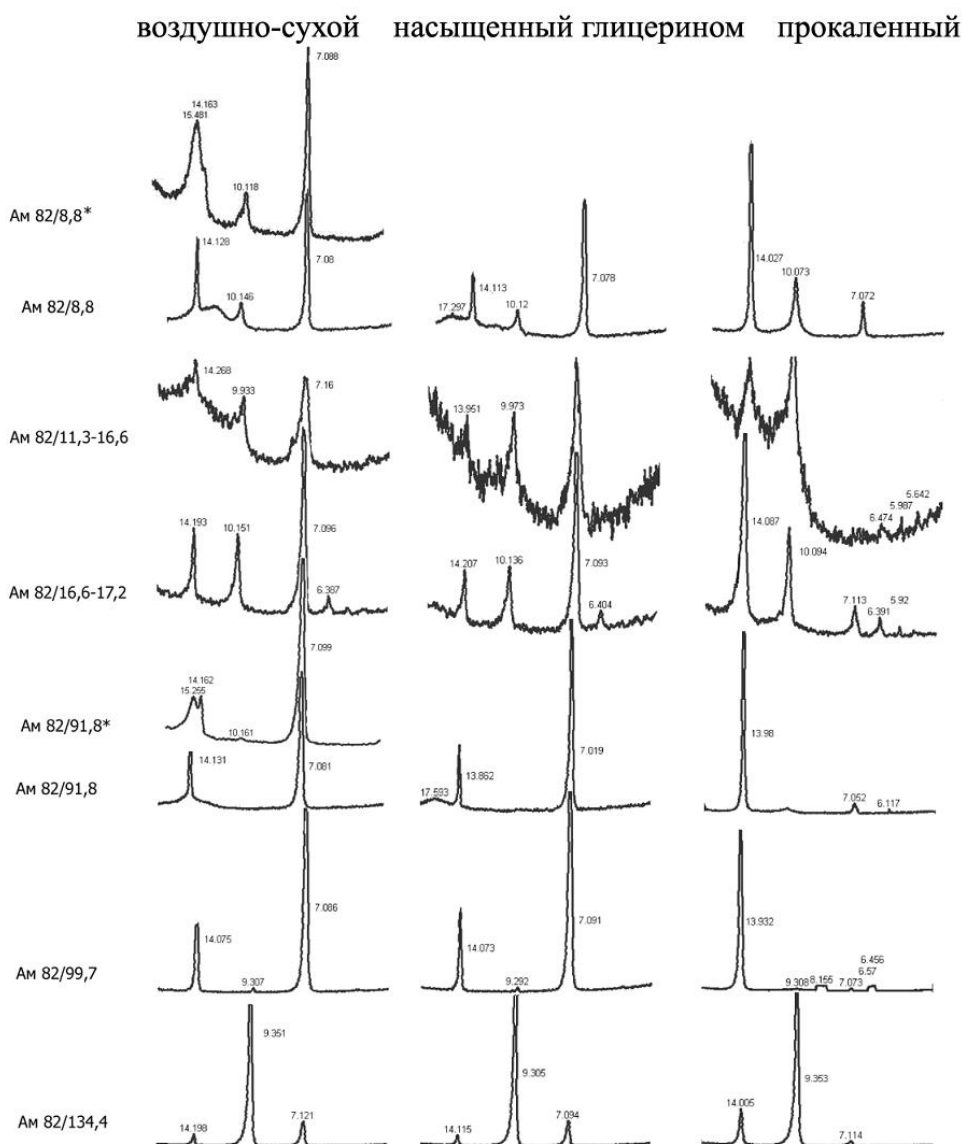


Рис. 3.26. Фрагменты дифрактограмм пород скважины Ам82, отражающие глубину распространения площадной коры выветривания. Обр. Ам82/8.8* - отмученная фракция пробы, детально рассмотрена на рис. 3.25. Анализ проведен в Институте Минералогии УрО РАН, г. Миасс на дифрактометре ДРОН-2. Аналитик П.В. Хворов.

Химический состав отдельных частиц слоистых силикатов в пробе коры выветривания по вулканическим породам (Ам82/11.6), определенный в локальных точках, демонстрирует типичную для хлоритов прямую зависимость между содержаниями двухвалентных магния и железа и слабую зависимость между содержаниями глинозема и двухвалентных катионов (рис. 3.27, табл. 3.9). На уровне чувствительности метода цинк в частицах слоистых силикатов площадной коры выветривания отсутствует.

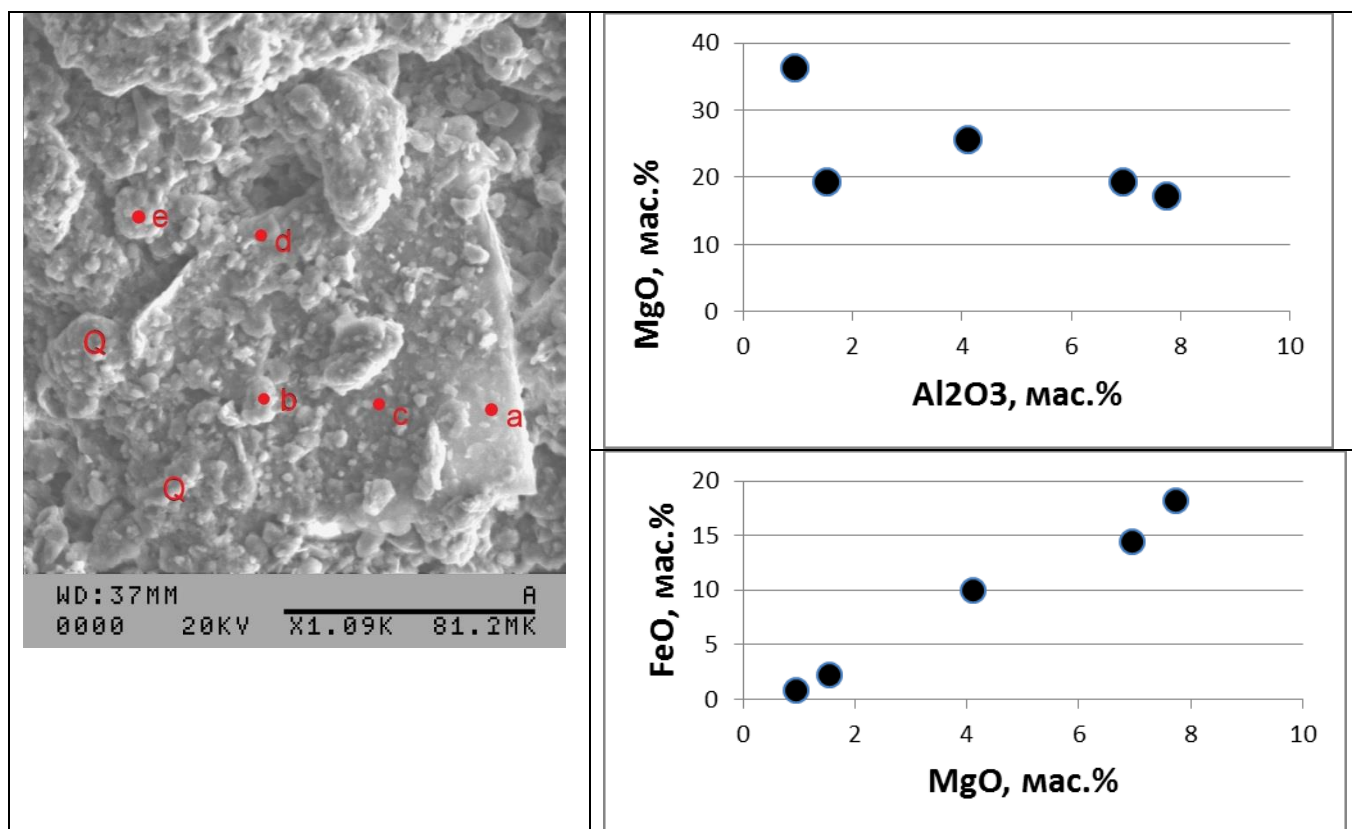


Рис. 3.27. Морфология частиц слоистых силикатов в коре выветривания и соотношение содержаний основных оксидов в смектитизированном хлорите. Образец № Ам82/11,6.

Таблица 3.9

Состав частиц слоистых силикатов в коре выветривания по вулканитам, обр. Ам82/11.6 (мас. %)

№ п.п.	спектр	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO*	сумма
1	17597a	6.95	19.42	45.6	6.24	1.92	2.07	14.39	96.58
2	17597b	0.94	36.28	50.93	0.46	0.94	0	0.87	90.42
3	17597c	7.74	17.28	39.8	7.22	3.12	2.41	18.23	95.79
4	17597d	4.11	25.65	46.22	7.67	1.19	1.56	9.92	96.33
5	17597e	1.53	19.41	59.14	11.49	1.45	0.26	2.28	95.56

Примечание. СЭМ РЭММА 202-М с ЭДА. Аналитик В.А. Котляров.

3.5.3. Слоистые силикаты в донных отложениях, подвергнутых техногенному воздействию

Слоистые силикаты в глинистых донных отложениях временных и постоянных водотоков детально были изучены на Верхне-Аршинском месторождении (см. главу 2, раздел 2.1). Пробы были отобраны со дна и берегов ручьев, стекающих с рудного склада, подотвальных луж и из карьерного озера – непосредственно со дна и на глубине 20 см от поверхности дна (см. рис. 2.6, 2.11). Для сравнения были изучены фоновые элювиально-делювиальные отложения в районе месторождения.

Минеральный состав слоистых силикатов элювиально-делювиальных отложений сложный и однозначно не диагностируется. Тем не менее, сопоставление дифрактограмм, полученных с воздушно-сухого, насыщенного глицерином и прокаленного при 550°C образцов (рис. 3.28, обр. 6003-18), показывает присутствие каолинита и гидратированных слюд и хлоритов, представленных неупорядоченными смешанослойными образованиями рядов иллит-сметтит и хлорит-сметтит. Диагностические отражения (Å , соответственно воздушно-сухой, насыщенный глицерином и прокаленный образцы): каолинит (7.14, 7.10, отсутствует), иллит (9.95, 9.95, 10.1), смешанослойный минерал иллит-сметтит (12.1, 12.0, отсутствует), смектитизированный хлорит (7.3+14.24, 7.5+14.24, 13.9) (рис. 3.28а).

Элювиально-делювиальные отложения, отобранные на берегах подотвальных ручьев и испытавшие воздействие отвальных вод, состоят из неупорядоченного смектита, иллита и каолинита (рис. 3.28б, г, образцы 6003-1/1 и 6003-8/1). На дифрактограммах воздушно-сухих проб присутствует широкое отражение сложной формы с центром тяжести около 15 Å и полушириной более 2° , отражения иллита ($\sim 10\text{Å}$) и каолинита (7.14 Å). Насыщение глицерином приводит к увеличению фона в малоугловой области, соответствующего неравномерному насыщению смектита. Прокаливание приводит к исчезновению отражений каолинита и смектита, при этом наблюдается слабое отражение с центром тяжести примерно 14 Å . Наблюдаемые изменения малоугловой области дифрактограммы при различных обработках могут свидетельствовать о том, что хотя бы часть смектитов образовалась в результате трансформации хлорита. По сравнению с фоновыми элювиально-делювиальными отложениями, в этих пробах увеличено количество смектитовой составляющей. Следы хлорита сохраняются только на удалении от рудного отвала в пробе 6003-8/1.

Донные осадки ручьев, которые стекают из-под рудного склада, по данным рентгеноструктурного анализа состоят из каолинита и неупорядоченного иллит-сметтита, гидроксидов железа и незначительного количества примесного кварца (рис. 3.28в, д, обр. 6003-

1, 6003-8). Примечательно, что в донных осадках весь хлорит трансформирован в смектит – на дифрактограммах прокаленных образцов отсутствует отражение 13.9 Å.

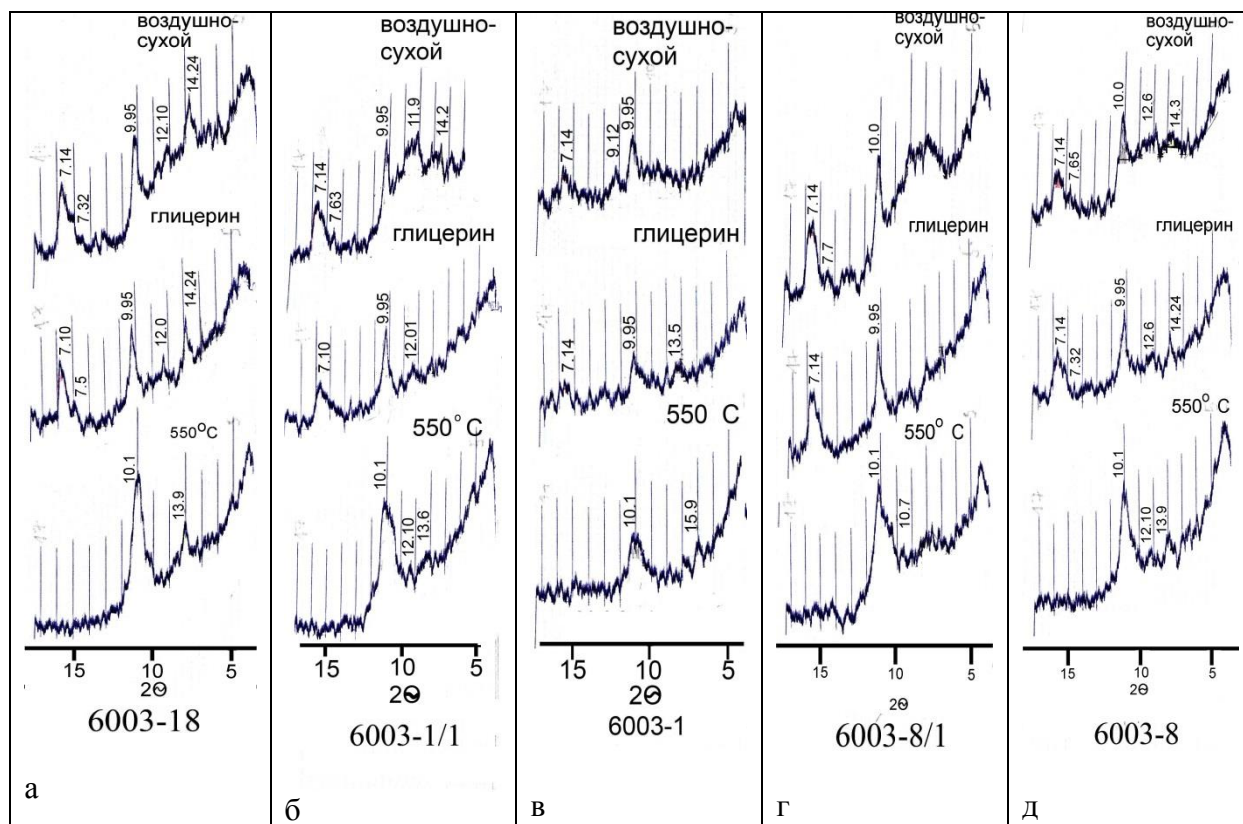


Рис. 3.28. Фрагменты дифрактограмм глинистых пород: а–г – элювиально-делювиальные отложения, а – фоновые, б, г – с берегов отвальных ручьев; в, д – со дна ручьев. Образцы 6003-1 и 1/1 отобраны вблизи источника эмиссии цветных металлов, образцы 6003-8, 8/1 – на удалении, вблизи подотвальной лужи. Пояснения в тексте.

В донных осадках с поверхности подотвальной лужи преобладает гидроксид железа, слоистые силикаты присутствуют в виде незначительной примеси и не поддаются диагностике. Верхняя часть донных отложений крупных подотвальных луж состоит из гидроксидов железа, неупорядоченных смешанослойных минералов слюда-смектит и хлорит-смектит, каолинита, и незначительной примеси кварца и полевых шпатов, присутствует гипс. Значительное повышение фона говорит о большом содержании рентгеноаморфного вещества.

Отложения дна карьерного озера макроскопически зональны. Непосредственно на дне они представлены глинистой породой бурого цвета, состоящей из хлопьевидных частиц смектитизированных слюд и/или хлоритов, иногда покрытых пленками гидроксидов железа. На дифрактограмме на фоне гидроксида железа присутствуют слабые отражения в районе 11.5 Å и полушириной около 3°, соответствующие неупорядоченному минералу слюда-смектит, а также отражения, соответствующие мусковиту 2M₁, неупорядоченному каолиниту и реликтовым

доломиту и кварцу. На глубине 20 см порода приобретает черный цвет. При отборе проба издавала резкий запах сероводорода. Состав слоистых силикатов в ней примерно такой же.

Таким образом, техногенная трансформация слоистых силикатов проявлена в образовании смешанослойных минералов хлорит-сметит и иллит-сметит под действием кислых вод, формирующихся при окислении руд на рудном отвале. Наиболее изменены слоистые силикаты, залегающие непосредственно вблизи источника кислых вод и входящие в состав донных осадков вытекающих с рудного отвала ручьев. По мере удаления от источника эмиссии и нейтрализации вод среди новообразованных минералов начинает преобладать гидроксид железа, а состав слоистых силикатов приближается к наблюдаемому в элювиально-делювиальных отложениях.

Химический состав частичек слоистых силикатов в пробах, характеризующих различные участки техногенной системы, был оценен при помощи локального микроанализа. В результате такой оценки были установлены широкие вариации состава частичек (рис. 3.29–3.32, табл. 3.10–3.13).

Состав частичек глин из берегов подотвальных ручьев редко отвечает какому-либо слоистому силикату и, вероятно, отражает присутствие пленочных выделений других минеральных веществ. Судя по присутствию, иногда значительному, серы, а также прямой корреляции содержания серы, магния и цинка в химическом составе частиц (обр. 6003-8/1, рис. 3.29, табл. 3.10), можно сказать, что в условиях периодического увлажнения и возможности капиллярного подъема кислых техногенных растворов, элювиально-делювиальные отложения берегов подотвальных ручьев обогащаются цинком в результате осаждения водорастворимых сульфатов. Здесь же были выявлены изометричные идиоморфные и гипидиоморфные кристаллы ярозита (?), содержащие до 6.3 мас. % ZnO (точка i на рис. 3.29б).

В донных отложениях ручья (обр. 6003-8) некоторые глинистые частицы покрыты минеральной пленкой, состоящей из сульфатов цинка, магния и свинца. Так же, как и в составе частиц из глин с берегов ручьев, содержания цинка в составе частиц донных отложений положительно коррелируют с содержаниями серы, но связь с магнием не столь очевидна. Примечательны довольно высокие концентрации свинца (точка l, рис. 3.30б), но однозначной связи между содержаниями ZnO и PbO₂ нет (содержания в точках l и h, рис. 3.30б, в отличаются более чем в 15 раз).

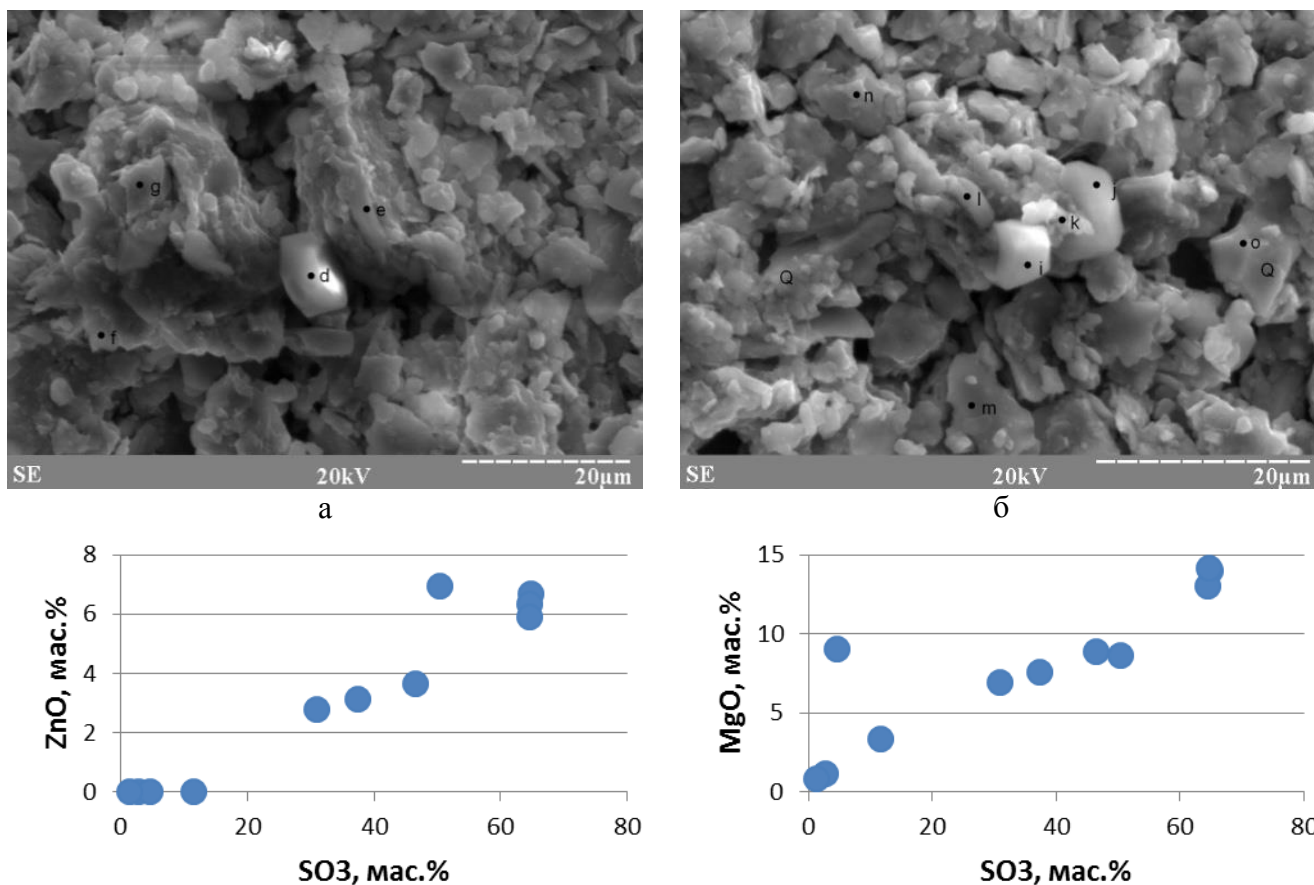


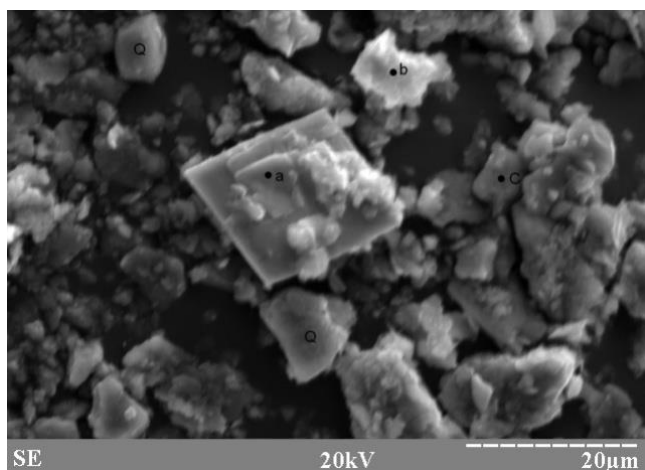
Рис. 3.29. Изображение во вторичных электронах (а, б) и соотношение содержаний ZnO и MgO в делювиально-элювиальных отложениях берега подотвального ручья (обр. 6003-8/1). Состав частиц в точках см. табл. 3.10. Q – кварц.

Таблица 3.10

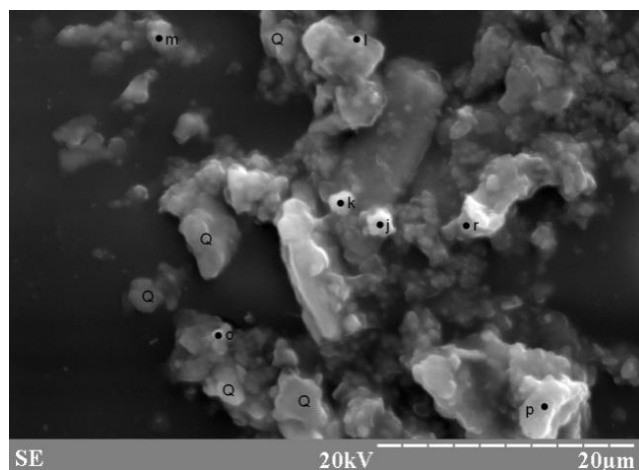
Состав минералов глин делювиально-элювиальных отложений
берегов подотвального ручья, обр. 6003-8/1 (мас. %).

№	точка	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	FeO	ZnO	сумма
1	d	13.96	2.61	8.95	64.86	0.74	0.00	0.92	1.30	6.67	100.00
2	e	7.60	10.14	27.71	37.47	1.99	0.46	0.14	11.36	3.14	100.00
3	f	8.67	5.62	17.28	50.43	1.72	0.26	1.33	7.73	6.95	100.00
4	g	3.36	18.77	47.41	11.58	1.95	0.29	0.00	16.62	0.00	100.00
5	i	13.05	2.68	11.06	64.57	0.60	0.13	0.54	1.06	6.32	100.00
6	j	14.12	3.17	9.60	64.65	0.74	0.00	0.63	1.20	5.89	100.00
7	k	8.90	8.01	24.04	46.48	1.83	0.61	0.37	6.12	3.64	100.00
8	l	6.90	13.96	31.82	31.00	1.91	0.45	0.26	10.90	2.80	100.00
9	m	1.15	20.61	62.69	2.77	4.58	0.31	0.00	7.89	0.00	100.00
10	n	9.03	17.70	52.71	4.66	1.55	0.21	0.54	13.61	0.00	100.00
11	o	0.82	1.07	96.23	1.37	0.04	0.00	0.00	0.47	0.00	100.00

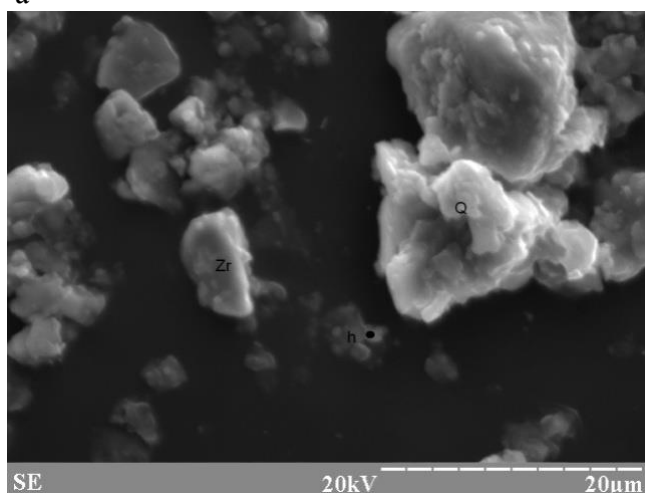
Примечание. Анализ проведен в Институте Минералогии УрО РАН, г. Миасс на СЭМ РЭММА-202М, аналитик В.А. Котлярков. Точки анализов приведены на рис. 3.29.



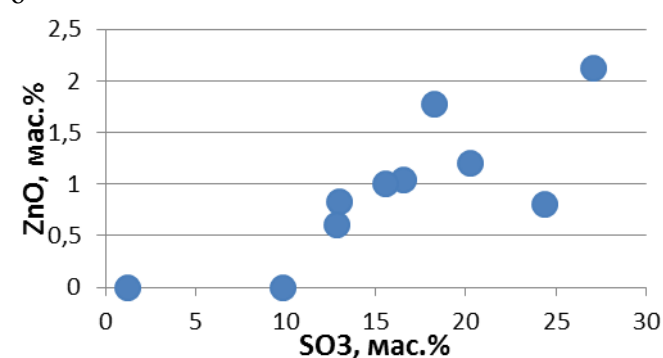
а



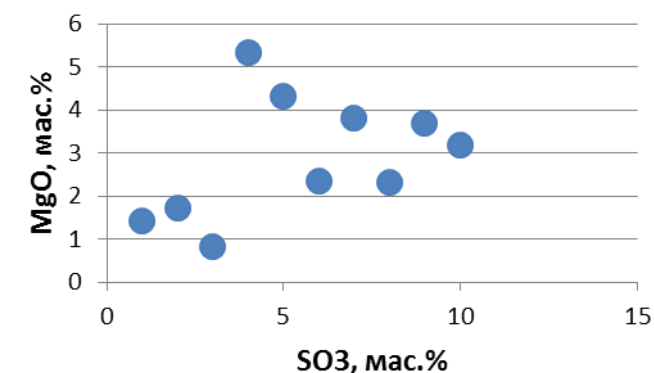
б



в



г



д

Рис. 3.30. Изображение во вторичных электронах техногенных отложений дна подотвального ручья (обр. 6003-8)

а, б, в – различные участки одного препарата. На рис. а – точке (а) соответствует барит, Zr – циркон, Q – кварц. г, д – диаграммы ZnO-SO₃ и MgO-SO₃ Результаты анализов в точках приведены в табл. 3.11.

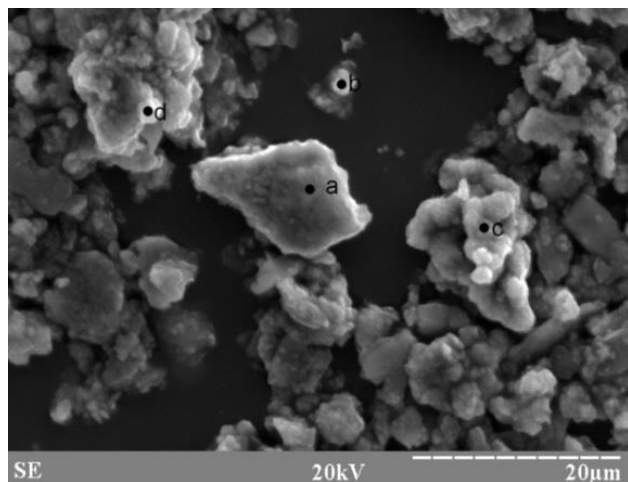
Таблица. 3.11

Состав частиц донных отложений подотвального ручья (мас. %)

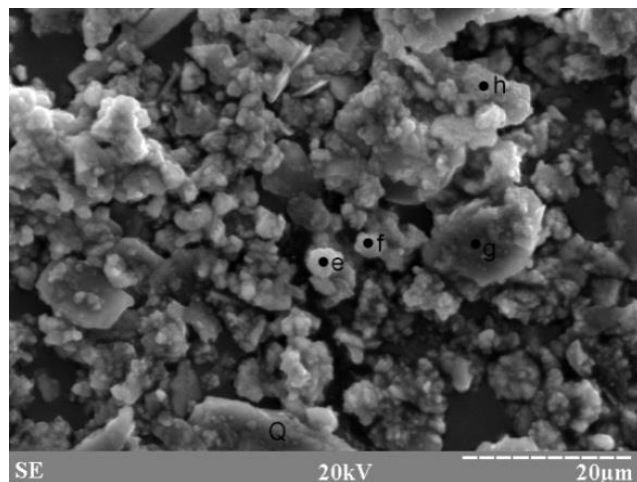
№	точка	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	ZnO	PbO ₂	Na ₂ O	сумма
1	b	1.42	9.08	52.46	9.85	1.79	0.00	0.25	11.61	0.00	0.00	0.86	87.32
2	с	1.71	25.53	58.82	1.23	5.38	0.00	0.15	1.64	0.00	0.00	1.98	96.44
3	h	0.84	5.91	12.26	24.36	2.42	0.09	0.17	27.98	0.81	11.33	0.00	86.18
4	j	5.34	8.83	28.92	12.96	2.46	0.06	0.43	19.09	0.83	0.03	0.00	78.96
5	k	4.31	3.99	34.91	12.84	1.56	0.06	0.05	18.72	0.60	2.06	0.00	79.11
6	l	2.34	8.21	13.19	27.08	3.69	0.00	0.31	16.95	2.13	3.39	5.14	82.42
7	m	3.82	13.60	28.32	18.26	3.41	0.00	0.23	6.93	1.77	0.00	7.37	83.70
8	o	2.31	13.28	28.35	16.53	3.63	0.02	0.09	14.96	1.04	0.95	1.16	82.32
9	p	3.68	14.36	30.09	20.27	3.79	0.00	0.28	14.99	1.20	0.00	2.91	91.58
10	r	3.19	14.94	29.23	15.57	3.88	0.00	0.20	14.56	1.00	0.00	2.45	85.02

Примечание. Анализ проведен в Институте Минералогии УрО РАН, г. Миасс на СЭМ РЭММА-202М, аналитик В.А. Котляров. Расположение точек анализов приведены на рис. 3.30 (обр. 6003-8).

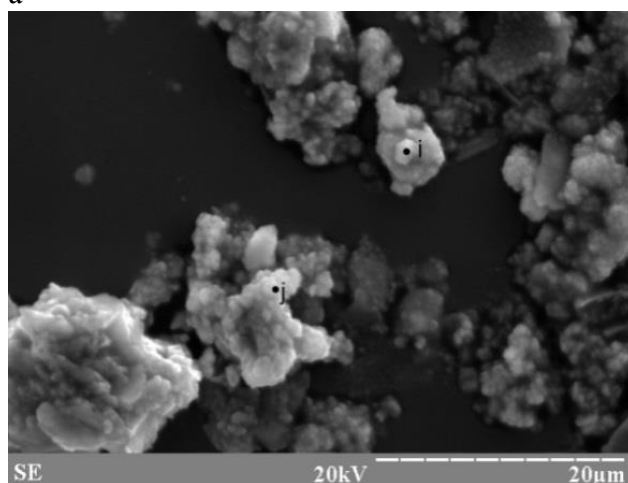
В отложениях дна подотвальных луж химический состав частичек слоистых силикатов варьирует, а содержания в них цинка и серы ничтожно малы (рис. 3.31, обр. 6007-1 табл. 3.12). В то же время, содержания цинка в частицах, где преобладают гидроксиды железа, при неравномерном распределении достигают 3.79 мас. % (точка а, рис. 3.31а). Цинк выявлен также в зерне, предположительно определенном как минерал группы ярозита (точка i, рис. 3.31в).



а



б



в

Рис. 3.31. Изображение во вторичных электронах образца глин донных отложений пересыхающей мочажины (обр. 6007-1). Состав слоистых силикатов в точках g и h приведен в табл. 3.12. В точках а, b, с, d, e, f, j на спектрах преобладает железо. Q – кварц.

Таблица 3.12

Состав минералов в донных отложениях мочажины (мас. %)

№	точка	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	FeO	ZnO	PbO ₂	MgO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	сумма
1	а	3.34	5.80	4.17	81.45	3.79	1.45	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
2	б	2.10	3.66	10.68	81.93	0.00	0.00	1.03	0.60	0.00	0.00	100.00
3	с	1.25	2.93	9.96	85.05	0.00	0.00	0.43	0.39	0.00	0.00	100.00
4	д	13.85	20.09	9.46	54.91	0.00	0.00	0.77	0.93	0.00	0.00	100.00
5	е	2.04	3.66	10.57	83.21	0.00	0.00	0.00	0.51	0.00	0.00	100.00
6	ф	2.61	6.45	9.26	80.12	0.43	0.00	0.00	1.12	0.00	0.00	100.00
7	г	19.02	54.07	0.00	5.56	0.00	0.00	4.61	15.80	0.93	0.00	100.00
8	h	13.36	58.14	4.68	19.48	0.07	0.00	2.07	2.20	0.00	0.00	100.00
9	i	11.80	2.49	14.26	31.25	0.89	31.24	0.86	0.95	0.82	5.45	100.00
10	j	6.17	10.18	9.46	71.96	0.90	0.00	0.36	0.96	0.00	0.00	100.00

Примечание. Анализ проведен в Институте Минералогии УрО РАН, г. Миасс на СЭМ РЭММА-202М, аналитик В.А. Котлярков. Расположение точек анализов приведены на рис. (обр. 6007-1)

В зональных отложениях дна карьера состав частичек глин сильно варьирует (рис. 3.32, обр. 6007-28, 6007-28/1 табл. 3.13). При этом в верхней части осадка содержания цинка ничтожны, а на глубине 20 см локально достигают 7.03 мас. % ZnO. Вариации содержаний магния, калия и глинозема могут быть связаны как с процессами смектитизации, так и с исходной гетерогенностью слоистых силикатов, а железа и цинка – с пленками новообразований. Особо нужно отметить повышенные содержания цинка, коррелирующие с повышенными концентрациями серы в частицах из «черных» осадков. Возможно, это связано с формированием на глинах пленок сульфида цинка – на это указывает запах сероводорода и черная окраска осадка.

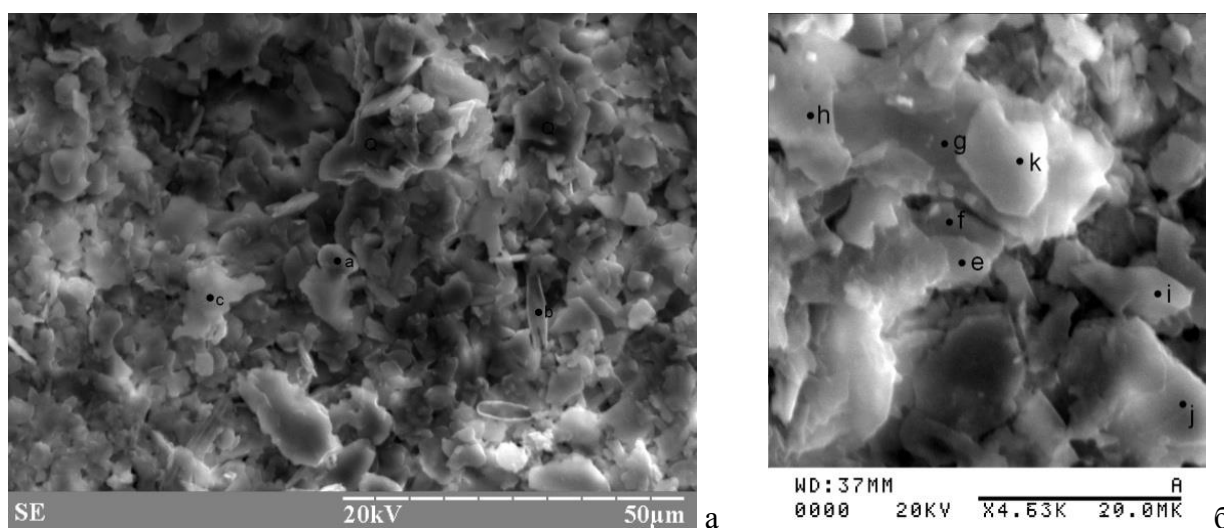


Рис. 3.32. Изображение во вторичных электронах образца донных отложений карьера: а – бурых с поверхности дна (обр. 6007-28), б – черных с глубины 20 см (обр. 6007-28/1).

Таблица 3.13

Состав частиц в донных отложениях карьера: бурых с поверхности (1-3, обр. 6007-28), черных с глубины 20 см (4-10, обр. 6007-28/1) (мас. %)

№ пп	точка	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃ *	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	ZnO	сумма
1	a	0.03	2.13	4.31	0.46	0.32		0.00	70.27	0.12	77.63
2	b	2.80	19.86	52.02	0.00	7.87		2.24	8.11	0.12	93.02
3	c	5.03	23.12	51.68	0.94	8.30		0.24	2.27	0.00	91.57
4	f*	1.60	17.39	33.80	11.19	10.28	0.73	0.76	7.28	14.15	97.17
5	e	2.33	23.59	41.91	5.25	10.57	1.00	0.90	5.25	3.03	93.84
6	g	2.63	27.97	43.16	8.21	8.10	1.21	0.64	2.01	4.29	98.21
7	h	3.47	23.05	42.22	8.42	8.74	0.82	0.56	5.07	7.03	99.37
8	i	3.59	24.58	49.82	1.70	10.03	0.55	0.65	4.23	0.24	95.38
9	j	0.60	37.66	47.08	3.33	1.14	1.52	0.14	0.41	0.00	91.89
10	k	3.22	25.41	47.83	4.98	9.54	2.37	0.38	3.74	0.00	97.46

Примечание. Анализ выполнен в Институте Минералогии УрО РАН, г. Миасс на СЭМ РЭММА-202М, аналитик В.А. Котляров. Расположение точек на рис. 3.32.

* - для SO₃ возможно наличие сульфидной формы, для FeO – возможно нахождение сульфидной формы или в состоянии Fe³⁺ (обр. 6007-28/1).

Таким образом, в техногенной зоне окисления Верхне-Аршинского месторождения воздействие кислых вод, формирующихся на рудном отвале, на слоистые силикаты элювиально-делювиальных отложений проявлено в смектитизации хлорита и слюды. Вблизи источника эмиссии хлориты разлагаются полностью, на большем удалении остаются следы структур хлорита. Среди новообразований в донных отложениях подотвальных ручьев преобладают частички слоистых силикатов, а в отложениях подотвальных луж и карьерных озер – гидроксиды железа. Цинк связывается с пленочными сульфатами, формирующимися при высыхании образцов. Эта ситуация отличается от линейной зоны окисления Амурского месторождения, где трансформация слоистых силикатов происходит по сходному сценарию, но при этом цинк входит в слоистые силикаты, образуя «упорную» в технологическом плане форму.

**Глава 4. ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ МИНЕРАЛОГИИ ЦИНКА В ВЕРТИКАЛЬНОМ
ПРОФИЛЕ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ЗОН ОКИСЛЕНИЯ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНОГО УРАЛА**

Собственные минералы цинка и минералы, содержащие цинк в качестве изоморфной или сорбированной примеси, выявлены в различных минеральных ассоциациях зоны окисления сульфидных месторождений Южного Урала (табл. 4.1) – бурых железняках, сыпучках выщелачивания, измененных вмещающих породах и техногенных образованиях. Несмотря на различия в составе руд и рудовмещающих комплексов, минеральные ассоциации сходны, что определяется сходством физико-химических процессов, обуславливающих окисление сульфидных руд.

Таблица 4.1

Минералы цинка в зоне окисления изученных месторождений

Минерал	Подзона							Стратиформные цинка	Колчеданные
	1	2	3	4	5	6	7		
самородный цинк, цинкистая медь	+		+					Амурское, Верхне-Аршинское	Гайское
сфалерит	+			+		+	+	Амурское, Верхне-Аршинское	Западно-Озерное, Джусинское, Юбилейное
цинкит	+		+					Амурское	Гайское
каламин (?)	+								Яман-Касинское
слоистые силикаты (хлорит-сметит)						+		Амурское	
смитсонит	+								Александринское
монгеймит						+			Блявинское
минералы семейства алунита	+	+				+	+	Амурское, Верхне-Аршинское	Александринское, Блявинское, Гайское
водорастворимые сульфаты					+		+	Верхне-Аршинское	Блявинское, Яман-Касинское

Подзоны: 1 – бурые железняки, 2 – ярозитовые сыпучки, 3 – кварц-баритовые сыпучки, 4 – сульфидные сыпучки, 5 - зона сульфатно-сульфидной цементации, 6 – измененные вмещающие породы, 7 – техногенные изменения. + - минерал присутствует, пустые клетки – не описан.

4.1. Минеральные ассоциации цинка в бурых железняках

«Железная шляпа» на исследованных месторождениях распространяется от поверхности на глубину 20 - 30 м. В отдельных случаях бурые железняки и охры могут встречаться на глубине 70 и даже 100 м [Шумихин и др., 1958ф; Ротарь и др., 1976ф]. Отмечено, что значительная часть бурых железняков содержала Zn на уровне фона или на уровне кларковых концентраций, лишь небольшая доля содержала повышенные концентрации Zn [Шумихин и др., 1956ф; Герман-Русакова, 1962; Штейнберг и др., 1976ф]. Минералы цинка в этой части зоны окисления редки и обнаружены лишь благодаря развитию методов СЭМ (табл. 4.2)

Таблица 4.2

Гипергенное минеральное разнообразие «железной шляпы»

минерал	месторождение			
	Верхне-Аршинское	Амурское	Блявинское	Яман-Касинское
золото	+	+	+	+
цинк	+			
медь		+	+	+
галенит		+		
сфалерит		+	+	
акантит	+			
тиманнит		+		
клаусталлит		+		
минералы семейства алунита	+	+	+	+
цинкит		+		
пироморфит		+		
барит		+	+	+
йодаргирит	+	+	+	+
йод-бром-хлораргирит		+		

Примечание. + - минерал выявлен в железной шляпе.

В целом минеральный состав железных шляп зон окисления стратиформных цинковых, залегающих в терригенных толщах, и колчеданных месторождений, локализованных в вулканогенно-осадочных породах сходен. Главными гипергенными минералами в них являются гидроксиды железа, все остальные минералы встречаются в виде единичных субмикронных выделений. Сходство набора аксессуарных гипергенных минералов связано со сходными условиями формирования. Окислительные с близкими к нейтральным рН условия определяют преобладание гидроксидов железа, а также образование минералов – солей кислородных кислот. Находки таких минералов, как самородная медь, цинк, сульфиды и селениды указывают на наличие локальных участков с восстановительными условиями среды, которые могут быть

связаны с деятельностью микроорганизмов. Формирование минералов групп алунита и пироморфита указывает на более низкие локальные значения рН.

Аналогом природной «железной шляпы» можно считать гидроксидно-железистые отложения техногенных водоемов с умеренно-кислой – субнейтральной реакцией среды. В отличие от природной ассоциации, техногенные гидроксиды железа очень плохо окристаллизованы, содержат значительное количество примесных цветных металлов и серы.

4.2. Минеральные ассоциации цинка подзоны выщелачивания и вторичного сульфидного обогащения

Подзоны выщелачивания и вторичного сульфидного обогащения располагаются ниже железной шляпы (20-30м от поверхности), но выше первичных руд, представляя собой нижнюю часть зоны окисления. Мощность этих подзон варьирует от нескольких метров до нескольких десятков метров. Данные подзоны хорошо разделяются на медно-колчеданных месторождениях. А на свинцово-цинковых и цинковых сульфидных месторождениях, залегающих в терригенных породах, подзона выщелачивания развита незначительно, а границы между «железной шляпой» и подзоной выщелачивания слабо различима, в связи с чем образования из нижней части зоны окисления для этих месторождений будут рассматриваться совместно.

Руды нижней части зоны окисления на стратиформных месторождениях могут быть представлены либо плотными бурожелезняковыми образованиями с реликтами сульфидов, либо рыхлым агрегатом, в которых смешаны реликтовые гипогенные и новообразованные гипергенные минералы. Считается, что плотные бурые железняки с реликтами сульфидных минералов образуются при субнейтральном окислении, а рыхлые руды при кислотном [Эммонс, 1935].

На Верхне-Аршинском месторождении плотные бурые железняки с реликтами сульфидов широко распространены и выделяются в полуокисленные руды. По аналогии с первичным рудам их относят к серноколчеданному и полиметаллическому типам. На других рудопроявлениях Аршинской группы ниже бурых железняков были описаны сульфидные сыпучки [Шумихин и др., 1956ф]. На Амурском месторождении под бурыми железняками развиты маломощные участки кварцево-глинистых и доломитовых сыпучек, а кварц-сульфидные рыхлые образования преимущественно пиритового состава даже были выделены в особый промышленно-технологический тип «рыхлых сульфидных руд», обогащение которых требовало условий, отличных от первичных («скальных») сульфидных руд [Баль и др., 2008ф]. В целом для этой части зоны окисления характерно большое разнообразие новообразованных

минералов, которое связано с высоким градиентом рН-Eh. Находки редких минералов цветных и благородных металлов, прежде всего, связаны с техническими возможностями исследователя, т.к. как правило, они имеют очень мелкий размер.

Наиболее существенное различие минералогии исследованных стратиформных (Верхне-Аршинское и Амурское) и колчеданных (Блявинское и Яман-Касинское) месторождений заключается в большом разнообразии вторичных сульфидов меди на колчеданных месторождениях [Герман-Русакова, 1962].

Находки редких минералов, для которых характерны восстановительные субнейтральные условия, в подзоне выщелачивания, возникающей в кислых условиях, может указывать на локальные изменения условий минералообразования вследствие жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий и истощения свободного кислорода вблизи зеркала грунтовых вод.

Ранее в зонах выщелачивания колчеданных месторождений был описан самородный цинк, цинкистая медь, цинкит, сфалерит (см. главу 2). Нашими работами к этому списку добавлены гринокит и сфалерит (Амурское месторождение) (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Минеральный состав руд подзоны выщелачивания

минерал	месторождение			
	Верхне-Аршинское	Амурское	Блявинское	Яман-Касинское
галенит	+			
пирит			+	
сфалерит		+	+	
акантит	+			
борнит			+	+
халькозин			+	+
ковеллин			+	+
клаусталит		+		
тиманит		+		
науманит		+		
пироморфит		+		
англезит	+			
церуссит	+			
минералы семейства алуниита		+		
йодаргирит	+			

Примечание. + - минерал выявлен в «железной шляпе».

В техногенных зонах окисления из-за незначительной длительности формирования, выщелачивание приводит только к дезинтеграции руд и пород. С развитием техногенеза степень дезинтеграции увеличивается, значительное количество легкоокисляемых минералов

разлагается. При этом формируются песчанистые, глинисто-песчанистые массы, слабо сцементированные водорастворимыми сульфатами, а со временем – гидроксидами железа. Так, на Верхне-Аршинском месторождении значительная часть рудного склада состоит из песчанистого кварц-пиритного материала и рассыпающихся фрагментов вкрапленных руд. На Яман-Касинском месторождении бывший рудный склад состоит из сульфидно-кварцевого песка, сцементированного тонкой сульфатно-глинистой массой.

4.3. Минералы цинка, формирующиеся при изменении рудовмещающих пород

Минерализованные воды в районе месторождений могут вступать в химические реакции с вмещающими породами. Их взаимодействие проявляется как в изменении химического и минерального состава пород, их механического состояния, так и в изменении состава вод. Степень развития реакций связана с проницаемостью вмещающих пород и по разломам может достигать более 300 м [Баль и др., 2009ф]. На Верхне-Аршинском месторождении воздействие кислотных растворов приводило к карстообразованию в доломитах [Шумихин и др., 1956ф]. На Блявинском месторождении при взаимодействии рудничных вод с базальтами образовывались глиноподобные породы с ярозитом, а карбонаты преобразовывались в монгеймит [Герман-Русакова, 1962].

Эксперименты по окислению сульфидных руд подтверждают активное взаимодействие растворов и вмещающих пород карбонатного и силикатного состава. Как результат этого взаимодействия повышается рН растворов, в них возрастает доля петрогенных компонентов (К, Na, Mg, Al и др.). Автором показано воздействие трещинных вод на базальты в карьере Блявинского месторождения (см. главу 2.3).

4.3.1. Сорбция цинка слоистыми силикатами

Слоистые силикаты претерпевают более сложные изменения. При кислотном воздействии в первую очередь из них «вымываются» межслоевые катионы. При окислении железа, с одной стороны, и увеличении межслоевых промежутков из-за смектитизации возможен также выход в раствор катионов, прежде всего, магния из октаэдрической позиции. Эти изменения сопровождаются трансформацией кристаллической структуры, смектитизацией и нарушением периодичности по направлению оси *c*, а также увеличением степени диоктаэдричности [Hydrous..., 1991]. Подобные процессы наблюдались при экспериментальном окислении смеси руд и вмещающих филлитов Верхне-Аршинского месторождения: при

разрушении мусковита растворы обогащались К и Al.

Более масштабно подобные процессы проявлены в базальтоидах тектонического шва на Амурском месторождении. Здесь в хлоритах и биотитах наблюдается смектитизация и значительная диоктаэдризация. Новообразованные смектиты сорбируют Zn из растворов, а вынос магния из октаэдрического слоя и формирование в нем дефектных участков способствует вхождению цинка в октаэдрический слой, где цинк фиксируется в «упорной» с точки зрения технологии извлечения, форме, т.к. атомы в октаэдрической координации прочно связываются и не вымываются слабыми растворами кислот [Грим, 1967], в то время как цинк в обменно-катионной позиции более активен и легче вымывается различными солями (например, LiCl) [Рентгенография..., 1983].

Для эффективной сорбции Zn необходимо несколько условий: наличие растворенного Zn, сорбента и подходящая по кислотности-щелочности среда. Zn в растворы поступает при окислении сульфидных руд. Повышение кислотности способствует более быстрому окислению сульфидов Zn. Минералами-сорбентами служат, преимущественно, глинистые минералы и гидроксиды железа. Из глинистых минералов наиболее эффективными сорбентами двухвалентных катионов являются смектиты, в меньшей степени сорбируют каолины и гидрослюды [Hydrous..., 1991].

Возрастание сорбции Zn на различных сорбентах происходит с увеличением pH [Голева, 1977]. В слоистых структурах возможен переход из сорбированной в более прочную химическую связь. Выявлена обратная зависимость между максимальными содержаниями цинка в глинистых минералах и количеством его подвижной фазы, которая объясняется изоморфным вхождением цинка в решетку глинистых минералов [Голева, 1977].

Согласно экспериментальным данным, цинковые глины, возникшие при сорбционном механизме образования, не могут содержать более 5 мас.% цинка [Brigatti et al., 1996, Undabeytia et. al., 1996; Higashi et. al., 2002; Kharitonova et. al., 2004]. Соколит, осажденный из растворов может содержать более 30 мас.% цинка [Higashi et al., 2002]. Эти пределы содержания Zn в цинковых смектитах, образованных различными способами, определяются кристаллохимическим положением металлов в кристаллической решетке – сорбция с последующей фиксацией цинка в октаэдрическом слое эффективна для диоктаэдрических структур, а при осаждении из коллоидного раствора возникают триоктаэдрические структуры, т.е. в данном случае имеет место кристаллохимический контроль содержания цинка в смектитах.

Тем не менее, во многих работах отсутствуют данные о структурных особенностях исследуемого минерала, а также о его структурных преобразованиях. Для моделирования процессов сорбции глинами Амурского месторождения автором исследовано влияние растворов

сульфатов Cu, Zn, Mn на химический состав и структурные особенности смектитов. Для этого был поставлен эксперимент по насыщению металлами диоктаэдрического смектита (медицинский препарат «Смекта»).

Насыщение смектита проводилось по следующей схеме: навеска сульфатов кристаллогидратов ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, квалификации не ниже ХЧ) массой 3г растворялась в 250 мл дистиллированной воды. В этом растворе размешивался воздушно-сухой порошок диоктаэдрического смектита массой 1 г. По истечении трех суток сульфатные растворы сливались, оставшуюся глину собирали на обеззоленной фильтровальной бумаге, после чего в течение дня промывали водой не менее 5 раз. Оставшийся на фильтре осадок в дальнейшем исследовался.

Насыщение смектитов растворами сульфатов Cu, Zn и Mn изменило морфологию глинистых частиц. До эксперимента частицы представляли собой отдельные слегка уплощенные хлопья размером 20 - 40 мкм. После насыщения смектит во всех трех случаях коагулировал. Появились агрегаты более 100 мкм, состоящие из частиц размером 5 - 15 мкм (рис. 4.1)

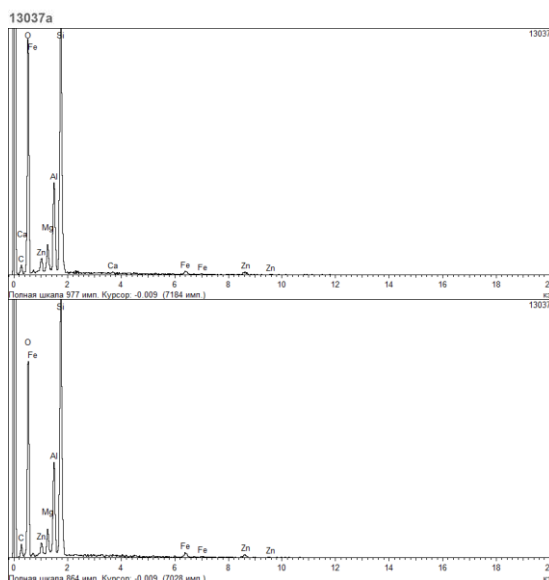
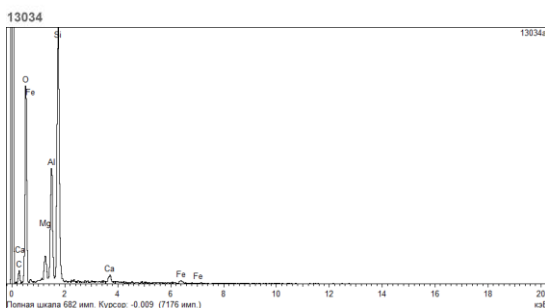
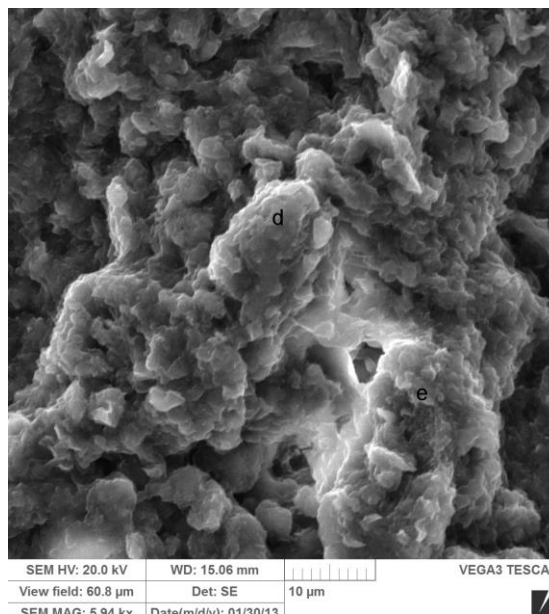
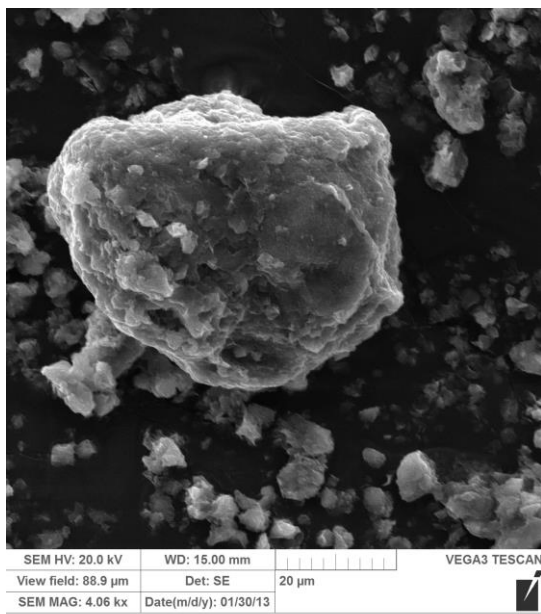


Рис. 4.1. Изображения смектита и его энерго-дисперсионные спектры: справа - неизмененного, слева – насыщенного цинком

По данным РФА содержания тяжелых металлов в смектите после окончания опыта составили около 3 – 4.5 мас. % (табл. 4.4). Исследования на СЭМ показали, что Cu, Zn и Mn распределяются равномерно, оценки в содержаниях согласуются с данными РФА - около 3 мас.%. Кроме того, на энерго-дисперсионных спектрах в исходных смектитах интенсивность Са была выше, чем в смектитах после эксперимента, что указывает на замещение Са другими металлами (Cu, Zn, Mn).

Таблица 4.4

Химический состав смектита до и после экспериментов (мас. %)

	Mn	Fe	Cu	Zn
исходный смектит	0,04	2,7	-	0,001
смектит с Cu	0,04	3,4	4,7	0,01
смектит с Zn	0,05	3,7	0,03	4,6

Химический состав смектита до и после экспериментов (мас. %)

	Mn	Fe	Cu	Zn
смектит с Mn	3,0	2,9	-	0,01

Примечание. Оценка состава проведена при помощи портативного рентгенофлуоресцентного анализатора Innov-X alfa. Прочерки – ниже предела обнаружения. Анализ позволяет определять элементы тяжелее Ti.

По данным электронографических исследований (ЭМР-100, аналитики Котляров В.А., Блинов И.А.), исходный смектит имел полностью разупорядоченную кристаллическую структуру. Для всех эллипсов характерно отсутствие индивидуализированных рефлексов. Сходная интенсивность эллипсов 6 и 7, а также параметр $b = 9.030\text{\AA}$ указывают на диоктаэдрический характер заселения октаэдрического слоя [Звягин, 1964; Дриц, Сахаров, 1976]. Параметр $a\sin\beta = 5.178$. После насыщения Cu и Zn во всех случаях на первом эллипсе появляются два размытых рефлекса, на втором эллипсе – один. Это свидетельствует о некотором упорядочении структуры, возможно, о возникновении фрагментов дальнего порядка кристаллической решетки. В обоих случаях сходство интенсивности эллипсов 6 и 7, а также параметр $b = 8.838\text{\AA}$ указывают на то, что смектит остался диоктаэдрическим. Параметр $a\sin\beta = 5.048$ и 5.092 для Cu и Zn соответственно. Следует отметить, что геометрические размеры в плоскости ab структуры несколько уменьшились, что может быть рассмотрено как свидетельство вхождения меди и цинка в структуру. Роль этих металлов, по-видимому, заключается в уменьшении дефектности слоев.

Результаты исследования показали, что количество сорбированного диоктаэдрическими смектитами металла составляют 4 – 5 мас. %, что соответствует цифрам, полученным другими исследователями. [Brigatti et al., 1996]. Воздействие растворов тяжелых металлов влияет на морфологию частиц – они «разваливаются» на более мелкие и затем коагулируют в более крупные хлопья размером более 100 мкм. Вхождение Cu, Zn, Mn связано с частичным вытеснением межслоевого катиона – Ca [Brigatti et al., 1996], на место которого частично входят новые металлы. Изменение структур под воздействием растворов проявляется в упорядочении, а также в уменьшении параметров $a\sin\beta$ и b . Сходный процесс отмечался на Амурском месторождении, где увеличение содержания сорбированного Zn сопровождается уменьшением параметра b и диоктаэдризацией структуры. Однако, на Амурском месторождении смектиты образовались, в основном, за счет хлорита, процесс протекал достаточно долго и сопровождался выносом октаэдрического магния, место которого и занял цинк.

На Верхне-Аршинском месторождении в техногенной зоне окисления не соблюдены все условия для эффективной сорбции цинка на слоистых силикатах, несмотря на высокие

концентрации Zn в водах. Глины временных водотоков и мочажин омывают растворы с низкими значениями pH, кроме того глины Верхне-Аршинского месторождения – плохой сорбент, так как в их составе преобладают минералы с низкой сорбционной способностью - мусковит и каолин. Zn в подобных (кислых) условиях либо остается в растворе, либо входит в состав ярозитов. Однако, теоретически Zn может сорбироваться на гидрослюдистых минералах в карьерном озере из низкоминерализованных субнейтральных вод.

4.3.2. Сорбция цинка на гидроксидах железа

Помимо смектитов, сорбция цинка возможна на гидроксидах железа. Нами встречены гидроксиды железа как природного, так и техногенного происхождения. Природные гидроксиды железа распространены главным образом в «железной шляпе», где слагают огромные массы окисленных и полу-окисленных руд. Техногенные гидроксиды железа образуются, как правило, из слабо кислых растворов с высоким Eh – отвалных и подотвалных вод, карьерных озер и т.п. На гидроксидах железа наиболее эффективная сорбция происходит в субнейтральных условиях. Выявлена прямая зависимость между pH и проявлением сорбции металлов (рис. 4.2). Однако верхняя граница эффективной сорбции ограничена pH 8 [Thornber, 1985].

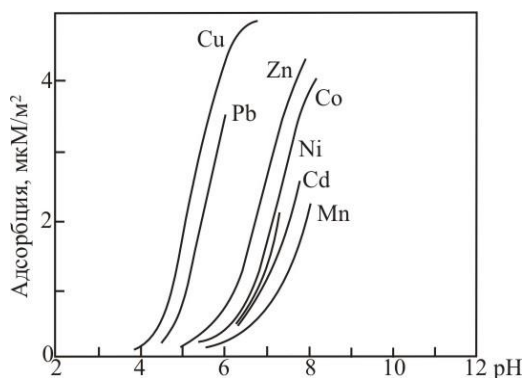


Рис. 4.2. Объединенные данные абсорбции катионов на гетите в зависимости от pH (по Thornber, 1985).

Благоприятным условием для сорбции может послужить наличие природных гидроксидов железа, сформированных при медленном окислении без сильного понижения pH. Подобные условия могут быть реализованы на многих месторождениях, однако наличие малоактивных силикатных пород и высокие содержания пирита в рудах затрудняют сорбционное накопление цинка. И наоборот – наличие активных карбонатных пород, и низкие содержания пирита облегчают накопление данного элемента [Hitzman et al., 2003].

Помимо сорбции происходит реализация процесса соосаждения. При субнейтральных условиях возможно соосаждение гидроксидов различных металлов. Так при pH 5 одновременно могут осаждаться гидроксиды железа, марганца и цинка [Thornber, 1985].

При изучении природных и техногенных гидроксидов железа сложно разделить – примеси цинка и других металлов соосаждены из растворов вместе с гидроксидами железа или сорбированы позже.

Для гидроксидов железа бурых железняков Амурского и Верхне-Аршинского месторождений примесь Zn типична. Однако, хлопья гидроксидов железа, выпавшие из кислотных высокоминерализованных растворов луж рудного склада Верхне-Аршинского месторождения, не содержали Zn, но содержали Pb-ярозит. Примесь цинка фиксируются в хлопьях гидроксидов железа в водах с более нейтральной реакцией подотвальных луж.

Для уточнения особенностей сорбции был проведен эксперимент по сорбции цинка и меди на гидроксидах железа. Гидроксид железа был приготовлен взаимодействием в дистиллированной воде растворов гидроксида калия (ЧДА), взятого с избытком, и 25г сульфата железа (Fe^{3+}) (ЧДА). Полученный осадок был трижды промыт дистиллированной водой.

Позже были приготовлены растворы из 3 г сульфатов кристаллогидратов ($CuSO_4 \times 5H_2O$, $ZnSO_4 \times 7H_2O$, квалификации не ниже ХЧ) и 250 мл дистиллированной воды или дистиллированной воды, подкисленной серной кислотой (рН 2). В этом растворе размешивался воздушно-сухой порошок полученного гидроксида железа массой 1 г. По истечении трех суток сульфатные растворы сливались, осадок промывался 5 раз и высушивался.

Результат эксперимента показал, что Cu и Zn сорбировались только из растворов, приготовленных из неподкисленной воды. Концентрация сорбированных металлов в гидроксидах железа не превышает 0.5 % (по данным РФА), при этом исследования на СЭМ показывают неравномерное распределение сорбированных металлов - лишь некоторые частички содержат примеси.

4.4. Минеральная ассоциация донных отложений техногенных водоемов

Основными новообразованными минералами донных отложений являются гидроксиды железа. Однако, набор редких минералов также достаточно широк и отличается на разных месторождениях.

Сфалерит предполагается в донных отложениях карьера Верхне-Аршинского месторождения. Он облекает глинистые частицы в донных отложениях на глубине около 20 см от поверхности. Воды карьерного озера имеют нейтральную или слабощелочную (рН 6.9-8.1) и восстановительную (Eh до -90 мВ) среду. Содержания цинка в них малы <0.1 мг/л. Это связано с нейтрализующим действием доломитов и присутствием органических веществ в толще воды. Вместе с тем, в лужах с глинистым ложем, располагающихся в непосредственной близости (до первых метров) от карьерного озера, воды могут быть кислыми и содержать до 265 мг/л Zn. Это

свидетельствует о том, что процессы окисления остатков руд идут и в настоящее время. Сфалерит в толще донных отложений карьерного озера, вероятней всего образуется на фронте смешения кислых высокоминерализованных поровых вод, пронизывающих остатки рудных тел и карьерных. Глины донных отложений играют экранирующую роль и препятствуют доступу кислорода. Восстановительные условия обеспечиваются гниющей органикой.

Минералы семейства алуниита: биверит-коркит $(\text{Pb}_{0.88}\text{Mg}_{0.14}\text{K}_{0.13})_{1.16}(\text{Fe}_{2.93}\text{Al}_{1.56}\text{Zn}_{0.07})_{4.6}(\text{S}_{1.20}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.28})_{2.00}\text{O}_8 \cdot 6(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ и ярозит (качественная диагностика) с примесью ZnO до 6.6 мас.% образуются в поверхностных слоях донных отложений временных водотоков и подотвальных луж с кислыми водами (рН до 2.1, Eh выше 250 mV при измерении *in situ*). В плюмбоярозите (качественная диагностика) цинк не выявлен.

Таким образом, в техногенных условиях на стратиформных месторождениях распространены низкоминерализованные нейтральные восстановительные и высокоминерализованные кислые окислительные воды. Первый тип вод способен формировать гипергенный сфалерит, а второй – цинксодержащие минералы семейства алуниита.

Глава 5. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СОСТАВ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКУЮ ЗОНАЛЬНОСТЬ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СУЛЬФАТОВ

Водорастворимые сульфаты, возникающие на испарительном барьере, характеризуются широкими вариациями химического состава и образуют зональные агрегаты. На химический и минеральный состав сульфатов важнейшее влияние оказывает химический состав вод, из которых они образуются. Однако сульфаты не полностью наследуют состав вод. При кристаллизации корреляционные зависимости между элементами нарушаются вследствие кристаллохимических особенностей минералов с одной стороны, и различной растворимостью сульфатов – с другой.

5.1. Особенности состава вод и сульфатов

Корреляционные зависимости между элементами в водах подотвальных водоемов и карьерного озера Верхне-Аршинского месторождения отличаются между собой, за исключением положительной связи между кадмием и цинком. В исследованных агрегатах сульфатов Верхне-Аршинского месторождения эта связь сохраняется (рис. 5.1). Отрицательная корреляционная связь Zn с Ca и Mg, вероятно, связана с нейтрализующим действием доломитов – чем сильнее воды реагировали с доломитами, тем активней высвобождались Mg и Ca, при этом происходила нейтрализация вод и возникали условия, способствующие сорбции Zn. Негативная корреляция Zn-Mg в сульфатах также может быть связана с изоморфными замещениями в структуре эпсомита.

В водах Блявинского месторождения, как в отвальных, так и в карьерных, примечательно отсутствие корреляционной зависимости между кадмием и цинком (рис. 5.2). В сульфатах Блявинского месторождения наблюдается положительная корреляционная связь между металлами, соответствующими одним и тем же «материнским» источникам: сфалерит (Zn и Cd), пирит (Co и Fe), силикаты (Na и Ca). Также, как и на Верхне-Аршинском месторождении, Zn негативно связан с Ca. Отсутствие отрицательной связи Zn-Mg объясняется преимущественным вхождением Zn в минералы группы мелантерита, халькантита и копиапита, в отличие от Верхне-Аршинского месторождения, где цинк в большей степени связан с эпсомитом.

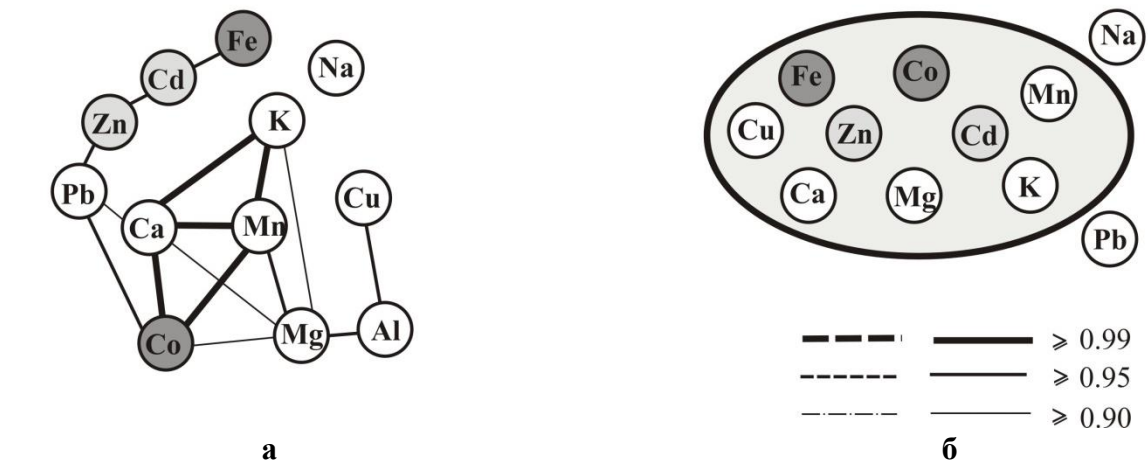


Рис. 5.1. Корреляционные связи между элементами в водах (а, б) и техногенных сульфатах (в) Верхне-Аршинского месторождения: а – воды подотвальных луж, б – воды карьерного озера, в – сульфаты. Сплошные линии – положительная корреляция, пунктирные – отрицательная. Компоненты, помещенные внутри круга, имеют друг с другом максимально значимые положительные связи. Толщина линий соответствует уровню статистической вероятности.

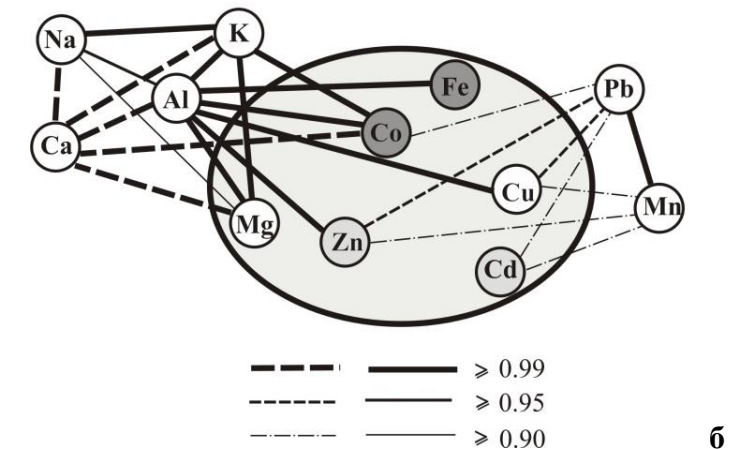
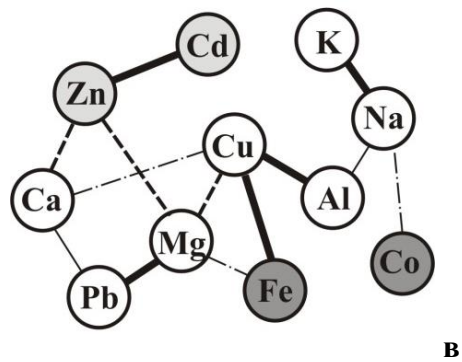


Рис. 5.2. Корреляционные связи между элементами в водах (а, б) и техногенных сульфатах (в) Блявинского месторождения: а – воды стенок карьера, б – воды карьерного озера, в – сульфаты. Сплошные линии – положительная корреляция, пунктирные – отрицательная. Компоненты, помещенные внутри круга, имеют друг с другом максимально значимые положительные связи. Толщина линий соответствует уровню статистической вероятности.

В водах отвалных луж и карьерного озера Яман-Касинского месторождения связи между элементами различаются, неизменной остается только положительная корреляция цинка и кадмия. В сульфатах, также как и в водах, Zn коррелирует только с Cd. В сульфатах проявляется сильная положительная корреляционная связь между Mg и Mn, Na, отрицательная между Fe и Al, Mg (рис. 5.3). Примечательно отсутствие корреляции между магнием и цинком в сульфатах, которую можно было бы ожидать в связи с полной изоморфной сместимостью между эпсомитом и госларитом.

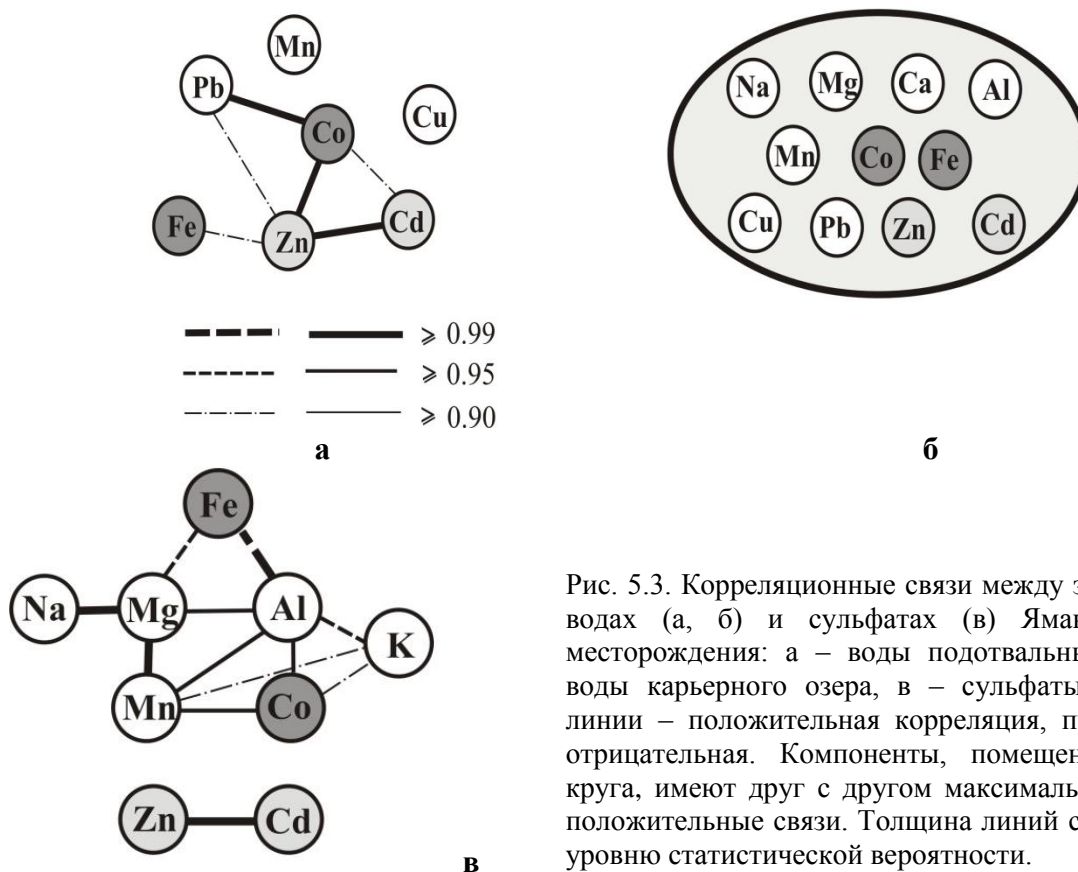


Рис. 5.3. Корреляционные связи между элементами в водах (а, б) и сульфатах (в) Яман-Касинского месторождения: а – воды подотвалных луж, б – воды карьерного озера, в – сульфаты. Сплошные линии – положительная корреляция, пунктирные – отрицательная. Компоненты, помещенные внутри круга, имеют друг с другом максимально значимые положительные связи. Толщина линий соответствует уровню статистической вероятности.

Таким образом, при кристаллизации сульфатов из техногенных вод корреляционные связи между элементами нарушаются. Единственная более-менее выдержанная корреляция характеризует пару Zn-Cd.

5.2. Растворимость сульфатов

Удельная растворимость веществ хорошо известна, растворимость большинства сульфатов является табличной величиной, хотя в разных источниках эти данные могут существенно отличаться (табл. 5.1). Несомненной остается большая растворимость соединений цинка и магния по сравнению с сульфатами железа, меди и алюминия.

Таблица 5.1

Растворимость некоторых сульфатов по разным литературным источникам (г/л)

Вещество	по Эммонсу, 1935 (20°C)	безводные по Эммонсу, 1935 (18°C)	безводные по Гузею и др., 2000 (20°C)	по Ахметову и др., 2002	по Саукову, 1963
$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	423.3	172 (20°C)	170	230.5(25°C)	172
$\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$		354.3	259		
$\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	1610.0	531.2	351	367 (25°C)	531.2
$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	264.2			210.1 (20°C)	157
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$	868.5			266 (20°C)	

При растворении нескольких веществ растворимость одних может уменьшаться (процесс высаливания - выделение вещества из раствора путем введения в раствор другого) или увеличиваться (процесс всаливания - увеличение растворимости одного вещества в присутствии другого). При отсутствии у добавляемой соли общих ионов с малорастворимым электролитом в разбавленных растворах обычно наблюдается всаливание вследствие уменьшения коэффициента активности электролита с увеличением ионной силы раствора. В концентрированных растворах электролитов может наблюдаться как высаливание, так и всаливание в зависимости от наличия общего иона и закономерности изменения коэффициента активности в смешанном растворе [Кнунянц, 1988].

При интерполировании данных об образовании насыщенных растворов из двухкомпонентных сульфатных смесей [Справочник..., 1970] видно, что их растворимости могут увеличиваться, а могут уменьшаться (рис. 5.4). Зависимость растворимости одного компонента от содержания другого может быть близка к линейной с «аномальными» участками ($\text{FeSO}_4 - \text{ZnSO}_4$), иметь облик двух кривых с точкой эвтоники ($\text{MgSO}_4 - \text{CuSO}_4$) или же на отдельных участках иметь сложный характер ($\text{FeSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при содержании $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ более 70 %). Причем, характер взаимодействия при изменении температуры может несколько меняться (рис. 5.4г). В многокомпонентных растворах предполагаются более сложные взаимодействия между веществами.

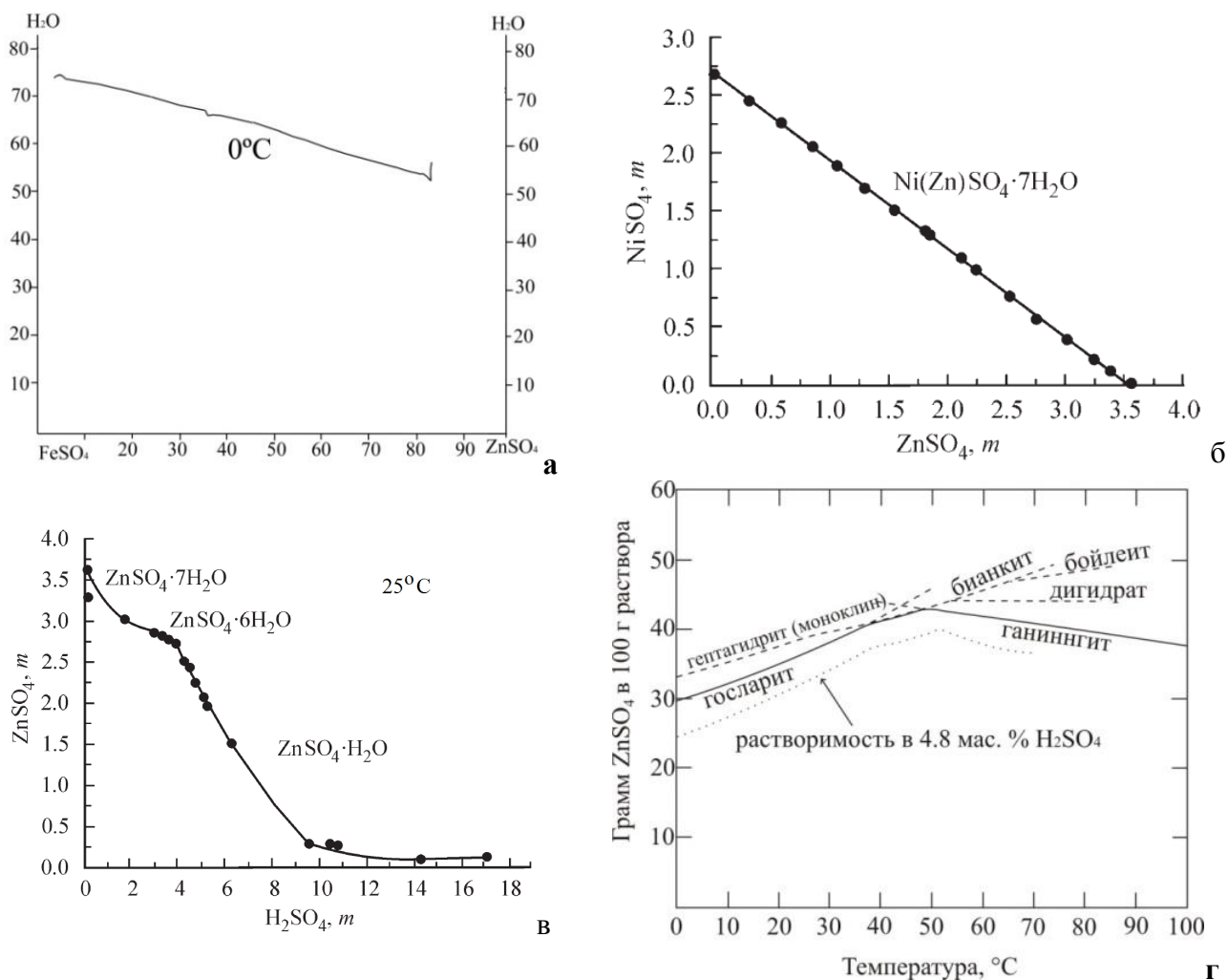


Рис. 5.4. а – растворимость $ZnSO_4$ в зависимости от концентрации $FeSO_4$ по [Справочник..., 1970]; б – растворимость $ZnSO_4$ в зависимости от концентрации $NiSO_4$ по [Чарыкова и др., 2010]; в – растворимость и тип образующегося сульфата-кристаллогидрата цинка в зависимости от концентрации H_2SO_4 по [Чарыкова и др., 2010] г – данные по растворимости системы $ZnSO_4-H_2O$ по [Alpers et al., 2000].

Известно, что когда раствор пересыщен по отношению к одному компоненту, начинается его кристаллизация. Однако, если в растворе присутствуют другие вещества со сходными свойствами (близкие ионные радиусы катионов, валентность, электроотрицательность), тогда может происходить кристаллохимический захват и осаждение этих вещества даже при их недосыщенности в растворе. Например, если в сложном многокомпонентном растворе присутствуют примеси Zn, Fe и других металлов, то при пересыщении раствора по отношению к сульфату магния будет образовываться сульфат магния (при нормальных условиях эпсомит) с примесью этих металлов. Между конечными членами изоморфных рядов сульфатов устанавливаются разрывы изоморфной смесимости. Например, моноклинный мелантерит не может содержать цинка более 0.63 коэф. ф. Если цинка становится больше, то кристаллизуется ромбический сульфат группы эпсомита [Alpers et al., 2000]. Растворимость сульфатов также

зависит и от температуры. Температура образования влияет на количество кристаллизационной воды, входящей в состав новообразованных кристаллогидратов (см. рис. 5.4г).

Таким образом, помимо концентраций отдельных металлов, на последовательность кристаллизации сульфатов и их химический состав оказывает влияние также комбинация элементов, соотношение их активностей (первым будет кристаллизоваться сульфат с наименьшей растворимостью, при этом в качестве изоморфной примеси в нем будут присутствовать те элементы, которые допускаются в структуру этого сульфата) и количество растворенной серной кислоты (чем выше концентрация, тем меньше молекул воды будет содержать образованный кристаллогидрат).

5.3. Разделение металлов в сульфатных растворах в капиллярных средах

В пористой среде происходит разделение ионов в растворе. Эти взаимодействия имеют сложный характер [Электрокинетические..., 1956]. Для понимания основных закономерностей влияния капиллярных эффектов и поведения в пористых средах различных растворов была поставлена серия экспериментов.

Для демонстрации влияния капиллярных эффектов и поведения сульфатных растворов в пористых средах был использован субстрат из кварцевого песка с размером зерен 0.25–0.5 мм. Пластиковый стакан с кварцем объемом 0.5 л, высотой 12 см и отверстиями в дне помещался в чашку Петри. Раствор сульфатов был приготовлен с использованием стандартных реактивов, представленных сульфатами-кристаллогидратами Cu, Zn, Mg и Al. Сульфат железа в опыты не вводился ввиду склонности железа к окислению и последующему гидролизу сульфата Fe^{3+} [Гаррелс, Крайст, 1968]. В части опытов раствор подкисляли серной кислотой до pH 2. Раствор наливали в чашку Петри, откуда сквозь отверстия в дне стакана он по капиллярам поднимался вверх, что исключало передвижение раствора гравитационным способом. Объем раствора, необходимого для максимального пропитывания песка составлял 240 мл. Полное испарение воды происходило при температуре 10–18° С в течении нескольких месяцев. Затем стакан разрезался вдоль и из разных частей полученной колонки отбирались пробы для химического анализа водорастворимых сульфатов.

Всего проведено 6 опытов – смесь растворов сульфата цинка и сульфатов меди, магния, алюминия, и такие же растворы, подкисленные серной кислотой до pH \approx 2.

Эксперимент по разделению металлов в сульфатной форме в пористой среде показал, что благодаря капиллярным процессам растворы могут подниматься на высоту более 10 см. Металлы в кристаллизующихся при испарении сульфатах неравномерно распределяются по

высоте, при этом только соотношение металлов в сульфатах верхней корочки соответствует таковому в растворе (рис. 5.5, табл. 5.2).

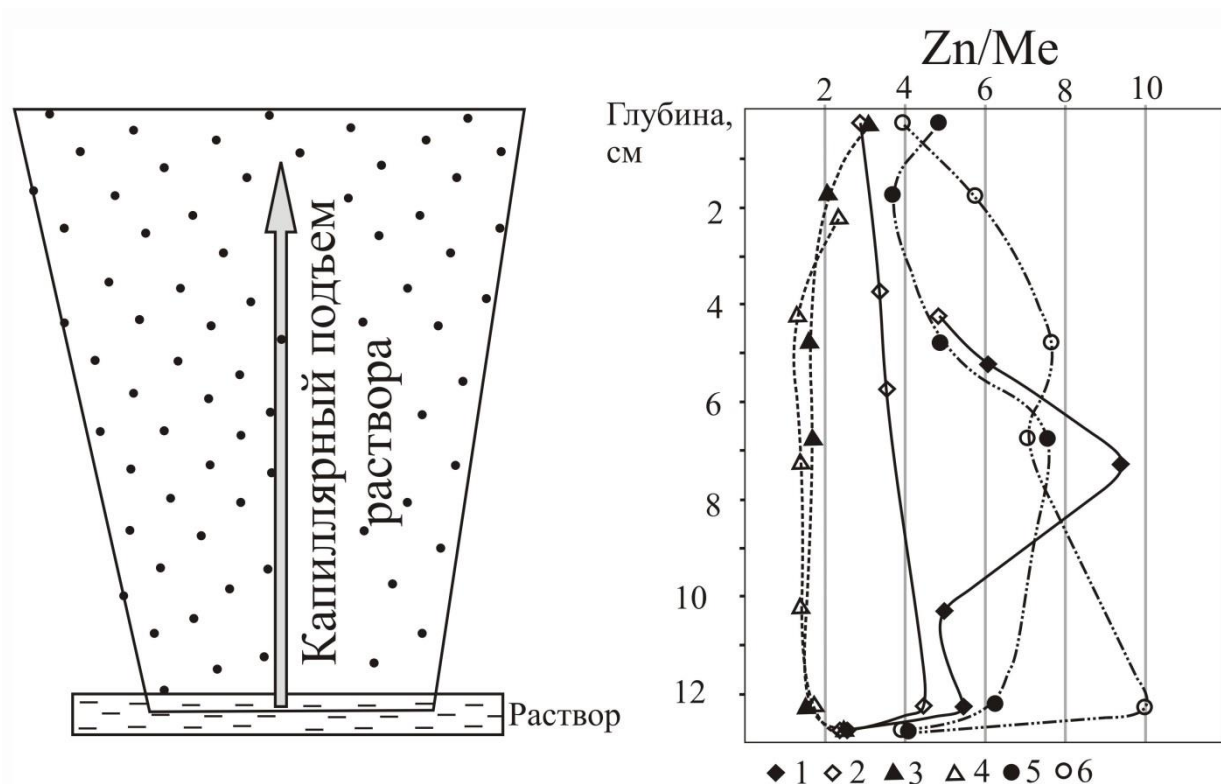


Рис. 5.5. Схема проведения эксперимента и соотношение металлов в растворах. Цифрами обозначены: 1 – раствор Zn-Cu, pH 4.8; 2 – раствор Zn-Cu, подкислен до pH 2.0; 3 – раствор Zn-Mg, pH 6.3; 4 – раствор Zn-Mg, подкислен до pH 2.0; 5 – раствор Zn-Al, pH 2.9; 6 – раствор Zn-Al, подкислен до pH 1.44

При испарении растворов смеси сульфатов Zn и Mg (pH 6.3 и pH 2.0) в сульфатах средней части колонки по сравнению с раствором накапливается Mg. Учитывая то, что в средней части стакана испарение происходит медленнее, эффект может быть связан с большей подвижностью Mg. Начальное pH раствора не влияет на поведение металлов.

При испарении растворов смеси сульфатов Zn и Cu наблюдается обогащение Zn всех частей колонки. Избыток Cu осаждается в виде халькантита в поддоне вне стакана. Более контрастно это проявлено в растворах с большим начальным pH (4.8), чем в более кислых (pH 2.0), максимальное обогащение наблюдается в средней части колонки. Раствор с pH 4.8 испарился, не достигнув поверхности песка.

Поведение Zn и Al неоднозначно. Наблюдается значительное обогащение цинком всех частей колонки. Наиболее приближен к исходному раствору по соотношению металлов состав верхней части. Более контрастно разделение проявлено в более кислых растворах. Избыток сульфата алюминия кристаллизуется в поддоне.

Содержания металлов в первичном растворе и в песчаном столбе
после окончания эксперимента

Проба	Начальный рН растворов	Zn, г/т	Cu, г/т	Mg, г/т	Al, г/т	Высота с поверхности, см
6501-3а	4.8	853	177			4
6501-3б		323	53			5
6501-3в		313	33			7
6501-3г		420	8			10
6501-3д		527	96			12
6501-3		4235	1577			раствор
6501-4а	2.01	29520		9640		0
6501-4б		1338		560		2
6501-4в		217		162		4
6501-4г		263		178		7
6501-4д		275		186		10
6501-4е		373		208		12
6501-4	8100		2916		раствор	
6501-5а	6.36	36200		11520		0
6501-5б		500		240		1.5
6501-5в		270		165		4.5
6501-5г		340		190		6.5
6501-5д		125		79		12
6501-5		6950		2500		
6501-6а	2	51500	18000			0
6501-6б		440	130			3.5
6501-6в		260	74			5.5
6501-6д		320	71			12
6501-6		6800	2857			раствор
6501-7а	2.89	7236			1497	0
6501-7б		1467			399	1.5
6501-7в		784			160	4.5
6501-7г		563			74	6.5
6501-7д		583			93	12
6501-7		6750			1734	раствор
6501-8а	1.44	34371			8724	0
6501-8б		1367			238	1.5
6501-8в		824			108	4.5
6501-8г		603			86	6.5
6501-8д		563			56	12
6501-8		6750			1734	раствор

Примечание. Анализы выполнены методом а.а.а; данные рН приведены для растворов, концентрация металлов в них в мг/л; пустые клетки – отсутствие компонента в эксперименте.

Таким образом, в результате испарения искусственных растворов сульфата в пористой среде было получено зональное распределение металлов в водорастворимой форме. Капиллярный подъем обеспечил накопление относительно более подвижных элементов (Mg по отношению к Zn, Zn по отношению к Cu, Al). Более длительное существование влажных условий способствовало разделению металлов. В кислых средах с преобладанием более подвижной ионной формы металлов разделение более эффективно.

5.4. Динамика дегидратации и окисления железа в сульфатах

Известно, что наличие примесей ускоряет процесс дегидратации. Так, мелантерит с примесью меди или цинка или халькантит с примесью железа менее устойчивы к дегидратации, чем чистые минералы [Alpers et al., 2000]. Однако чистые минералы тоже по-разному устойчивы к дегидратации. Мелантерит дегидратирует при температуре 20 °С, влажности 57 %, а цинк-мелантерит при температуре 25 °С, влажности 65 % [Alpers et al., 2000].

Для изучения дегидратации исследовались синтетические сульфаты - химические реактивы. Эпсомит (сульфат магния семиводный, квалификации хч) при хранении в лабораторных условиях дегидратирует с образованием гексагидрита. Госларит (сульфат цинка семиводный, квалификации хч) частично превращается в бойлеит. Халькантит (сульфат меди пятиводный, квалификации ч) оказался более устойчивым к дегидратации и остался мономинеральным, несмотря на более низкую чистоту вещества (рис. 5.6).

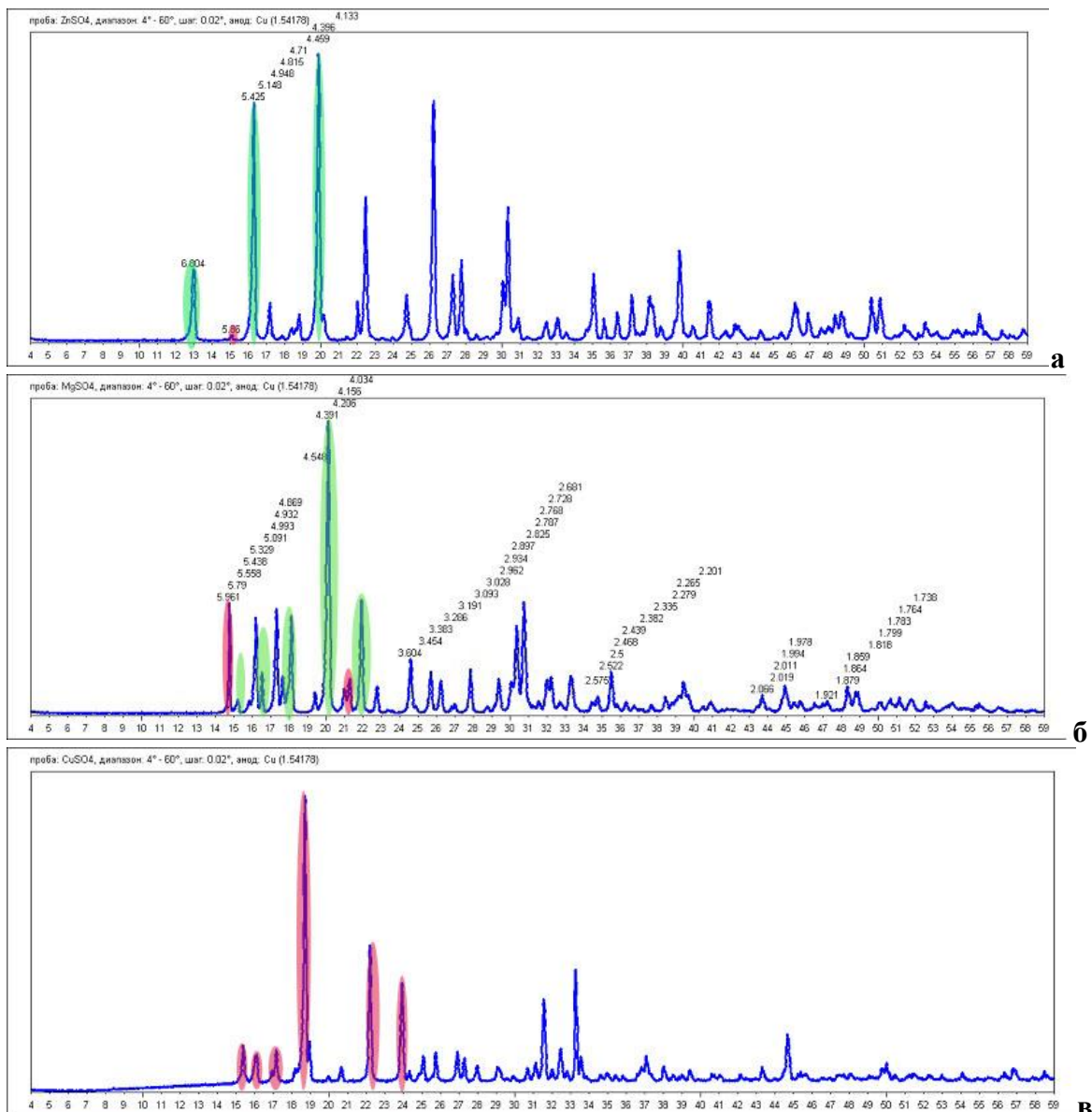


Рис. 5.6. Дифрактограммы искусственных сульфатов (химических реактивов). Цветом обозначены отражения: а – бойлеит (зеленый), госларит (красный); б – гексагидрит (зеленый), эпсомит (красный); в – халькантит (красный)

Для сравнения характера дегидратации и окисления железа в техногенных и лабораторных условиях были изучены два образца сульфатов Блявинского месторождения. Медьсодержащий мелантерит (обр. 90132-4а) взят непосредственно в ложе временного водотока в рудной осыпи северной стенки карьера. Образец представлял собой влажную зеленовато-голубую почковидную корку, состоящую из уплощенных кристаллов мелантерита с примесью корочек алуногена. Образец 90132-4в отобран на берегу того же водотока, но в более сухом участке. Корка имела похожую структуру, но покрывалась светлыми желтовато-розовато-бежевыми сухими тонкими корочками, при большом увеличении в ней были видны игольчатые кристаллики минерала группы галотрихита. После хранения в лабораторных

условиях образец 90132-4а покрылся желто-розово-бежевой хрупкой коркой (обр. 90132-4а') сходной с частично дегидратированным образцом 90132-4в.

Как было показано в [Никандрова и др., 2009] мессбауэровский спектр мелантерита 90132-4а характеризуется двумя хорошо разрешенными областями поглощения с различной степенью асимметричности, относящимися в соответствии со своими параметрами только к Fe^{2+} (табл. 5.3). Катионы Fe^{2+} распределяются между двумя в различной степени искаженными октаэдрическими позициями M1 и M2. Способность катионов исказить занимаемую позицию возрастает в ряду $Ni^{2+} < Zn^{2+} < Mg^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < Cu^{2+}$; медь, замещая железо концентрируется в более искаженной позиции (Hawthorne et al., 2000; Peterson, 2003). В спектре мелантерита 90132-4а после хранения в лабораторных условиях (90132-4а') появляется дублет, отнесенный к Fe^{3+} . Три дублета наблюдаются и в частично окисленном и дегидратированном образце 90132-4в (рис. 5.7). Во всех образцах Fe^{2+} по мессбауэровским параметрам соответствуют октаэдрическим позициям мелантерита (табл. 5.3).

По данным ИК-спектроскопии, содержание воды в структуре дегидратированного образца уменьшилось примерно в 2 раза по сравнению с исходным.

На рентгенограммах продуктов дегидратации стали преобладать отражения группы одноводных сульфатов (ссомольнокита или пуатвенита) с сохранением наиболее интенсивных отражений мелантерита, при этом промежуточные по количеству воды фазы не фиксировались. Присутствовавший во влажном образце алуноген в дегидратированных образцах замещается минералом группы галотрихита.

На основании того, что параметры мессбауэровских спектров, отражающие локальное положение железа в структуре, не изменились, можно сделать вывод, что в результате дегидратации и окисления происходит трансформная перестройка структуры из мелантерита в ссомольнокит напрямую, без промежуточных стадий (шести и четырех-водной). Непосредственно во время съемки дегидратированные мелантериты, вероятно, были представлены промежуточной фазой, в которой кластеры мелантерита еще присутствуют, но не образуют достаточных для формирования упорядоченного дифракционного спектра областей когерентного рассеяния. Полученные данные можно интерпретировать как свидетельство преимущественного удаления воды из окружения искаженных октаэдров, занятых медью, с формированием кластеров с пуатвенитовым или ссомольнокитовым типом структуры и разрушением пространственно упорядоченной структуры мелантерита.

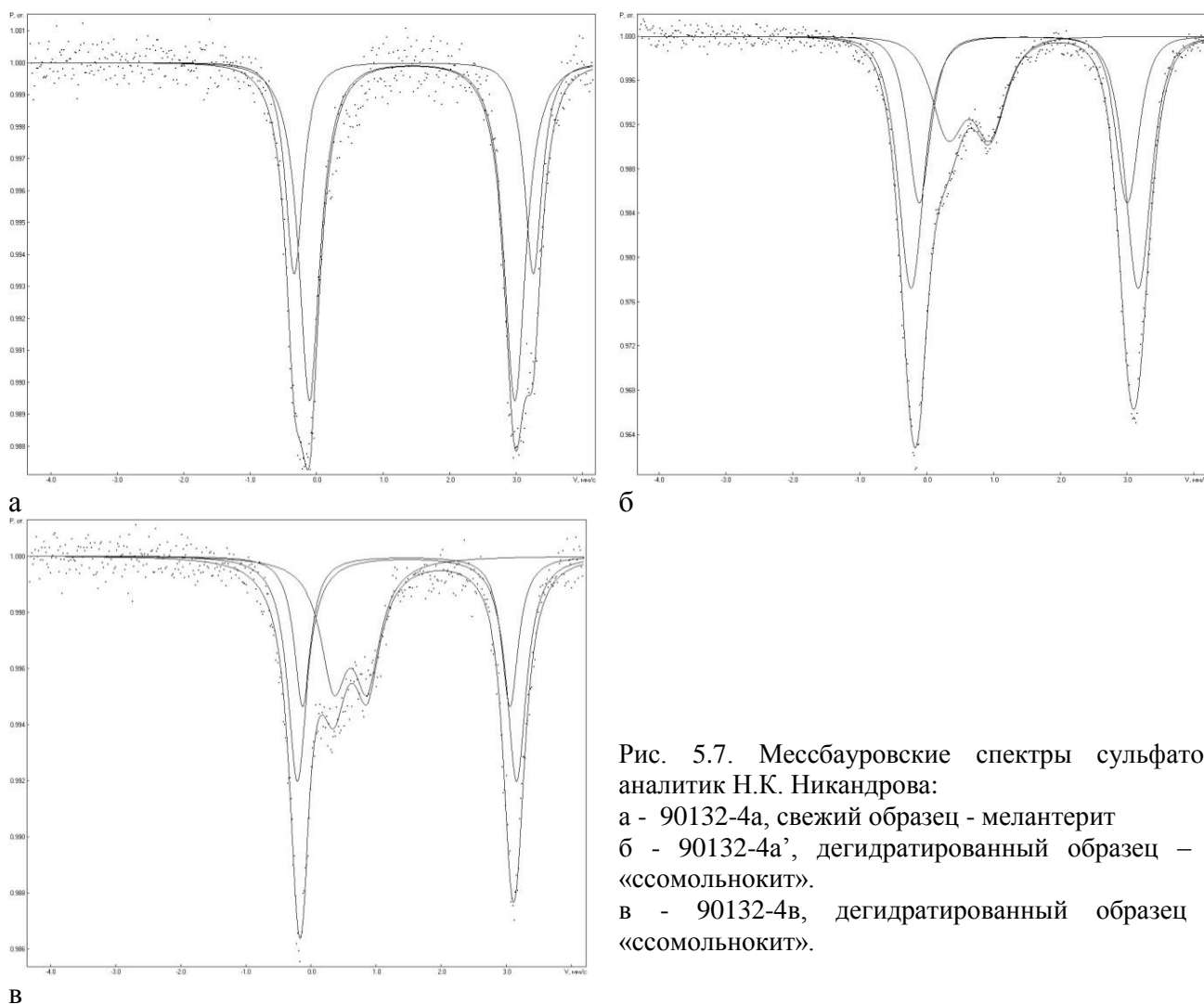


Рис. 5.7. Мессбауэровские спектры сульфатов, аналитик Н.К. Никандрова:
 а - 90132-4а, свежий образец - мелантерит
 б - 90132-4а', дегидратированный образец – и «ссомольнокит».
 в - 90132-4в, дегидратированный образец - «ссомольнокит».

Таблица 5.3

Мессбауэровские параметры сульфатов железа Блявинского месторождения

Минерал	Fe ²⁺ I				Fe ²⁺ II				Fe ³⁺			
	δ	Δ	S	%	δ	Δ	S	%	δ	Δ	S	%
Мелантерит 90132-4а	1.46	3.59	0.31	33.4	1.44	3.09	0.38	66.6				
«Ссомольнокит» 90132-4в	1.48	3.37	0.36	43.4	1.46	3.19	0.31	25.2	0.61	0.51	0.49	31.4
«Ссомольнокит» 90132-4а	1.47	3.41	0.44	44.9	1.45	3.13	0.41	32.0	0.63	0.63	0.57	23.1

Примечание. δ – изомерный сдвиг в мм/с (относительно нитропруссиды Na); Δ – квадрупольное расщепление в мм/с; S – ширина пика на полувысоте в мм/с; % – процентное содержание компоненты.

В отличие от медистого мелантеритов, лабораторная дегидратация образца цинкистого мелантерита с Верхне-Аршинского месторождения, отобранного в 2008 г., произошла через четырехводную форму (розенит) к одноводной (ссомольнокит). При этом на всех стадиях дегидратации присутствовала шестиводная форма. Копиапит в течение года оказался устойчивым к дегидратации.

5.5. Влияние возраста техногенных изменений

Проведенные исследования показывают, что на месторождениях с различным возрастом неуправляемых процессов техногенеза наблюдается сходный минеральный, но различный химический состав водорастворимых сульфатов.

Общая тенденция изменения ассоциаций водорастворимых сульфатов при развитии техногенных процессов заключается в смене простых сульфатов сложными и нарастании роли сульфатов Fe^{3+} [Емлин, 1991]. Однако, в частных случаях реальных месторождений одновременно можно наблюдать ассоциации, характеризующие разные стадии техногенного процесса. Ассоциации простых сульфатов характерны для 1) первых ассоциаций, возникающих при испарении на участках постоянного увлажнения с проточным характером вод и 2) пород подложки с относительно низкой долей пирита. Ассоциации сложных сульфатов с преобладанием Fe^{3+} кристаллизуются: 1) при испарении застойных вод с высокопиритными породами подложки и непосредственно на колломорфных пиритных рудах; 2) из растворов, характеризующих развитую стадию окисления сульфидных руд. В обоих случаях, решающим фактором образования сложных сульфатов с участием Fe^{3+} является высокое содержание Fe^{3+} в растворах, обусловленное высоким Eh и значительным вовлечением пирита в процессы окисления [Блинов, Белогуб, 2013].

Состав техногенных сульфатов в целом соответствует составу руд. Отношение Zn/Cu, рассчитанное по средним содержаниям в рудах месторождений Яман-Касы и Блявинское [Медноколчеданные..., 1983] составляет 0.74 и 2.17 соответственно, а на Верхне-Аршинском содержания меди ничтожно малы, что и определяет в целом состав новообразований (рис. 5.8). Нужно отметить, что повышенные концентрации цинка в сульфатах Яман-Касинского месторождения связаны не только с собственными минеральными формами, но также с высоким содержанием цинка в минералах групп пиккерингита и копиапита [Блинов, Белогуб, 2013].

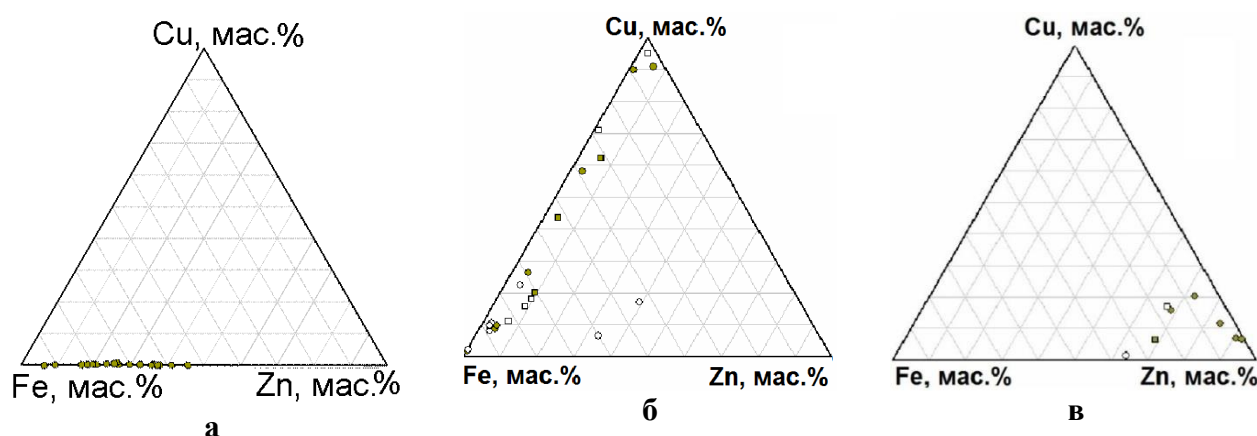


Рис. 5.8. Химический состав агрегатов техногенных сульфатов: а – Верхне-Аршинское, б – Блявинское, в – Яман-Касинское месторождения.

Зональность сульфатных агрегатов обусловлена несколькими факторами – составом и концентрацией растворов, соотношением в них металлов, растворимостью солей, составом и гранулометрическими характеристиками подложки. На основании эксперимента и литературных данных [Электрокинетические..., 1956] предполагается возможность капиллярного фракционирования металлов. Вторичная зональность сульфатных корок обусловлена также возможностью дегидратации, причем наличие изоморфных примесей способствует более быстрому удалению воды, нежели у чистых веществ [Alpers et al., 2000].

Как показали наблюдения, чаще всего минеральный и химический состав сульфатов на уровне образца определяется составом растворов, растворимостью солей металлов и процессами дегидратации. На уровне небольшого участка ведущую роль играет подложка и характер вод – проточный или застойный. Возможность фракционирования металлов в зависимости от их подвижности в капиллярных водах может реализоваться только в разбавленных растворах.

Таким образом, на колчеданных и стратиформных месторождениях основной минеральной формой временной фиксации металлов являются водорастворимые сульфаты. Эти соединения характеризуются непостоянством состава и зональным распределением вокруг источника эмиссии металлов.

Состав растворов, которые возникают при окислении сульфидных руд, определяется составом руд и вмещающих пород. Кинетика его изменения в процессе окисления в значительной мере связана с локальными факторами – тектонической структурой месторождения, структурно-текстурными свойствами руд, т.к. размер, форма и минеральный состав соприкасающихся зерен определяют особенности протекания электрохимических реакций. Состав растворов может изменяться на локальном уровне благодаря капиллярным явлениям, которые способствуют дифференциации металлов. Особенно благоприятны в этом плане разбавленные растворы.

Формирование конкретных минеральных видов сульфатов задается составом раствора, растворимостью и изоморфной емкостью конкретных соединений, температурой и влажностью воздуха [Alpers et al., 2000], а также концентрацией серной кислоты [Чарыкова и др., 2010].

Руды месторождений Южного Урала содержат значительные количества пирита, окисление которого генерирует кислотные воды, а гумидный климат способствует значительному разбавлению и нейтрализации гипергенных растворов, что не препятствует широкому распространению минералов цинка. Однако, осаждение цинка возможно благодаря сорбции смектитами и (или) гидроксидами железа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили восполнить недостаток знаний о гипергенных минералах цинка на сульфидных месторождениях Южного Урала.

Собственные гипергенные минералы цинка встречаются редко и представлены самородной формой, оксидом, силикатами, карбонатами и водорастворимыми сульфатами. Они установлены в составе ассоциаций «железной шляпы», подзоны выщелачивания и в продуктах изменения вмещающих пород. Преимущественная форма нахождения цинка - изоморфная примесь в сульфатах, реже – в неупорядоченных смешанослойных минералах смектит-хлорит и смектит-слюда, также цинк сорбируется гидроксидами железа и глинистыми минералами.

Основной минеральной формой временной фиксации цинка в техногенных зонах окисления являются водорастворимые сульфаты, при этом собственные сульфаты цинка редки и образуются лишь на ранних стадиях техногенеза. На более поздних стадиях техногенеза цинк входит в водорастворимые сульфаты в виде примеси.

Минеральный и химический состав водорастворимых сульфатов определяется составом вод и минеральной подложки. Агрегаты водорастворимых сульфатов зональны. Цинк в них распределяется неравномерно. Химическая и минеральная зональность сульфатов в масштабе образца связана с кристаллохимическими особенностями минералов и проявлением дегидратации. Зональность сульфатных агрегатов в масштабе обнажений обусловлена капиллярными эффектами и различной растворимостью сульфатов металлов. В масштабах техногенной системы месторождения зональность распределения сульфатных агрегатов обусловлена геологическим строением, составом руд, вмещающих пород и гидродинамическим режимом.

Высокие концентрации пирита в рудах и значительная разбавленность растворов, обусловленная климатом, препятствуют образованию вторичных цинковых минералов на Южном Урале.

Литература

Опубликованная

1. *Ахметов Т. Г., Порфирьева Р. Т., Гайсин Л. Г., Ахметова Л. Т., Каримов Я. М., Хацринов А. И.* Химическая технология неорганических веществ: В 2 кн. Кн. 1 X 46 Учебное пособие. М.: Высш. шк., 2002. – 688с.: ил.
2. *Башлыкова Т. В., Пахомова Г. А., Лагов Б. С и др.* // Технологические аспекты рационального недропользования: Роль технологической оценки в развитии и управлении минерально-сырьевой базой страны. М МИСИС, 2005, 576с.
3. *Белобаба А. Г., Пушкарева Г. И., Маслий А. И., Бочкарев Г. Р.* Очистка техногенных растворов от ионов тяжелых металлов // Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения 2011): Материалы международного совещания. Екатеринбург: Издательство «Форт Диалог-Исеть», 2011. – 279-281с.
4. *Белогуб Е. В., Маляренко М. Н.* Экспериментальное изучение влияния структурных особенностей колчеданных руд на кинетику их окисления // Минералогия техногенеза - 2006. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. С. 224-230.
5. *Белогуб Е. В., Новоселов К. А., Яковлева В. А.* Зона окисления Западно-Озерного цинково-медноколчеданного месторождения (Южный Урал). Миасс: ИМин УрО РАН, 2006, 182с.
6. *Белогуб Е. В., Щербакова Е. П., Никандрова Н. К.* Сульфаты Урала: распространенность, кристаллохимия, генезис. М.: Наука, 2007. 160 с.
7. *Блинов И. А.* Техногенные сульфаты с отвалов месторождения Яман-Касы // Металлогения древних и современных океанов–2006. Условия рудообразования. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. 322-326с.
8. *Блинов И. А.* Экспериментальное изучение минералообразования из техногенных растворов Блявинского колчеданного месторождения (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2007. Гидротермальные и гипергенные рудообразующие системы. Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. 112-115 с.
9. *Блинов И. А., Белогуб Е. В.* Зональность распределения техногенных сульфатов на Блявинском колчеданном месторождении (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2008. Рудоносные комплексы и рудные фации. Миасс: УрО РАН, 2008. 328-332 с.

10. *Блинов И. А., Белозуб Е. В., Новоселов К. А.* Находка гипергенного галенита на Верхне-Аршинском месторождении (Ю. Урал) // *Металлогения древних и современных океанов – 2009. Модели рудообразования и оценка месторождений.* Миасс: ИМин УрО РАН. 2009. 197-201с.
11. *Блинов И. А., Белозуб Е. В., Новоселов К. А., Филиппова К. А.* Техногенная гипергенная минерализация Верхне-Аршинского свинцово-цинкового месторождения (Башкортостан) // *Башкирский химический журнал.* Том 18 № 4, 2011, 136-144с
12. *Блинов И. А., Котляров В. А.* Электрографическое изучение глинистых минералов из зоны окисления Амурского стратиформного месторождения (Ю. Урал) // *Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов – 2011,* Санкт-Петербург: СПбГУ, 2011. 125-126с.
13. *Блинов И. А., Белозуб Е. В., Новоселов К. А.* Гипергенные самородные металлы, интерметаллиды, сульфиды и селениды в бурых железняках Юбилейного месторождения // *Металлогения древних и современных океанов – 2016.* В печати.
14. *Брешенков Б. К.* К вопросу о генезисе ярозитов. Доклады Академии Наук СССР, Том ЛП, № 4, 331-334с, 1946.
15. *Вигдергауз В. Е., Макаров Д. В., Зоренко И. В., Белозуб Е. В., Маляренко М. Н., Шрадер Э. А., Кузнецова И. Н.* Влияние структурных особенностей некоторых сульфидных руд Урала на скорость их окисления и изменения технологических свойств. Апатиты: Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, 2008. 31 с.
16. *Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
17. Геологический словарь под общей редакцией А.Н. Криштофовича. М., Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр, 1960. Т. 1, 404с.
18. *Герман-Русакова Л. Д.* Миграция элементов в зоне окисления Блявинского медноколчеданного месторождения на Южном Урале // *Труды института геологии рудных месторождений.* М.: АН СССР, 1962, 128 с.
19. *Гинзбург И. А., Рукавишников И. А.* Минералы древней коры выветривания Урала. Издательство АН СССР, М. 1951, 716с.
20. *Голева Г. А.* Гидрогеохимия рудных элементов. М., Недра, 1977, 216с.
21. *Горное производство цветной металлургии Урала* // под ред. В.С Хохрякова: Изд-во Уральской гос. горно-геол. акад. – Екатеринбург, 2004. – 653с., с илл.
22. *Грим Р. Э.* Минералогия и практическое использование глин. М., «Мир», 1967, 511с.
23. *Гузей Л. С., Сорокин В. В., Суровцева Р. П.* Химия. 8 класс: Учеб. для общеобразоват. учеб. заведений – 5-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2000. – 304с: ил.
24. *Дриц В. А., Коссовская А. Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешаннослойные образования. М. Наука, 1990, 214с.

25. *Дриц В. А., Сахаров Б. А.* Рентгеноструктурный анализ смешаннослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256с.
26. *Емлин Э. Ф.* Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: Изд-во Урал. Ун-та, 1991. 256 с.
27. *Емлин Э. Ф., Рылова Л. П.* Геохимическая миграция цинка и кадмия при промышленном освоении колчеданных месторождений. Свердловск, изд. НТО горное, 1986, 64с.
28. *Животисцев В. П., Селезнева Е. А.* Аналитическая химия цинка. М. «Наука», 1975, 201с., ил.
29. *Зайков В. В.* Вулканизм и сульфидные холмы палеоокеанических окраин. М.: Наука, 2006. 492 с.
30. *Зайков В. В., Масленников В. В., Зайкова Е. В., Херрингтон Р.* Рудно-формационный и рудно-фациальный анализ колчеданных месторождений Уральского палеоокеана. Миасс: ИМин УрО РАН, 2001. 315с
31. *Зайков В. В., Сергеев Н. Б.* Зона гипергенеза серноколчеданной залежи Гайского месторождения (Южный Урал) // ГРМ, 1993, № 4. 20–32с.
32. *Звягин Б. Б.* Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., Наука, 1964.
33. *Ивлев А. И.* Уникальное смитсонит-каламиновое месторождение Шаймерден в Валерьяновском синклинии Зауралья // Металлогения древних и современных океанов -2007. Гидротермальные и гипергенные рудоносные системы. Т. I. Миасс: Имин УрО РАН, 2007. 198-204с.
34. *Контарь Е. С., Либарова Л. Е.* Металлогения меди, цинка, свинца на Урале. Екатеринбург, Уралгеолком, 233с, 1997.
35. *Кудрявцева А. И., Зайков В. В., Кудрявцев И. В.* Несульфидная цинковая минерализация некоторых месторождений Тувы / Актуальные проблемы рудообразования и металлогении: Тез. докл. междунар. совещ. г. Новосибирск, 10-12 апр., 2006. Новосибирск, Академическое изд-во «Гео», 2006, 123-125с
36. *Лебедь А. Б., Акулич Л. Ф., Тимофеев К. Л.* Сорбционное извлечение цветных металлов из карьерных и подотвальных вод // Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения 2011): Материалы международного совещания. Екатеринбург: Издательство «Форт Диалог-Исеть», 2011. – 424-428с.
37. *Листова Л. П., Бондаренко Г. П.* Растворение сульфидов свинца, цинка и меди в окислительных условиях. Издательство «Наука», 1969г, 184с.

38. *Макаров В. Н., Макаров Д. В.* Взаимодействие доломита с разбавленными растворами серной кислоты и сульфатов железа (II), меди (II) и цинка (II) // Журнал неорганической химии, 2006, том 51, №3, с 1-4.
39. *Макаров Д. В., Белогуб Е. В., Маляренок М. Н. и др.* Влияние структурно-текстурных особенностей некоторых сульфидных руд Урала на скорость окисления и изменения их технологических свойств // Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения). Апатиты: КНЦ РАН, 2007. Т. 1. С. 215–219.
40. *Масленников В. В.* Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданосных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Геотур, 1999. 348с.
41. *Масленников В. В.* Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданосных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Научное издание. – Миасс: Геотур, 1999. – 348с.
42. *Мягкая И. Н., Лазарева Е. В., Густайтис М. А., Заякина С. Б., Полякова Е. В., Жмодик С. М.* Золото в системе сульфидные отходы и торфяник как модель поведения в геологических процессах // Доклады академии наук – 2013, Т. 453. №2, 201-206 с..
43. *Некрасова А. А., Азовскова О. Б., Магазина Л. О.* Самородный цинк в корках выветривания некоторых золоторудных объектов Среднего и Южного Урала // Минералогия Урала – 2007. Миасс-Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 140-144с.
44. *Никандрова Н. К., Белогуб Е. В., Блинов И. А.* Исследование изменений структуры мелантерита методами мессбауэровской и ИК-спектроскопии и рентгеновской порошковой дифрактометрии // Уральский минералогический сборник №16. Миасс-Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 186-190с.
45. *Новгородова М. И.* Самородные минералы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983, 288 с.
46. *Новоселов К. А.* Зоны окисления над слепыми колчеданными залежами Александринского и Западно-Озерного месторождений (Южный Урал) // Автореф. дисс. канд. г.-м. н.. Санкт-Петербург: 2000. 18 с.
47. *Осетров О. А.* О некоторых элементах-примесях в рудах Верхнеаршинского колчеданно-полиметаллического месторождения на Южном Урале // Сборник материалов по геологии цветных, редких и благородных металлов, издательство Центрального Научно-Исследовательского горноразведочного института «ЦНИГРИ», М. 1959, 137-150с.
48. *Перельман А. И.* Геохимия: Учеб. для геол. спец вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1989. – 528с.: илл.

49. *Прокин В. А., Буслаев Ф. П., Исмагилов М. И. и др. // Медноколчеданные месторождения Урала: Условия формирования / Свердловск: УрО АН СССР, 1992, 312с.*
50. *Прокин В. А., Нечухин В. М., Сопко П. Ф. и др. // Медноколчеданные месторождения Урала: Геологические условия размещения, Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. 288с.*
51. *Пиеничный Г. Н. Гайское медноколчеданное месторождение на Южном Урале. М.: Наука, 1975, 187с.*
52. *Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты // Под. ред. В. А. Франк-Каменецкого. – Л.: «Недра», 1983, 359с.*
53. *Русинов В. Л. Метасоматические процессы в вулканических толщах. М.: Наука, 1989. 214 с.*
54. *Самама Ж. К. Выветривание и рудные поля. М.: Мир, 1989. 448 с.*
55. *Сауков А. А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых, издательство МГУ, М. 1963 248с.*
56. *Сафина Н. П., Масленников В. В. Рудокластиты колчеданных месторождений Яман-Касы и Сафьяновское (Урал). Миасс: УрО РАН, 2008, 206с.*
57. *Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л.: ЛГУ, 1967.*
58. *Свешников Г. Б., Добычин С. Л. Гальваническое растворение сульфидов и ореол рассеяния тяжелых металлов // Геохимия, 1965. № 4.*
59. *Седова А., Щербакова Е. П. Продукты изменения биоморфных руд месторождения Яман-Касы при их длительном хранении в лабораторных условиях // Металлогения древних и современных океанов-99. Рудоносность гидротермальных систем. Миасс: ИМин УрО РАН, 1999. С. 231-235.*
60. *Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений – 3-е изд.. М.-Л., издательство АН СССР, 1955, 332с.*
61. *Справочник по растворимости, том III. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами, книга 3. Составитель В.Б. Коган. Л. «Наука», 1970. 199-835с.*
62. *Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. В. В. Масленников, Н. Р. Аюпова, С. П. Масленникова, Г. А. Третьяков, И. Ю. Мелекесцева, Н. П. Сафина, Е. В. Белогуб, Р. Р. Ларж, Л. В. Данюшевский, А. С. Целуйко, А. Г. Гладков, Ю. Д. Крайнев. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. 340с.*
63. *Трофимов О. В. Первые данные о зоне окисления колчеданного месторождения Яман-Касы // Уральский минералогический сборник № 3. Миасс: Имин УрО РАН, 1994. с. 150-154.*

64. Трофимов О. В., Зайков В. В., Сергеев Н. Б., Масленникова С. П. Зона окисления Гайского медноколчеданного месторождения Миасс: Институт минералогии УрО РАН, 1992, 63с.
65. Удачин В. Н., Аминов П. Г., Дерягин В. В., Лонцакова Г. Ф. // Гидрохимия карьерных озер Южного Урала: геологическое строение месторождений и горнопромышленный техногенез/Металлогения древних и современных океанов – 2008. Рудоносные комплекс и рудные фации. Научное издание. Миасс: УрО РАН, 2008. 231-234 с.
66. Удачин В. Н., Аминов П. Г., Лонцакова Г. Ф., Дерягин В. В. // Распределение физико-химических параметров в карьерных озерах Блявинского и Яман-Касинского колчеданных месторождений (Южный Урал). Вестник Оренбургского Государственного университета №5/май 2009, 167-172с.
67. Филиппова К. А. Геохимия процессов техногеназа Бакальских железорудных месторождений (Южный Урал). Автороферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Екатеринбург, 2004. 23с.
68. Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. 218 с.
69. Чарыкова М. В., Кривовичев В. Г., Денмайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. II. Системы M1, M2 // SO4²⁻ - H₂O (M1, M2 = Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, H⁺) при 25°C // Записки Российского минералогического общества. 2010. ч СXXXIX, №1. С3-18.
70. Чухров Ф. В. Зона окисления сульфидных месторождений степной части Казахстана (особенности и закономерности парагенезиса минералов), издательство АН СССР, 1950, 243с.
71. Шадрунова И. В., Орехова Н. Н. Комплексный подход к ресурсовоспроизводящей переработке гидроминерального сырья // Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения 2011): Материалы международного совещания. Екатеринбург: Издательство «Форт Диалог-Исеть», 2011. – 291-293с.
72. Щербакова Е. П., Белогуб Е. В., Звонарева Г. К., Новоселов К. А. Цинк и кобальт в техногенных сульфатах колчеданного месторождения Летнее // Минералогия техногенеза-2004. Миасс: ИМин УрО РАН, 2004. С. 230 – 234Щербакова Е. П., Звонарева Г. К., Никандрова Н. К. Особенности химизма техногенных копицитов Урала // Минералогия техногенеза-2003. Миасс: ИМин УрО РАН, 2003. С. 241 – 244.
73. Щербакова Е. П., Звонарева Г. К., Кораблев Г. Г. Цинк в техногенных сульфатах Южного Урала // Минералогия техногенеза-2002. Миасс:ИМин УрО РАН, 2002. С. 306 – 309.

74. *Щербакова Е. П., Звонарева Г. К., Кораблев Г. Г.* Медь и цинк в мелантеритах Южного Урала // Материалы Уральской минералогической школы-2002: геохимия, минералогия и минерагения меди. Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 2003. С. 79–80.
75. *Щербакова Е. П., Звонарева Г. К., Никандрова Н. К.* Первые находки редких цинксодержащих сульфатов на Урале // Минералогия Урала-IV. Миасс: ИМин УрО РАН, 2003, т.1. С.170 – 171.
76. *Широбокова Т. И.* Стратиформное полиметаллическое и баритное оруденение Урала. Свердловск: УрО АН СССР, 1992, 139с.
77. *Электрокинетические свойства капиллярных систем.* // Монографический сборник экспериментальных исследований, выполненных под руководством член-корра И. И. Жукова и его учениками (О. Н. Григоровым, З. П. Козьминой, А.В. Марковичем, Д.А. Фридрихсбергом), издательство Академии наук СССР, М.-Л., 1956, 355с.
78. *Эммонс В.* Вторичное обогащение рудных месторождений М., Л.: Объединенное научно-техническое издательство НКТП СССР, 1935. 479с.
79. *Юргенсон Г. А.* Зона окисления в многолетнемерзлых горных породах. Записки ВМО. 1997. Ч. СXXX, 5. С. 15–27.
80. *Яхонтова Л. К., Зверева В. П.* Основы минералогии гипергенеза: Учеб. пособие Владивосток: Дальнаука, 2000, 336с.
81. *Яхонтова Л. К., Грудев А. П.* Минералогия окисленных руд: справочное пособие. М.: Недра, 1987. 198 с.
82. *Albarede F.* The Stable Isotope Geochemistry of Copper and Zinc // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* Vol. 55, pp. 409-427, 2004
83. *Albee A. L., Ray L.* Correction factors for electron probe microanalysis of silicate, oxides, carbonates and sulphates. *Analytical Chemistry*, 1970. vol. 42, p.1408-1414. *Alpers C. N., Jambor J. L., Nordstrom D. K., eds.* Sulfate Minerals Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance / *Rev. Mineral. Geochem.*, 2000. V. 40. 608 p.
84. *Bailey S.W.* Nomenclature for regular interstratifications // *American Mineralogist*, Vol. 67, p. 394-398, 1982.
85. *Belogub E. V., Novoselov K. A., Spiro B., Yakovleva B.* Mineralogical and sulphur isotopic features of the supergene profile of Zapadno-Ozernoye massive sulphide and gold-bearing gossan deposit, South Urals // *Mineralogical Magazine*, 2003. V. 67 (2). pp. 339–354.
86. *Belogub E. V., Novoselov K. A., Yakovleva V. A. Spiro B.* Supergene sulphides and related minerals in the supergene profiles of VHMS deposits from the South Urals // *Ore Geology Reviews*, 2008. V.33. Issue 3-4. pp. 239-254.

87. *Bliss J. D., Brosge W. P., Dillon J. T., Dutro J. T., Cathrall J. B., Cady J. W.* Mineral resource of the Wiseman 1° by 3° Quadrangle, Alaska United States department of interior U.S. Geological Survey 1988, 85
88. *Boland M. B., Kelly J. G., Schaffalitzky C.* The Shaimerden supergene zinc deposit, Kazakhstan: a preliminary examination // *Economic Geology*, 2003. Vol. 98. № 4 787-795p.
89. *Boni M., Gilg A., Balassone G., Schneider J., Allen C., Moore F.* Hypogene Zn carbonate ores in the Angouran deposit, NW Iran // *Miner Deposita* (2007) 42:799–820
90. *Boyle R. W.* Geology, geochemistry, and origin of the lead-zinc-silver deposits of the Keno Hill-Galena hill area, Yukon territory (with short descriptions of the tin, tungsten, and gold deposits), 1965, 319p
91. *Boyle R. W.* Native zinc at Keno Hill // *Canadian Mineralogist*, vol. 6, pt. 5, pp. 692-694, 1961
92. *Boyle, R. W.* The geochemistry of gold and its deposits. Geological Survey of Canada, Bulletin 280, 583 p. 1979
93. *Brigatti M. F., Campana G., Medici L., Poppi L.* // The influence of layer charge on Zn²⁺ and Pb²⁺ sorption by smectites // *Clay minerals*, 1996, №31, 477-483p.
94. *Clarc A. H., Sillitoe R. H.* Native Zn and α -Cu, Zn from mina Dulcinea de Llampos, Copiapo, Chile // *Amer. Miner.*, 1970. V. 55. №. 5–6. pp. 1019–1021.
95. *Coppola V., Boni M., Gilg A., Strzelska-Smakowska B.* Nonsulfide zinc deposits in the Silesia–Cracow district, Southern Poland. *Miner Deposita* (2009) 44:559–580, Published online: 29 November 2008, Springer-Verlag 2008.
96. *Dekov V. M., Damyanov Z. K., Kamenov G. D., Bonev I. K., Bogdanov K. B.* Native cooper and α -copper–zinc in sediments from the TAG hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 26°N): nature and origin // *Marine Geology* 161 (1999), pp. 229-245.
97. *Emmons W. H.* The enrichment of ore deposits Washington, Government printing office, 1917, 537p
98. *Grey I. E., Mumme W. G., Mills S. J., Birch W. D., Wilson N. C.* The crystal chemical role of Zn in alunite-tupe minerals: Structure refinements for kintoreite and zincian kintoreite // *American Mineralogist* Vol. 94, № 5-6, may-june 2009, 676-684p.
99. *Higashi S., Miki K., Komareni S.* Hydrothermal synthesis of Zn-smectites // *Clays and Clay Minerals*, 2002. V. 50. No. 3. P. 299–305.
100. *Hitzman Murray W., Reynold Neal A., Sangster D. F., Allen Cameron R., Carman Cris E.* // Classification, Genesis, and Exploration Guides Nonsulfide Zinc Deposits // *Economic Geology Bulletin of the society geologist* - vol. 98 june-july 2003, № 4, 685-715p.
101. *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas).* // by editor S. W. Bailey, Washington. 1991. 725p

102. *Jacquat O., Voegelin A., Kretzschmar R.* Local coordination of Zn in hydroxy-interlayered minerals and implications for Zn retention in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009) 348–363, online at www.sciencedirect.com
103. *Jambor J. L., Dutrizac L. E.* Beaverite-Plumbojarosite solid solutions. *Canadian Mineralogist* Vol. 21, 1983 pp. 101-113.
104. *Kharitonova G. V., Manucharov A. S., Chizhikova N. P., Zemlyanukhin V. N., Chernomorchenko N. I.* Interaction of Pb²⁺ and Zn²⁺ salts with clay minerals // *Int. Agrophysics*, 2004, №18, 231-238p.
105. *Leach. D. L., Dwight C. B., Huston D., Pisarevsky S. A., Taylor R. D., Gardoll S. J.* Sediment-Hosted Lead-Zinc Deposits in Earth History // *Economic Geology*, May 2010, v. 105, p. 593-625.
106. *Myagkaya I. N. Lazareva E. V., Gustaytis M. A., Zhmodik S. M.* Gold and Silver in a System of Sulfide Tailings. Part 2: 1 Reprecipitation on natural // *Journal of Geochemical Exploration* Manuscript Draft , 2015
107. *Park J.* Occurrence of Native Zinc at Hape Creek, Thames. *Trans. N.Z. Inst.*, vol. xxiv, p. 386, 1891
108. *Plimer I.* Broken Hill-type Zn-Bb-Ag deposits / 7-th Freiberg short course in economic geology – Freiberg, TU Bergakademie Freiberg, 2008 – 235p.
109. *Plumlee G. S., Smith K. S. et al.* Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types // *The environmental geochemistry of mineral deposits*. 2000. Vol. 6B. pp. 373–432.
110. *Scott K. M.* Solid solution in, and classification of, gossan-deriver members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. *American Mineralogist*, Volume 72, pp. 178-187. 1987.
111. *Simon G., Essene E. J.* Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides: I. Thermodynamic properties and calculated equilibria // *Economic geology*, vol. 91 №7 1996, pp.1183-1209.
112. *Stormer J. C., Pierson M. L., Tacker R. C.* Variation of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion in apatite during electron microprobe analysis // *American Mineralogist*, 1993 vol. 78, p. 641-648.
113. *Thornber M. R.* Supergene alteration of sulphides VII Distribution of Element During the Gossan-Forming Process // *chemical Geology*, 53, 279-301c, 1985.
114. *Transactioins of the New Zealand Institute vol. XLI (New Issue)* edited and published under the authority of the board of governors of the institute, 1908.

115. *Undabeytia T., Morillo E., Maqueda C.* Adsorption of Cd and Zn on montmorillonite in the presence of a cationic pesticide Clay Minerals (1996) 31,485M-90

Фондовая

1. *Баль В. И., Пужаков Б. А. и др.* Отчет о результатах поисково-оценочных работ, выполненных в 2007-08гг. на Амурском месторождении цинковых руд с подсчетом запасов по состоянию на 01 октября 2008г. Отчет в 12 книгах, 2-х папках. Книга 1. Текст отчета. Челябинск, 2008. 232с.
2. *Белозуб Е. В., Новоселов К. А.* Отчет о результатах выполнения научно-исследовательских работ по теме № 09/07 «Вещественный состав руд и окорудных метасоматитов Амурского месторождения» Миасс, 2008, 205с.
3. *Белозуб Е. В.* Гипергенез сульфидных месторождений Южного Урала. Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Миасс, 2009, 537с
4. *Ротарь А. Ф., Ротарь З. М., Гуляев Ю. А., Тамбовцев В. В.* – Отчет по объектам: «Геологическое доизучение масштаба 1:50000. Ирмельская площадь, планшеты №-40-58-В и №-40-58-Г (зап. половина)» и «Поиски полиметаллических руд в масштабе 1:50000 Авкярский участок» Том 1 – текст, Уфа, 1976, 258с.
5. *Смирнова Т. В., Юшков Ю. Н.* Отчет о результатах детальных поисковых работ на медноцинковые руды на площади рудного поля Амурского месторождения в Брединском районе Челябинской области за 1977-1979 годах (в 2-х томах), том I (текст отчета с текстовыми приложениями), Магнитогорск, 1979, 149с.
6. *Шафигуллина Г. Т.* Геоэкологические условия процессов техногенеза Учалинской геотехнической системы (Южный Урал) / диссертация на соискание ученой степени к.г.-м.н., Москва 2009
7. *Штейнберг А. Д., Абдуллин Р. З., Скопина Н. А., Шумаков Ю. В., Молибога Б. И., Кузьмичев В. В.* Отчет о результатах геофизических и геолого-поисковых работ м-ба 1:25000 на площади Амамбайской и Амурской рудоносных зон в Агаповском, Кизильском и Брединском районах Челябинской области за 1972-76гг. Том 1 – текст отчета. Челябинск-Магнитогорск, 1976, 294с.
8. *Шумихин Е. А., Грунвальд В. П., Топко И. П.* Отчет по работам Верхне-Аршинской поисково-разведочной партии на свинец, проведенным в Белорецком районе Башкирской АССР в 1950-1956, Уфа, 1956г., 204с.

**Состав гидроксидов железа
Амурское месторождение**

образец	Спектр	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	BaO	PbO	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Ам 117/ 17,3	1177a	0,00	0,00	6,05	3,14	0,78	0,72	0,00	0,00	0,43	0,00	0,41	0,00	0,00	65,66	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	77,54
	1177b	0,00	0,51	5,91	3,62	0,85	0,75	0,00	0,00	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00	64,74	0,00	0,36	0,00	0,00	0,00	77,38
	1177c	0,00	0,00	3,63	2,37	0,62	0,65	0,00	0,00	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	62,47	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	70,80
	1177d	0,00	0,48	5,67	3,51	0,76	0,42	0,00	0,00	0,66	0,00	0,00	0,00	0,00	65,86	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	77,68
	1177e	0,00	0,58	5,59	3,59	0,76	0,67	0,00	0,00	0,74	0,00	0,25	0,00	0,00	66,13	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	78,64
	1177f	0,00	0,40	5,57	3,47	0,69	0,77	0,00	0,00	0,50	0,00	0,18	0,00	0,00	64,78	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	76,58
	1177g	0,00	0,12	1,28	2,08	0,25	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,36	0,00	0,00	81,91	0,00	0,00	0,00	0,00	1,06	87,18
	1177h	0,28	0,45	5,76	3,10	0,89	0,42	0,00	0,00	0,35	0,00	0,34	0,00	0,00	63,19	0,00	0,45	0,00	0,00	0,00	75,24
	1177i	0,00	0,48	6,12	2,22	1,03	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00	0,54	0,00	0,00	66,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	77,70
	1177j	0,00	0,00	1,32	2,20	0,69	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,34	0,00	0,00	81,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	86,75
	1177k	0,00	0,38	5,10	3,08	0,73	0,25	0,00	0,00	0,31	0,00	0,34	0,00	0,00	65,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	75,33
	1177l	0,00	0,50	6,76	2,44	1,01	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,61	0,00	0,00	68,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	80,28
	1177m	0,00	0,00	3,78	4,54	0,78	0,00	0,00	0,88	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	72,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	82,51
	1177n	0,00	0,00	6,48	2,35	0,78	0,00	0,00	0,00	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00	65,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	75,62
	1177o	0,00	0,51	6,20	4,00	0,87	0,60	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	64,66	0,00	0,55	0,00	0,00	0,00	77,74
	1177p	0,00	0,58	5,99	3,25	0,78	0,50	0,00	0,00	0,39	0,00	0,32	0,00	0,00	66,71	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	79,03
	1177r	0,00	0,56	6,22	3,19	0,80	0,57	0,00	0,00	0,35	0,00	0,36	0,00	0,00	66,10	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	78,80
	1177s	0,00	0,00	3,36	3,59	0,89	0,27	0,00	0,23	0,27	0,00	0,30	0,00	0,00	78,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	87,01
	1177t	0,00	0,03	5,48	1,99	3,12	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,34	0,00	0,00	66,77	0,00	0,00	0,00	0,00	8,08	85,92
	1177u	0,00	0,00	2,12	2,42	0,55	0,20	0,00	0,00	0,18	0,00	0,36	0,00	0,00	76,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	81,96
	1177v	0,00	0,76	5,93	4,45	1,15	0,57	0,00	0,00	0,73	0,00	0,32	0,00	0,00	65,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	79,68
	1177w	0,00	0,80	5,84	4,15	0,99	0,55	0,00	0,00	0,92	0,00	0,29	0,00	0,00	66,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	79,81
	1177x	0,00	0,61	6,33	2,67	0,82	0,85	0,00	0,12	0,50	0,00	0,55	0,00	0,00	69,06	0,19	0,39	0,00	0,00	1,40	83,50
	1177y	0,38	0,83	6,86	3,47	1,03	0,62	0,00	0,00	0,60	0,00	0,45	0,00	0,00	60,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	75,15
	1177z	0,00	0,68	4,87	4,28	0,89	0,52	0,00	0,00	0,87	0,00	0,30	0,00	0,00	64,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	76,89
	13070b	0,00	0,00	1,34	1,97	0,37	0,37	0,00	0,00	0,07	0,00	0,39	0,00	0,00	81,98	0,00	0,00	0,00	0,00	1,94	88,43
	13070j	0,00	0,00	0,98	2,18	0,30	0,42	0,00	0,00	0,14	0,00	0,39	0,00	0,00	83,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	88,11
среднее		0,02	0,34	4,84	3,09	0,86	0,40	0,00	0,05	0,42	0,00	0,29	0,00	0,00	69,11	0,01	0,17	0,00	0,00	0,46	
станд. откл		0,09	0,30	1,88	0,80	0,50	0,28	0,00	0,17	0,23	0,00	0,18	0,00	0,00	6,72	0,04	0,22	0,00	0,00	1,60	

Приложение 1, таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Ам 118/30	12322a	0,00	0,00	4,35	1,30	0,32	0,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	68,21	0,00	0,41	2,50	0,00	0,00	77,46
	12322g	0,00	0,00	1,40	2,05	0,34	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	80,46	0,00	0,00	0,00	0,00	1,35	86,03
среднее		0,00	0,00	2,87	1,68	0,33	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	74,33	0,00	0,21	1,25	0,00	0,68	
станд. откл		0,00	0,00	2,08	0,53	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,66	0,00	0,29	1,76	0,00	0,96	
Ам 118/31	12323a	0,00	0,13	0,42	1,58	1,03	0,30	0,00	0,00	0,27	0,00	0,52	0,00	0,00	78,98	0,00	0,00	0,00	0,00	1,59	84,82
	12323d	0,00	0,20	6,20	1,20	3,78	1,10	0,00	0,00	0,27	0,00	1,29	0,00	0,00	58,60	0,00	0,00	0,00	1,93	2,51	77,06
	12323e	0,00	0,00	0,47	1,60	1,10	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,54	0,00	0,00	80,26	0,00	0,00	0,00	0,31	1,02	85,56
	12323f	0,00	0,00	1,04	1,52	0,76	0,35	0,00	0,00	0,24	0,00	0,73	0,00	0,00	80,16	0,00	0,00	0,00	0,00	1,13	85,93
	12323g	0,00	0,22	1,98	2,50	1,24	0,27	0,00	0,00	0,34	0,00	0,27	0,00	0,00	70,85	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	78,18
	12323h	0,00	0,00	0,59	2,22	0,99	0,30	0,00	0,00	0,28	0,00	0,46	0,00	0,00	76,33	0,00	0,00	0,00	0,00	1,02	82,18
	12323m	0,00	0,00	0,98	1,54	0,80	0,27	0,00	0,00	0,21	0,42	0,52	0,20	0,00	81,91	0,00	0,00	0,00	0,00	1,75	88,61
	12323p	0,00	0,00	6,48	40,56	3,85	1,30	0,00	0,00	0,22	0,30	0,00	0,00	0,00	38,50	0,00	0,00	0,00	0,00	2,69	93,91
	12323r	0,00	0,00	1,36	8,92	0,96	0,40	0,00	0,00	0,22	0,00	0,80	0,00	0,00	77,94	0,00	0,00	0,00	0,00	1,09	91,69
	12323w	0,00	0,00	1,59	1,71	0,96	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,55	0,00	0,00	79,69	0,00	0,00	0,00	0,00	1,57	86,32
	13069c	0,00	0,00	4,70	1,93	0,85	0,82	0,00	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	72,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	81,49
	13069d	0,00	0,00	0,00	1,71	0,82	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,77	0,00	0,00	81,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	84,90
	13069h	0,00	0,00	3,31	1,78	0,55	0,57	0,00	0,00	0,21	0,00	0,54	0,00	0,00	72,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	79,07
среднее		0,00	0,04	2,24	5,29	1,36	0,45	0,00	0,00	0,23	0,06	0,54	0,02	0,00	73,06	0,00	0,04	0,00	0,17	1,10	
станд. откл		0,00	0,08	2,22	10,79	1,10	0,40	0,00	0,00	0,08	0,14	0,34	0,06	0,00	12,16	0,00	0,14	0,00	0,54	0,92	

Приложение 1, таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Ам 117/23.1	13011b	0,00	0,00	0,66	2,80	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	63,84	0,00	0,00	0,00	0,00	1,77	69,72
	13011c	0,00	0,00	0,79	1,93	0,41	0,32	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	70,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	74,02
	13011d	0,00	0,00	0,53	2,29	0,34	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	72,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	75,92
	13011g	0,00	0,00	0,09	4,21	0,00	0,00	2,55	0,25	0,00	0,58	0,00	0,00	0,00	75,11	0,00	0,00	0,00	0,00	3,22	86,02
	13011h	0,00	0,00	0,68	3,53	0,30	0,37	1,19	0,00	0,13	0,32	0,00	0,00	0,00	65,62	0,00	0,00	0,00	0,00	2,49	74,63
	13011i	0,00	0,00	0,91	3,34	0,57	0,17	1,38	0,11	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	74,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	81,41
	13011l	0,00	0,00	0,93	2,67	0,66	0,35	0,00	0,00	0,07	0,28	0,00	0,12	0,00	80,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	86,03
	13011o	0,00	0,00	0,79	2,80	0,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	78,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	82,69
	13011p	0,00	0,00	0,77	3,04	0,00	0,00	2,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	68,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	74,58
	13011u	0,00	0,00	1,13	2,80	1,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	78,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	83,64
	13011v	0,00	0,00	1,21	2,25	1,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	83,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	88,42
	13011w	0,00	0,00	1,15	2,33	1,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	82,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	87,35
	13011x	0,65	0,00	1,04	2,35	1,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,52	0,00	0,00	0,00	77,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	83,42
	13011y	0,69	0,00	1,32	2,57	1,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	80,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	86,48
	13011z	0,00	0,00	1,04	2,44	1,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	78,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	83,36
среднее		0,09	0,00	0,87	2,76	0,75	0,14	0,50	0,02	0,01	0,14	0,00	0,01	0,00	75,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	
станд. откл		0,23	0,00	0,31	0,59	0,57	0,20	0,92	0,07	0,04	0,20	0,00	0,03	0,00	6,07	0,00	0,00	0,00	0,00	1,07	
Ам 118/33.1	13063d	0,00	0,00	4,25	3,12	1,44	0,00	0,32	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	66,01	1,30	0,56	0,00	0,00	2,99	80,34
	13063a	0,00	0,22	0,96	7,62	0,92	0,00	0,00	0,10	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	66,74	0,00	0,67	0,00	0,00	2,81	80,20
	13064b	0,00	0,00	3,55	1,73	0,44	0,57	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	71,00	0,69	0,63	0,00	0,00	0,00	78,77
	13064i	0,40	0,17	1,68	3,42	0,34	0,87	0,00	0,00	0,35	0,13	0,00	0,00	0,00	81,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	89,09
среднее		0,10	0,10	2,61	3,97	0,78	0,36	0,08	0,02	0,25	0,03	0,00	0,00	0,00	71,37	0,50	0,47	0,00	0,00	1,45	
станд. откл		0,20	0,11	1,54	2,54	0,51	0,44	0,16	0,05	0,11	0,07	0,00	0,00	0,00	7,24	0,63	0,31	0,00	0,00	1,67	
Ам 116/25.5	13074b	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,75	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	12,65	61,61	0,00	3,95	0,00	0,00	0,00	79,13
	13074c	0,00	0,00	0,09	1,30	0,66	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,67	75,09	0,00	1,31	0,00	0,00	0,00	79,31
среднее		0,00	0,00	0,05	0,65	0,33	0,46	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	6,66	68,35	0,00	2,63	0,00	0,00	0,00	
станд. откл		0,00	0,00	0,07	0,92	0,47	0,41	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	8,47	9,53	0,00	1,87	0,00	0,00	0,00	

Верхне-Аршинское месторождение

№ образца	Спектр	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	FeO	CuO	ZnO	PbO	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
6005-4	12320b	-	-	1,49	1,71	-	0,20	-	-	75,79	-	-	-	79,19
	12320c	-	0,48	0,17	2,22	-	-	-	-	78,62	-	-	-	81,49
	12320d	-	-	0,26	2,16	-	0,45	-	-	82,77	-	-	-	85,65
	12320e	-	-	2,29	1,43	-	0,30	-	-	75,38	-	-	-	79,40
	12320f	-	-	1,55	1,30	-	0,22	-	-	77,33	-	-	-	80,41
	12320g	-	-	0,89	1,18	-	-	-	-	81,60	-	0,52	-	84,19
	12320h	0,18	-	0,57	1,20	-	-	-	-	78,61	-	-	-	80,55
	12320i	-	-	0,83	0,92	-	-	-	-	80,24	-	0,47	-	82,46
	12320j	-	-	1,04	1,11	-	-	-	-	80,29	-	-	-	82,44
	12320k	-	-	1,19	0,90	-	-	-	-	80,99	-	0,42	-	83,50
	12320l	-	-	0,53	1,45	-	-	-	-	74,54	-	1,56	0,43	78,51
	12320m	-	-	0,49	1,52	-	0,20	-	-	76,32	-	1,01	-	79,53
	12320n	-	-	-	2,31	-	-	-	-	75,61	-	1,69	0,76	80,37
	12320p	-	-	0,60	1,22	-	-	-	-	75,81	-	0,70	0,38	78,72
	12320q	0,22	0,15	0,17	2,03	-	-	-	-	78,40	-	0,35	-	81,32
	12320u	-	-	0,32	2,80	-	0,40	-	-	81,53	-	-	-	85,05
12320v	-	-	1,40	0,77	-	-	-	-	77,74	-	-	-	79,91	
12320y	-	-	0,64	2,31	-	0,37	-	-	74,23	0,55	-	-	78,11	
12320z	-	-	0,89	2,33	-	0,40	-	-	73,23	0,41	-	-	77,26	
12320a'	-	-	0,11	2,70	-	0,22	-	-	80,53	0,64	-	-	84,21	
среднее		0,02	0,03	0,77	1,68	-	0,14	-	-	77,98	0,08	0,34	0,08	
станд. откл		0,06	0,11	0,59	0,63	-	0,17	-	-	2,80	0,20	0,53	0,20	

Приложение 1, таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
6005-5	12321b	-	0,32	0,43	2,65	-	-	-	-	75,38	-	0,36	-	79,14
	12321c	-	-	0,93	4,64	-	-	-	0,15	81,31	-	-	-	87,03
	12321d	-	-	0,93	4,94	-	0,17	-	-	81,19	-	-	-	87,23
	12321e	-	-	0,89	4,88	-	0,25	-	0,14	82,76	-	-	-	88,92
	12321f	-	0,15	3,21	2,12	0,23	-	-	-	72,15	-	0,68	-	78,54
	12321g	-	-	0,87	2,03	-	-	-	-	82,91	-	1,36	-	87,17
	12321h	-	-	0,91	4,71	-	0,12	-	-	80,61	-	-	-	86,35
	12321i	-	0,22	0,59	2,97	-	0,15	-	-	78,13	-	0,86	-	82,91
	12321j	-	0,15	0,79	3,04	-	-	-	-	76,91	-	0,92	0,36	82,17
	12321k	-	-	0,74	3,12	-	-	0,18	-	75,95	-	-	-	80,00
	12321l	-	-	0,17	2,85	-	-	-	-	76,92	-	0,71	-	80,64
	12321m	-	-	0,94	1,80	0,23	0,22	-	-	82,50	-	-	-	85,70
	12321n	-	-	1,81	3,06	-	0,32	-	-	75,72	-	0,60	-	81,52
	12321o	-	-	1,40	1,75	0,27	0,40	-	0,18	85,85	-	-	-	89,86
среднее		-	0,06	1,04	3,18	0,05	0,12	0,01	0,03	79,16	-	0,39	0,03	
станд. откл		-	0,10	0,74	1,15	0,10	0,14	0,05	0,07	3,83	-	0,46	0,10	

Приложение 1, таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
6005-6	13010b	-	-	3,46	3,25	-	0,40	-	-	69,21	-	0,54	-	76,86
	13010c	-	-	3,12	2,80	-	0,40	-	-	68,60	-	0,46	-	75,38
	13010d	-	-	2,80	2,59	-	0,30	-	-	71,44	-	0,87	-	78,00
	13010e	-	-	0,96	2,78	-	0,50	-	-	81,20	-	-	-	85,45
	13010f	-	-	2,06	3,49	-	1,72	-	-	66,80	-	1,17	-	75,23
	13010g	-	-	2,08	3,21	-	1,60	-	-	65,41	-	1,17	-	73,46
	13010h	-	0,22	2,25	3,98	-	1,32	-	-	66,68	-	0,97	-	75,42
	13010i	-	0,33	1,66	4,17	-	1,12	-	-	69,92	-	1,26	-	78,47
	13010j	-	-	1,38	5,67	-	0,87	-	-	68,80	-	1,61	-	78,33
	13010k	-	0,27	0,93	4,15	-	0,70	-	-	71,50	-	1,23	-	78,78
	13010l	-	-	0,19	1,90	-	0,27	-	-	76,62	-	-	-	78,99
	13010m	-	-	0,25	1,93	-	0,65	-	-	83,30	-	-	-	86,12
	13010n	-	-	1,36	3,76	-	1,00	-	-	71,70	-	1,03	-	78,85
	13010o	-	-	1,06	2,91	-	0,65	-	0,13	82,27	-	-	-	87,01
	13010p	-	-	0,25	1,41	-	0,87	-	-	86,02	-	-	-	88,55
	13010q	-	-	0,36	1,67	-	0,75	-	-	84,83	-	-	-	87,61
	13010r	-	-	1,64	1,50	-	0,57	-	-	83,37	-	-	-	87,08
	13010s	-	-	1,89	2,74	-	0,80	-	-	74,51	-	0,76	-	80,70
	13010t	-	-	0,32	1,39	-	0,90	-	-	85,73	-	-	-	88,34
	13010u	-	-	0,34	1,54	-	0,72	-	-	85,86	-	-	-	88,47
	13010v	-	-	0,25	1,52	-	0,87	-	-	82,85	-	-	-	85,49
	13010w	-	-	1,98	2,61	-	0,90	-	-	75,34	-	0,52	-	81,35
	13010x	-	-	0,91	1,84	-	0,75	-	-	85,23	-	-	-	88,73
	13010z	-	-	1,47	3,96	-	1,12	-	-	75,08	-	0,30	-	81,93
	13010b'	-	-	1,28	4,11	-	1,12	-	-	73,87	-	1,11	-	81,49
	13010d'	-	-	1,76	3,94	-	1,57	-	-	75,80	-	0,67	-	83,74
среднее		-	0,03	1,38	2,88	-	0,86	-	0,00	76,23	-	0,53	-	
станд. откл		-	0,09	0,92	1,13	-	0,38	-	0,02	6,98	-	0,53	-	

Приложение 1, таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
6005-14	13095b	-	-	0,59	3,02	-	2,37	-	-	69,10	-	1,89	-	76,96
	13095d	-	-	-	1,52	-	0,42	-	-	75,03	-	0,51	-	77,48
	13095f	-	-	0,15	3,36	-	0,52	-	-	71,08	-	2,33	-	77,44
среднее		-	-	0,25	2,63	-	1,11	-	-	71,74	-	1,58	-	
станд. откл		-	-	0,30	0,98	-	1,10	-	-	3,02	-	0,95	-	
6005-13	13123a	-	-	1,17	2,18	0,23	0,25	-	-	73,81	-	0,66	-	78,30
	13123b	-	0,18	0,59	2,01	0,34	0,65	-	-	78,31	-	0,40	-	82,48
	13123c	-	-	0,51	2,72	-	0,45	-	-	78,85	-	-	-	82,53
	13123e	-	-	0,59	1,05	-	0,15	-	-	78,18	-	-	-	79,96
	13123f	-	-	0,59	1,11	0,25	0,22	-	-	75,14	-	-	-	77,32
	13123g	-	-	0,66	1,13	-	0,57	-	-	79,58	-	-	-	81,95
	13123h	-	-	0,74	1,18	0,21	0,55	-	-	77,22	-	-	-	79,88
	13123i	-	-	0,47	1,54	0,23	0,20	-	-	78,21	-	-	-	80,65
среднее		-	0,02	0,66	1,62	0,16	0,38	-	-	77,41	-	0,13	-	
станд. откл		-	0,06	0,22	0,62	0,14	0,20	-	-	1,96	-	0,25	-	
6005-12	13094b	0,00	0,00	0,00	0,96	0,00	0,25	0,00	0,00	72,33	0,00	0,35	0,00	73,89
	13094f	0,00	0,00	0,00	2,95	0,00	0,47	0,00	0,00	73,30	0,00	1,46	0,00	78,19
	13094h	0,00	0,00	0,00	2,46	0,00	0,50	0,00	0,00	74,33	0,00	0,67	0,00	77,97
среднее		-	-	-	2,12	-	0,41	-	-	73,32	-	0,83	-	
станд. откл		-	-	-	1,04	-	0,14	-	-	1,00	-	0,57	-	

Примечание: анализы выполнены на СЭМ Vega3 Tescan с EDA автором диссертации

Результаты электронографических исследований

№ п.п.	проба	месторождение, обстановка	минерал	параметры элементарной ячейки				
				a (Å)	b (Å)	c (Å)	asinβ	β (°)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Ам 80/315.6-316.6	Амурское, линейная зона окисления	хлорит		8.99		8.994	
2	Ам 80/316.6-316.8	Амурское, линейная зона окисления	хлорит	5.147	9.006	29.470		95.576
3	Ам 80/329.9-330.4	Амурское, линейная зона окисления	хлорит		8.934		5.006	
			смектит		9.2			
4	Ам 80/331.8-332.1	Амурское, линейная зона окисления	хлорит		9.12		5.236	
			талък		9.18			
5	Ам 82/8.8	Амурское, кора выветривания	хлорит		9.0		5.2	
6	Ам 82/16.6-17.2	Амурское, кора выветривания	хлорит		9.2		5.3	
			слюда(?)		8.9		5.18	
7	Ам 82/91.8	Амурское, линейная зона окисления	хлорит	5.18	8.98	15.66		96.0
8	Ам 82/99.7	Амурское, линейная зона окисления	хлорит	5.183	9.09	15.838		95.368
			слюда		9.072		5.128	
9	Ам 82/134.4	Амурское, линейная зона окисления	хлорит		9.16		5.24	
			слюда		9.10		5.13	
10	Ам 100/211-212	Амурское, линейная зона окисления	хлорит		8.982		4.914	
11	Ам 100 /230-232	Амурское, линейная зона окисления	хлорит	5.188	8.946			101.92
			слюда		9.24			
12	Ам 109/18.4	Амурское, кора выветривания	слюда	5.372	9.234	10.294		99.79
13	Ам 109/26.4-40.5	Амурское, кора выветривания	хлорит		9.006		5.158	
			слюда		9.006		5.254	
14	Ам 109/236.2-236.7	Амурское, линейная зона окисления	хлорит		8.97		4.99	

Приложение 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
15	Ам 109/387.0-388.5	Амурское, линейная зона окисления	тальк		9.144		5.216	
16	Ам 109/393.5-393.7	Амурское, линейная зона окисления	хлорит	5.186	9.066	14.174		96.48
			слюда		8.838		5.098	
			тальк		9.10			
17	ПС 2/157	Амурское, линейная зона окисления	слюда	5.16	8.98	21.3		95.3
18	6003-1	Верхне-Аршинское, техногенные отложения временного водотока	слюда(?)		8.976		5.156	
			каолинит(?)		8.838		5.09	
19	6003-1/1	Верхне-Аршинское, техногенно-трансформированные элювиально-делювиальные отложения в русле временного водотока	хлорит	5.14	9.012	15.637		93.92
			смешаннослойный минерал со слюдяными пакетами		8.952			
20	6003-8	Верхне-Аршинское, техногенные отложения временного водотока	хлорит	5.189	9.054	17.393		97.25
			смешаннослойный минерал со слюдяными пакетами		9.00			
21	6003-8/1	Верхне-Аршинское, техногенно-трансформированные элювиально-делювиальные отложения в русле временного водотока	каолинит(?)		9.096			
			хлорит		8.94		5.142	
			слюда		8.832		5.17	
22	6003-18	Верхне-Аршинское, фоновые элювиально-делювиальные отложения	хлорит		9.19			
			каолинит(?)		9.006			
			слюда(?)		8.898			
23	6000-27	Верхне-Аршинское филлит, северный борт карьера 1.	слюда 2M ₁	5.182	9.00	19.677		97.493
24	3141-5	Верхне-Аршинское филлит. 2 км от карьера	слюда	5.24 ^Å	9.01	18.79		97.0
			каолинит		8.89		5.1	
25	3136-2	Верхне-Аршинское, кварцевая («маршаллитовая») сыпучка, карьер 1	слюда	5.219	9.018	19.475		95.394
			каолинит	5.155	8.11	15.410		95.17