Федеральное государственное бюджетное учреждение
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫЙ ИНСТИТУТ
ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
(ФГБУ «ЦНИГРИ»)

С.С. Двуреченская

ГИПЕРГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ СЕРЕБРЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Москва
ЦНИГРИ
2022

УДК 549.905:553.412

Двуреченская С.С. Гипергенные минералы серебряных месторождений. Издание второе, дополненное. – М.: ЦНИГРИ, 2022. – 246 с.

Научное издание

Научный редактор первого издания: доктор геолого-минералогических наук Л.А. Николаева
Рецензент второго издания: доктор геолого-минералогических наук Р.Г. Кравцова

Обобщены материалы по изучению зоны гипергенеза серебряных месторождений разных минеральных типов, находящихся в криогенных областях. Детально, с применением современных методов исследования, охарактеризовано около 80 гипергенных минералов. Большинство из них представляют первые находки в Дукатском рудном районе и на Асгатском месторождении Монголии. Впервые приведены сведения о химическом составе, структурных, ИК-спектроскопических и термических параметрах для многих крайне редких минералов. Указаны основные факторы, определяющие специфические черты зоны гипергенеза и ее этапы формирования; выявлены последовательность и зональность гипергенного минералообразования; типоморфные особенности гипергенных минералов. Изложены результаты экспериментальных исследований механизма окисления сульфидов и сульфосолей серебра, осаждения пластинчатого самородного серебра и растворения гипергенных минералов.

Приложение состоит более чем из 200 фотографий, демонстрирующих кристаллографические особенности гипергенных минералов, их генетические разновидности и микроморфологию. Представлены также цветные фотографии уникальных образцов гипергенного самородного серебра и снимки электронно-микроскопических изображений, иллюстрирующих внутреннее строение серебра и акантита. Отражены взаимоотношения минералов и распределение в них самородного серебра и акантита, что способствует решению многих генетических, прогнозных и технологических задач.

Книга представляет интерес для минералогов и специалистов в области прогнозирования, поисков, разведки и технологии обогащения серебряных руд. Может быть использована работниками минералогических музеев, а также в качестве учебного пособия для студентов геологических вузов.

Dvuretchenskaya S.S. Hypergene minerals from silver deposits. Enlarged edition. M.: TsNIGRI, 2022. – 246 p.

Materials dealing with studies of a zone of hypergenesis of silver ore deposits belonging to various types of minerals in cryogenic areas are generalized. About 80 hypergene minerals are described in detail using modern research methods. Most of them represent first finds in the Dukat ore district (Russia) and in the Asgat deposit (Mongolia). Information on chemical composition, structural, infrared spectroscopic and thermic parameters for many extremely rare minerals is cited for the first time. Principal factors determining the specific peculiarities of a hypergenesis zone and its stages of forming, sequence and zonation of hypergene mineral formation; typomorphic features of hypergene minerals are indicated. Results of experimental research of oxidation mechanism of sulfides and silver sulphosalts, precipitation of lamellar native silver and dissolution of hypergene minerals are shown.

The appendix «Photographs Hypergene Minerals» consists of more than 200 photos demonstrating crystallographic varieties of both widely known and rare exogenic minerals, their genetic varieties and micromorphology. Color photographs of unique samples of hypergene native silver as well as photos of images obtained with an electronic microscope illustrating internal composition of silver and acanthite are also represented. Interrelations between minerals and distribution of native silver and acanthite in them are shown, which favour the solution of numerous genetic, prediction and technological problems.

The book is of interest for mineralogists and of specialists in the sphere of prediction, prospecting exploration and mineral processing technology of silver ores. It can be used by mineralogical museum staff and as a manual for geology students.

© С.С. Двуреченская, 2022
© ФГБУ «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов», 2022

ISBN 978-5-85657-038-9

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.
ПРЕДИСЛОВИЕ 4
Глава 1
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК СЕРЕБРЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ 8
Месторождения Дукатского рудного района 8
Дукатское золото-серебряное месторождение 8
Арылахское и Лунное золото-серебряные месторождения 18
Гольцовое серебро-полиметаллическое месторождение 21
Тидидское серебро-полиметаллическое месторождение 23
Доронинское золото-серебро-олово-полиметаллическое месторождение 24
Асгатское серебро-сурьмяное месторождение 26
Глава 2
ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА 30
Основные факторы развития зоны гипергенеза в криолитозоне 30
Этапы формирования зоны гипергенеза 36
Глава 3
МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА 38
Методы и методика исследований гипергенных минералов 41
Характеристика гипергенных минералов 43
Самородные элементы 43
Сульфиды и сульфосоли 50
Оксиды и гидроксиды 64
Сульфаты 95
Арсенаты, арсено-сульфаты, фосфо-сульфаты, фосфаты 127
Карбонаты 143
Силикаты 152
Галогениды 157
Вольфраматы 160
Глава 4
ТИПОМОРФИЗМ ГИПЕРГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ СЕРЕБРЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ 162
Экспериментальное исследование механизма окисления сульфидов и серебряных минералов 162
Последовательность гипергенного минералообразования 165
Вопросы типоморфизма минералов в криолитозоне 167
ВЫВОДЫ 169
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 171
ПРИЛОЖЕНИЕ
Гипергенные минералы серебряных месторождений 185

ПРЕДИСЛОВИЕ

Изучению закономерностей формирования зоны гипергенеза рудных месторождений уделяется большое внимание в России и за рубежом, о чем убедительно свидетельствует ежегодное появление множества статей об окисленных рудах. Однако большинство этих работ посвящено частным вопросам минералогии и геохимии окисленных руд. Комплексные исследования продуктов гипергенных преобразований и анализ процесса окисления на современном научном уровне проводятся сравнительно редко.

Первой обобщающей отечественной работой по минералогии и генезису окисленных руд является книга С.С. Смирнова «Зона окисления сульфидных месторождений», опубликованная в 1936 г. и переизданная в 1951 г. Позже появились работы, посвященные минералогии окисленных руд колчеданных, свинцово-цинковых, молибден-вольфрамовых, кобальт-никелевых месторождений. На примере колчеданного месторождения Блява на Южном Урале Т.Н. Шадлун (1948) выделены подзоны оксидов, ярозита, кремнисто-гипсовой и колчеданной сыпучек, а также зона вторичного сульфидного обогащения. В.Ф. Чухровым (1950) выявлен сложный минеральный состав окисленных руд на сульфидных месторождениях Казахстана и впервые предпринята попытка определения последовательности формирования зоны окисления. Стадии окисления, минеральный состав и парагенетические ассоциации окисленных руд подробно рассмотрены Л.К. Яхонтовой (1972) на примере арсенидного кобальт-никелевого месторождения Хову-Аксы. Помимо этого ею проведены экспериментальные работы по электрохимическому растворению арсенидов, позволившие получить дополнительные сведения о вероятных физико-химических условиях развития зоны окисления на начальной стадии ее становления.

Для золото-серебряных месторождений проблема формирования окисленных руд оказалась менее изученной, хотя она издавна привлекала внимание зарубежных и отечественных исследователей. Одним из первых занялся изучением зоны окисления сульфидных месторождений, в том числе и золото-серебряных, В. Эммонс. В своей работе «Вторичное обогащение рудных месторождений», изданной в 1917 г. и переведенной на русский язык в 1935 г., он подробно рассмотрел подземную циркуляцию грунтовых вод, физико-химические условия процессов окисления рудных месторождений и дал оценку масштабам вторичного обогащения. Им установлено наличие двух горизонтов, обогащенных золотом и серебром: вблизи поверхности и в подзоне цементации.

Менее подробное трактование этой проблемы находим в монографии В. Линдгрена «Минеральные месторождения», опубликованной в 1928 г. и изданной на русском языке в 1935 г. Он работал на золото- и медноколчеданных месторождениях Колорадо и обнаружил гипергенное самородное золото в нижней части зоны окисления. Им также выявлена вертикальная зональность в распределении минералов серебра.

В.Ф. Чухров (1950), В.А. Крейтер (1958), М.Н. Альбов (1960) убедительно показали практическое значение гипергенного золота на месторождениях Урала и Казахстана. Ими высказано мнение о многообразии форм миграции золота в зоне окисления (суспензионная, коллоидная, в виде комплексных соединений с галогенами, сульфат- или тиосульфат-ионов и в форме органокомплексов), происходящей под действием электрохимических реакций и гравитационных сил.

Вопросы, касающиеся развития зоны окисления в криогенных областях, в литературе практически не рассматривались. Наиболее заметный вклад в изучение этой проблемы внес В.М. Питулько. Им выявлена вторичная зональность золоторудных месторождений перигляциальных областей и показана возможность перераспределения зо-

лота в зоне окисления месторождений субарктической области в форме комплексных политионатных соединений.

Перечисленные работы в большей степени относились к золоту и в значительно меньшей — к серебру. Единственной книгой по исследованию поведения серебра в зоне гипергенеза серебряных месторождений является монография Р. Бойла (1968) на английском языке. На примере месторождения Кено-Хилл в Канаде он рассмотрел процессы окисления серебросодержащих рудных тел и сделал вывод о том, что серебро ведет себя по-разному в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала и pH среды, присутствия в растворах различных компонентов, особенно Fe, Mn, Sb, и наличия первичных сульфидов.

Этот «пробел» требуется восполнить прежде всего в связи с тем, что часто окисленные серебряные руды настолько существенно отличаются от первичных по содержанию серебра, что экстраполяция их параметров на глубину может привести к грубым ошибкам в оценке запасов и качества руд. В зависимости от минерального состава руд, физико-механических свойств и химического состава вмещающих пород, структурно-тектонических и ландшафтных условий на различных месторождениях наблюдаются широкие вариации глубины распространения зоны окисления и перераспределения полезных компонентов. Развитие мощной зоны окисления — основная причина выделения на месторождениях технологических типов руд, поскольку, как отмечалось, первичные и окисленные руды в большинстве случаев существенно разнятся по минеральным ассоциациям и гранулометрии серебряных минералов и соответственно по обогатимости.

Нерешенность ряда вопросов при изучении серебряных месторождений до некоторой степени объясняется тем, что до 1980 г. специализированные поиски месторождений серебра в СССР не проводились, а основной объем добычи серебра приходился на долю комплексных серебросодержащих месторождений. Увеличение потребления серебра вызвало необходимость поисков, разведки и освоения собственно серебряных месторождений. Первым таким объектом оказалось Дукатское месторождение. Геологическое строение этого объекта и минеральный состав эндогенных руд достаточно полно были изучены М.М. Константиновым, М.С. Сахаровой, И.С. Раевской, В.В. Крыловой, Н.П. Варгуниной, Ю.С. Берманом и др. Однако при проведении геологоразведочных работ на месторождении не были выделены и оконтурены окисленные руды, их минералогия специально не изучалась, не рассматривались и генетические вопросы, решение которых требовало детального исследования минералогии, стадийности и зональности окисленных руд, а также учета того факта, что формирование зоны гипергенеза на месторождении происходило в криогенной обстановке. Окисленные руды месторождения изучались автором данной работы в 1980–1987 гг.

После завершения разведки этого уникального месторождения геологоразведочные работы проводились на других собственно серебряных месторождениях в Магаданской области, Таджикистане, Узбекистане и Монголии (Тидидское, Гольцовое, Арылахское, Доронинское, Большой Канимансур, Акджилга, Мирхант, Ак-Тепе, Асгатское). В течение 10 лет сотрудниками ЦНИГРИ Р.А. Амосовым, Ю.С. Берманом, Л.И. Бочек, С.С. Двуреченской, В.И. Зеленовым, А.С. Лобановым, В.Ф. Лоскутовым, В.В. Крыловой, Е.Б. Колесниковой, М.И. Кривоплясовой, В.Б. Кубониным, С.Б. Макаровым, Л.А. Остапенко, О.Б. Рыжовым, О.В. Русиновой, В.В. Столяренко, А.М. Эльбертом и другими было проведено минералого-технологическое картирование руд, показавшее, что на всех без исключения месторождениях развита мощная зона окисления (первые десятки — сотни метров), а распознавание и оконтуривание ее — весьма сложная и актуальная задача, поскольку, подчеркнем еще раз, окисленные руды существенно отличаются от первичных по технологическим свойствам. Едва ли не впервые выяснилось,

что без детальных минералогических исследований с использованием современных методов анализа технологическое опробование неэффективно. Особенно важно то, что мощные зоны окисления развиты и на месторождениях, находящихся в областях распространения вечной мерзлоты.

В связи с этим возникла необходимость детального минералого-генетического анализа окисленных руд серебряных месторождений на современном уровне.

В основу предлагаемой книги положен фактический материал, накопленный автором при выполнении работ по тематическому плану ЦНИГРИ. В ней обобщены результаты многолетних целенаправленных исследований автора серебряных месторождений в Магаданской области и месторождения Асгатское в Монголии. В итоге собран уникальный материал по гипергенной минерализации, не имеющий аналогов по представительности и полноте изучения.

Цель работы — обобщить сведения о факторах формирования зоны окисления серебряных месторождений в криолитозоне, особенностях ее строения, выявить последовательность и зональность гипергенного минералообразования, представить наглядно сложный минеральный состав окисленных руд и привести характеристики гипергенных минералов (многие из которых относятся к малоизученным, редким и даже неизвестным минеральным видам), полученные современными методами исследований, а также установить путем экспериментальных исследований механизмы окисления сульфидов и сульфосолей серебра, разработать критерии оконтуривания зоны гипергенеза.

В работе охарактеризовано около 80 минералов, сгруппированных по классам соединений. Описание конкретных минералов приведено на макро- и микроуровне по данным растровой и просвечивающей электронной микроскопии, микродифракции, рентгеноспектрального анализа, ИК-спектроскопии и др. В необходимых случаях характеристики дополнены сведениями из опубликованной отечественной и зарубежной литературы. Несмотря на это составить равноценные по полноте описания всех изученных минералов не удалось в основном из-за того, что выделение индивидуальных фаз из сложных минеральных смесей не всегда возможно, да и некоторые минералы представлены единичными находками.

Монография подготовлена согласно тематическому плану ЦНИГРИ. Для характеристики минералов, входящих в состав окисленных серебряных руд, в первую очередь использованы материалы, в том числе цветные фотографии кристаллов самородного серебра, черно-белые снимки штуфов, прозрачных и полированных шлифов, автора. С.М. Сандомирской и частично В.Ю. Гурьяновым в ЦНИГРИ изучен химический состав и изоморфизм минералов методом рентгеноспектрального микроанализа и получены снимки в поглощенных электронах и рентгеновском излучении. Химический анализ смеси минералов выполнен в ВИМСе В.Н. Борсук. Проведены исследования и сделаны фотографии на растровом и просвечивающем электронных микроскопах А.И. Горшковым, Р.В. Боярской, А.И. Сивцовым в ИГЕМе РАН и Н.Е. Сергеевой в МГУ. Электронные оже-спектры минералов записаны в ЦНИГРИ на анализаторе поверхности LAS-3000 фирмы «RIBER» и интерпретированы Ю.В. Щегольковым. Термический анализ выполнен в ЦНИГРИ Е.Б. Колесниковой и Е.В. Гусевой; рентгеноструктурный — Л.П. Филипповой и А.И. Алышевой в ЦНИГРИ, а также Н.А. Пальчик в ИГГе Новосибирска и М.В. Кариенко в ВИМСе; ИК-спектроскопия — Е.В. Рудницкой в ИГЕМе, Г.К. Хачатрян и автором монографии в ЦНИГРИ; лазерный спектральный микроанализ — Н.Г. Коренновой на анализаторе LMA-10 в ЦНИГРИ. В подборе литературного материала участвовали Н.В. Смоленкова, Р.С. Антонюк, Г.М. Бисиркина, Т.А. Хрестина, Н.А. Гринева и Г.А. Поступак, а в подготовке рукописи к изданию — Р.В. Добровольская, Н.М. Дианов, А.Н. Щендригин, А.Н. Стукалина, Н.А. Маршак, С.Г. Кряжев, Т.П. Мыскина.

Автор выражает особую благодарность Л.Н. Яхонтовой, Р.А. Амосову, А.И. Кривцову, И.Ф. Мигачеву, А.И. Горшкову, В.Л Русинову, Л.Н. Шишаковой, С.В. Яблоковой, О.В. Русиновой, Ю.В. Васюте, И.К. Клочкову, О.Б. Рыжову, Л.А. Остапенко за консультации и обсуждение ряда аспектов, касающихся как отдельных вопросов минералогии, так и общих проблем зоны гипергенеза. А также сердечно благодарит за ценные советы И.А. Афанасьева и Л.А. Николаеву.

Автор глубоко признателен руководству ЦНИГРИ — директору А.И. Черных и научному руководителю А.И. Иванову за активную поддержку второго издания данной книги.

Глава 1

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК СЕРЕБРЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В основу работы положен фактический материал, собранный автором по серебряным месторождениям разных минеральных типов: 1) золото-серебряный (Дукатское, Лунное, Арылахское, Терем); 2) серебро-полиметаллический (Тидидское, Гольцовое); 3) золото-серебро-оловянный с полиметаллами (Доронинское); 4) серебро-сурьмяный (Асгатское).

Месторождения Дукатского рудного района

Месторождения Дукатское, Арылахское, Лунное, Тидидское, Гольцовое и другие (в т.ч. и рудопроявление Терем) образуют Дукатский рудный район[*]. Его границы совпадают с Балыгычано-Сугойским вулканогенным прогибом, который представляет собой ответвление Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и заложен вдоль разломов, ортогонально оперяющих пояс, прослеживающихся далеко в глубь континента и, возможно, являющихся трансформными [63]. Фундамент прогиба сложен интенсивно дислоцированными миогеосинклинальными отложениями верхоянского терригенного комплекса (T-J). Прогиб выполнен слабодислоцированными вулканогенными и осадочными породами мелового возраста.

Дукатское золото-серебряное месторождение

Месторождение является крупнейшим среди подобных в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Рудное поле месторождения приурочено к длительно развивавшейся вулкано-интрузивно-купольной постройке, ядро которой образует крупное субвулканическое тело, обрамленное покровами эффузивов, прорванных более мелкими субвулканическими и жерловыми телами. На глубине данной постройке отвечает выступ гранитоидного массива. Наиболее продуктивные рудные тела тяготеют к образованиям аскольдинской свиты (K_1as), залегающим несогласно на верхнетриасовых дислоцированных морских отложениях норийского яруса (T_3n). Свита сложена вулканитами кислого состава (риолиты, фельзиты, игнимбриты) и прослоями аргиллитов, алевропесчаников с линзами углей. На флангах месторождения аскольдинская свита перекрыта осадочными образованиями омсукчанской свиты (K_1om) и эффузивами таватумской и наяханской свит (K_2tv и K_2nh) среднего и кислого составов соответственно. Рудные тела залегают во всех названных образованиях за исключением двух последних свит, экранирующих рудные тела на флангах месторождения.

Размещение рудных тел определяется системой разрывных нарушений различного возраста и направления. По способу отложения вещества большая часть рудных тел относится к жилам выполнения. Наиболее богаты серебром рудные зоны и жилы хлорит-адуляр-кварцевого состава, содержащие до 10% сульфидов. Несколько менее продук-

[*] При написании данного раздела использованы материалы Дукатской экспедиции.

тивны рудные зоны родонит-родохрозит-кварцевого состава, в которых сульфидов не более 1%. Сульфидно-кварцевые жилы и зоны (сульфиды до 30%) имеют подчиненное значение. Простирание сульфидно-кварцевых жил и зон северо-восточное, хлорит-адуляр-кварцевых — субмеридиональное, а родонит-родохрозит-кварцевых — северо-западное. Максимальные абсолютные отметки выходов рудных тел на современную поверхность 1283 и 1180 м (рудные зоны III и I соответственно).

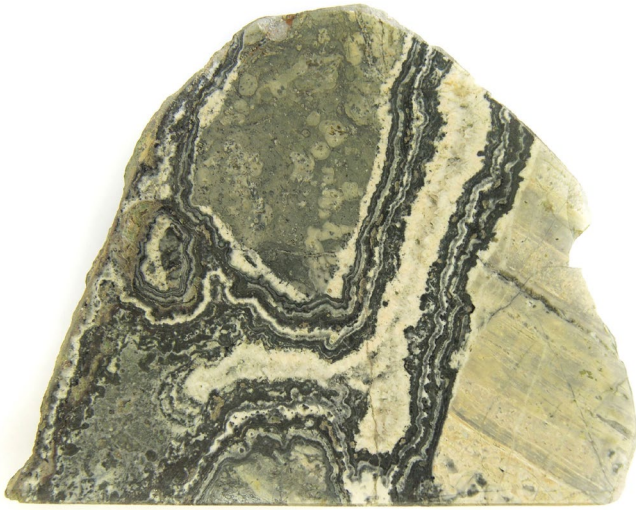
Падение большей части рудных тел крутое, хотя известны и пологозалегающие тела. Рудные зоны в разрезе обычно имеют древовидное строение, обусловленное ветвлением рудовмещающих разрывов при приближении к поверхности. Так, мощность рудной зоны I на горизонте 880 м всего 3,6 м при мощности стволовой жилы 3,4 м, на горизонте 980 м эти параметры возрастают до 12 и 4,3 м, на горизонте 1080 м они составляют 20,3 и 10,4 м соответственно, а на поверхности мощность рудной зоны достигает 60 м, причем определить геологические границы стволовой жилы не удается из-за интенсивного выветривания пород и сильного окисления руд.

В первичных рудах месторождения установлено около 80 гипогенных минералов. Из них главные жильные — кварц, адуляр, родонит, родохрозит, хлорит и гидрослюды. Основные рудные минералы представлены галенитом, сфалеритом и пиритом, спорадически встречаются халькопирит, пирит и магнетит. Серебро в гипогенных рудах находится в виде акантита и самородного серебра двух генераций — ранней собственно гипогенной и поздней регенерированной.

Минеральный состав первичных руд изменяется по вертикали. На верхних горизонтах практически отсутствуют пирротин, арсенопирит, магнетит, титаномагнетит, на глубине они встречаются в заметных количествах. Флюорит и кальцит на верхних горизонтах распространены незначительно, а с глубиной их количество резко возрастает. Для нижних и средних горизонтов характерно появление граната (альмандина). На нижних горизонтах развита оловянная и вольфрамовая минерализация (канфильдит, станнин, вольфрамит). Состав хлорита закономерно изменяется от магнезиально-железистого на поверхности до чисто железистого на глубине.

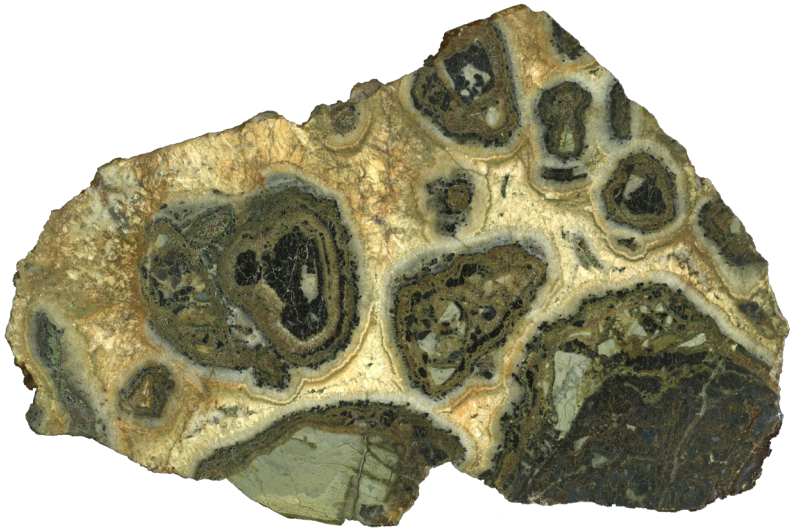
Вертикальная зональность оруденения выражается также в изменении с глубиной трещиноватости руд и пород, мощности рудных тел, минерального и химического составов руд, их текстурно-структурных особенностей, морфологии некоторых минералов. По мере увеличения глубины происходит упрощение строения рудных тел, уменьшается их мощность. В прилегающих к рудным телам боковых породах затухает мелкая трещиноватость. Участки увеличенной мощности рудных тел приурочены к наиболее трещиноватым, проницаемым породам (процессы окисления проявлены в них наиболее интенсивно).

На месторождении развита мощная зона окисления (100 м и редко до 300 от поверхности). В окисленных рудах установлено более 50 гипергенных минералов, большая часть которых сосредоточена в сульфидно-кварцевых и хлорит-адуляр-кварцевых телах. В родонит-родохрозит-кварцевых рудах с поверхности и по микротрещинам развиваются в основном гипергенные оксиды марганца (криптомелан, коронадит, тодорокит и др.) (рис. 1). Однако глубина их распространения незначительна за исключением отдельных случаев, когда они появляются на глубине до 100 м на сопряжениях рудных зон и безрудных разрывных нарушений. Как правило, агрегаты оксидов марганца не содержат микровключений собственных серебряных минералов. Иными словами, родонит-родохрозит-кварцевые руды слабо окислены и сколько-нибудь заметной миграции серебра в них при гипергенном преобразовании не происходит. Объясняется это низким содержанием сульфидов и нейтрализацией грунтовых вод родохрозитом.

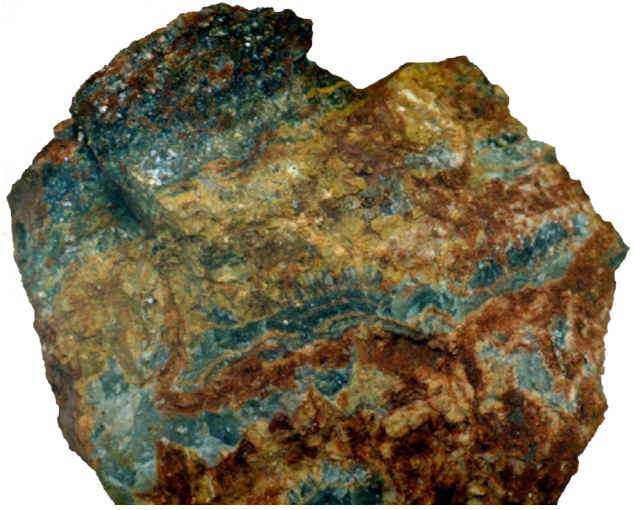


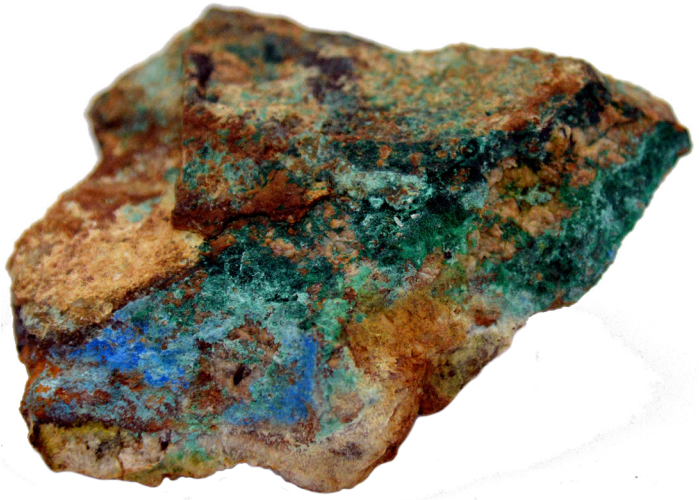
Кварц-хлорит-адуляровые руды

Кварц-родонит-родохрозитовые руды



Кварц-сульфидные руды





Окисленные руды

Рис 1. Руды Дукатского месторождения. Штуфы, ум. в 2 раза

Хлорит-адуляр-кварцевые и сульфидно-кварцевые руды наиболее сильно подвержены гипергенным изменениям. Образованные по ним окисленные руды в пространстве испытывают закономерные изменения минерального и химического составов. Для выявления вертикальной гипергенной зональности исследована изменчивость по разрезу: трещиноватости руд и пород, мощности рудных тел, минерального и химического составов руд, их текстурно-структурных особенностей, степени сереброносности минеральных ассоциаций, содержания серебра и золота в них, морфологии самородного серебра и акантита.

Сильноокисленные руды и выветрелые породы на поверхности и до глубины 30–50 м в основном рыхлые, кавернозные, легко разламываются руками. Пустоты выщелачивания в них заполнены рыхлым переотложенным материалом. Текстуры обычно скорлуповатые, гелевые. При микроскопических исследованиях устанавливается концентрически-зональное строение агрегатов. На нижних горизонтах зоны гипергенеза руды приобретают более монолитное сложение, становятся плотными, массивными. В их состав входят минералы с каемочными текстурами.

Минеральный состав окисленных руд изменяется по вертикали. У поверхности (до 50 м) распространены крупные скопления минералов семейства ярозита, причем осаризавант и биверит характеризуют самые верхние горизонты разреза, а ярозит и плюмбоярозит — нижние. Эти минералы заполняют каверны выщелачивания в друзовидном кварце и интерстиции между его кристаллами, а также развиваются в виде идиоморфных кристаллов и их агрегатов по англезиту. В пустотах фиксируются и гётит с акантитом, и глинистые минералы, находящиеся в контакте с гидрогётитом. Здесь же встречаются карбонаты (малахит и церуссит) и оксиды марганца (тодорокит, коронадит, криптомелан). На глубине до 30 м широко распространены минералы группы брошантита, образовавшиеся в условиях мерзлоты по гипергенным сульфидам. Наблюдаются замещения брошантита антлеритом и атакамитом.

В приповерхностных частях гипергенного профиля наблюдаются три разновидности самородного серебра, сменяющие друг друга с глубиной. До глубины 10–20 м фиксируется проволоковидное серебро. Глубже преобладает разновидность, представленная сильно уплощенными шестиугольными пластинками и их дендритовидными сростками. В наиболее глубокой части (до 50 м) зоны гипергенеза доминирует третья разновидность гипергенного самородного серебра — мелкие зерна (0,01–0,03 мм), образующие ритмично-зональные агрегаты вместе с акантитом и гётитом.

Изучение минерального состава окисленных руд в профиле зоны гипергенеза позволило выделить серебро-биверит-ярозитовую (часто с акантитом), акантит-гётитовую с самородным серебром и малахит-кальцитовую ассоциации, распространенные от поверхности до глубины 40 м. Образование отмеченных минеральных ассоциаций происходило на фоне сохранения реликтовых форм англезита, акантита, ковеллина и халькозина, являющихся сквозными минералами и формирующих акантит-англезитовую парагенетическую ассоциацию.

В интервале 50–100 м и ниже состав руд менее разнообразен и характеризуется специфическим набором минералов. В основном это гипергенные сульфиды (борнит, ковеллин, халькозин, маккинстриит, акантит), сульфосоли Ag (стефанит) и самородная медь, т.е. доэрозионный комплекс минералов так называемого цементационного типа. На гипергенную природу отмеченных сульфидов указывает их тесная связь с англезитом. В верхних частях цементационного горизонта отмечается самородное серебро, развивающееся по акантиту. Глубже по разрезу самородное серебро отсутствует. По всему разрезу зоны гипергенеза фиксируются минералы из группы водорастворимых

сульфатных кристаллогидратов, образующие налеты и корки, сложенные игольчатыми кристаллами. Их принадлежность к современным образованиям не вызывает сомнения.

Изменения минерального состава руд при переходе от первичных к окисленным в пределах зоны окисления отражаются в их валовом химическом составе. В наиболее типичных окисленных рудах, в которых сосредоточена основная доля серебра (акантит-ковеллин-англезитовая и серебро-биверит-ярозитовая ассоциации), обнаруживаются более высокие содержания Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, H_2O и SO_3 и более низкие SiO_2, K_2O, ZnO, чем в первичных рудах из хлорит-адуляр-кварцевых жил.

Элементный состав окисленных руд также испытывает закономерную смену по вертикали. С одной стороны, намечается ряд подвижных элементов, содержание которых в окисленных рудах заметно снижается. Это Zn, Cd, In, As, Sb, Bi. С другой стороны, для сильноокисленных руд характерно накопление Ag и Cu. Такие элементы, как Ni, Co, Mo, Cr обладают близкой концентрацией на всех горизонтах разреза. Такая тенденция, возможно, лишь частично является следствием гипергенного перераспределения элементов. Наблюдается увеличение с глубиной суммарного содержания свинца и цинка, например от 0,46 до 1,03% по рудной зоне I и от 0,15 до 0,73% по жиле 21. Как известно, свинец и цинк элементы — тесно связанные в первичных полиметаллических рудах сульфидных месторождений, а в зоне окисления они обычно разделяются [105], что зависит от большей растворимости сульфатного комплекса цинка (продукт окисления сфалерита) по сравнению с англезитом, который образуется при окислении галенита.

По экспериментальным данным галенит и сфалерит при pH=5,5–6,5 окисляются почти одинаково интенсивно [69]. Однако плохо растворимый англезит формирует вокруг скоплений галенита корочки, консервирующие первичный минерал (очковая текстура), а цинк легко вымывается из зоны аэрации (при условии, что жильный минерал и вмещающие породы не карбонаты). В результате с развитием гипергенного процесса свинцово-цинковое отношение в окисленных рудах значительно увеличивается, особенно резко в приповерхностном горизонте месторождения (табл. 1, рис. 2). Выявленную весьма контрастную зональность легко отличить от гипогенной, когда Pb/Zn постепенно уменьшается с глубиной и в соответствии с различной степенью окисления руд можно приблизительно поставить следующие значения Pb/Zn: слабоокисленные руды 1–2; окисленные <5 и сильноокисленные >5. Как видно, поведение Pb и Zn в зоне гипергенеза позволяет предложить (вместе с С.Ф. Стружковым) простой и надежный способ оконтуривания окисленных руд.

Таблица 1

Вариации средних значений Pb/Zn

Горизонт, м	Pb/Zn	Число опробованных сечений
1180	3,40	11
1080	0,82	13
980	0,44	25
860	0,83	22
780	0,62	9

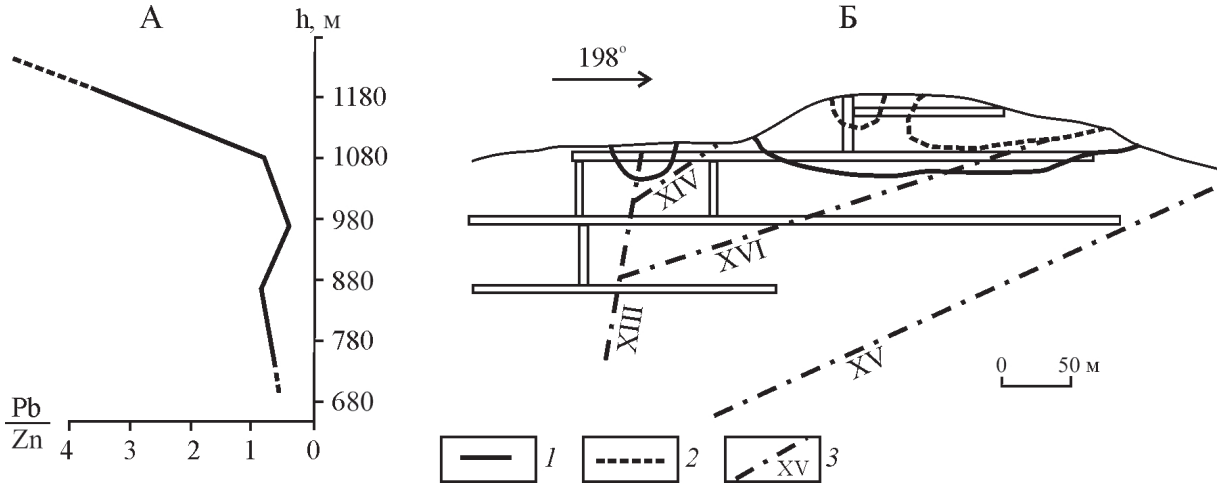


Рис. 2. Оконтуривание окисленных руд по Pb/Zn (на примере рудной зоны I Дукатского месторождения):
А — изменение Pb/Zn по вертикали; Б — граница руд с разной степенью окисления по Pb/Zn: *1* — слабоокисленные (Pb/Zn=1), *2* — сильноокисленные (Pb/Zn=5); *3* — линии сопряжения рудных зон (римские цифры — номера рудных зон)

Содержание серебра в зоне гипергенеза с глубиной резко изменяется. Отмечается определенное увеличение его концентрации у поверхности. Обычно среднее содержание серебра в первичных рудах не превышает 400 г/т. В окисленных рудах с преимущественным развитием акантит-ковеллин-англезитовой ассоциации, распространенной на нижних горизонтах гипергенного профиля, содержание серебра увеличивается вдвое и составляет 800 г/т. Верхние горизонты зоны гипергенеза, сложенные сильноокисленными рудами, представленные в основном серебро-биверит-ярозитовой ассоциацией, обогащены серебром в 4–5 раз по сравнению с первичными.

На рис. 3 приведена вертикальная зональность гипергенного профиля детально изученной рудной зоны III, где глубина распространения окисленных руд превышает 100 м. Разрез описан сверху вниз по условно выделенным интервалам.

В первом от поверхности интервале 1280–1260 м большинство породообразующих минералов превращено в глинистые. Рудная зона состоит из отдельных стволовых жил мощностью до 2 м, соединенных между собой серией хаотично расположенных прожилков различной мощности. Мощность рудной зоны достигает 30 м. Руды трещиноватые, со множеством пустот выщелачивания, заполненных реликтовыми гипогенными (от 10 до 40%) и гипергенными минералами: англезитом, ковеллином, осаризаваитом, биверитом, гётитом, брошантитом, слюдисто-глинистыми, а также акантитом и самородным серебром. По набору минералов достаточно однозначно выделяется акантит-англезитовая ассоциация, проявляющаяся равномерно по разрезу, и затушевывающая ее акантит-серебро-биверит-ярозитовая, занимающая главенствующее положение. Многочисленные пустоты, каверны и трещины заполнены минералами основной ассоциации. Кроме того, выделяются еще более поздние ассоциации минералов, явно наложенные на предыдущие. Это криогенные постоянно присутствующие (особенно на стенках в карьере) водорастворимые сульфатные кристаллогидраты роценит-ганнингитового типа. В этом интервале Pb/Zn близко к 5–6, реже к 10.

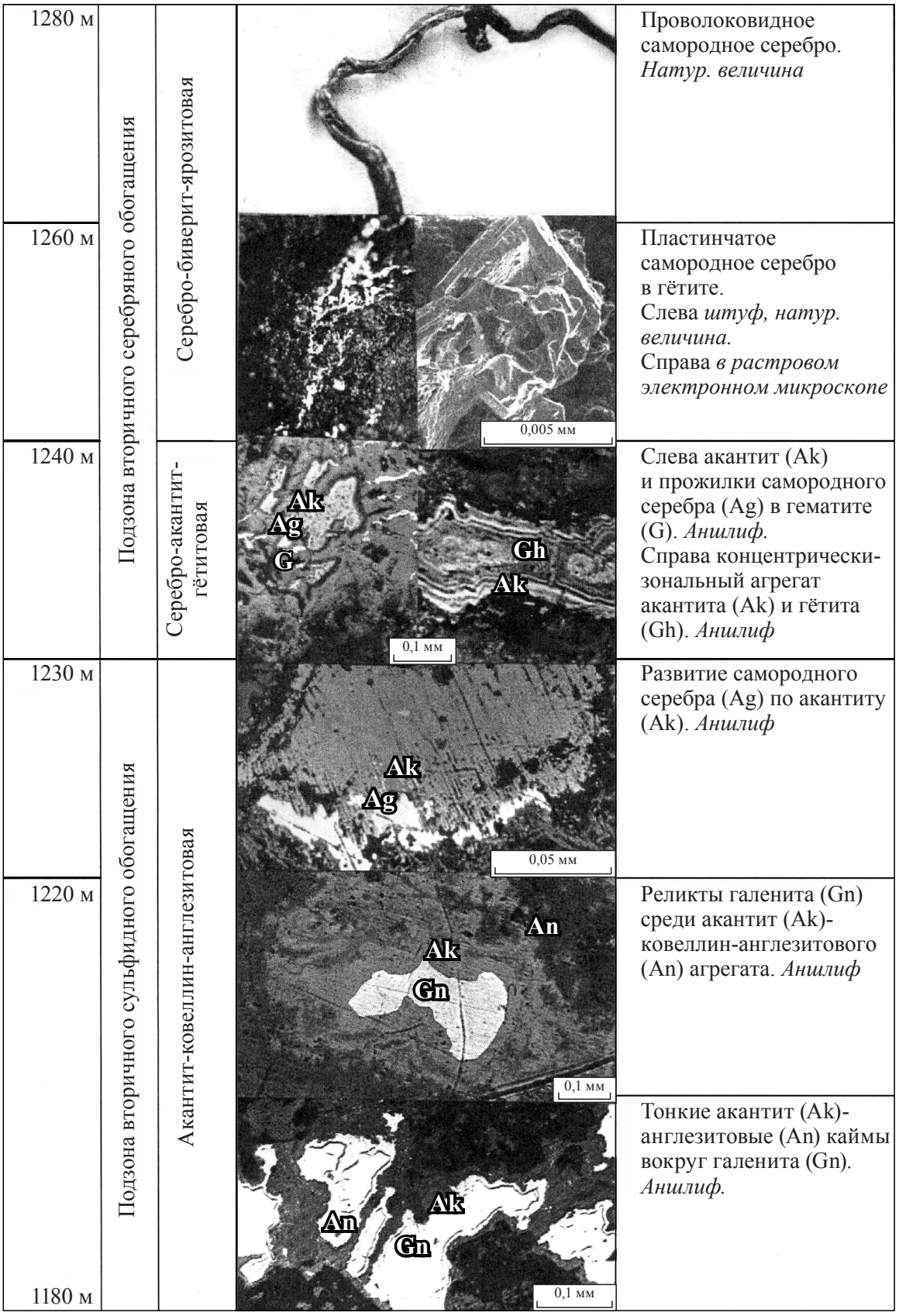


Рис. 3. Изменчивость минерального состава и форм серебра в вертикальном разрезе рудной зоны III Дукатского месторождения

Для данного интервала характерно высокое, в отдельных случаях очень высокое, содержание серебра. Самородное серебро преимущественно представлено проволоками причудливых очертаний разных размеров. Его выделения находятся в рыхлых смесях осаризаваит-биверита, англезита, гётита, биверит-ярозита, каолинит-галлуазита. Нередко проволоковидное серебро вместе с акантитом нарастает на гребенчатый кварц. В случае дробления кварца проволоки серебра охватывают отдельные раздробленные зерна кварца, образуя агрегат, состоящий на 70% из самородного серебра. Кроме того, в рассматриваемом интервале присутствует остаточное гипогенное серебро в ассоциации с пиритом. На поверхности таких серебро-пиритовых сростков формируются проволоки гипергенного серебра. Известны крупные находки подобных минеральных агрегатов.

Во втором интервале (1260–1240 м) сохраняются черты предыдущего. Руды сильноокисленные, кавернозные и трещиноватые. Здесь развиты те же минеральные ассоциации, что и в первом интервале, но соотношение минералов в них несколько меняется. Вместе с тем на смену брошантиту приходят антлерит и атакамит, а осаризаваиту и бивериту — свинцовистый ярозит и плюмбоярозит. Главное отличие — смена морфологии самородного серебра, что и послужило причиной выделения этого интервала. Самородное серебро здесь имеет вид тонких шестиугольных пластинок и их дентритовидных агрегатов и обычно встречается в «сухих» трещинах или рыхлых агрегатах ярозитовых минералов и в гётитовой массе. Высокое содержание серебра (намного выше среднего) обусловлено наличием в окисленных рудах не только самородного серебра, но и значительных концентраций акантита.

В третьем интервале (1240–1230 м) широко распространены крупные рыхлые скопления гётита, заполняющие пустоты выщелачивания и трещины. В данном интервале рудная зона, мощность которой уменьшается до 10 м, сечется пологим тектоническим нарушением. Это могло послужить причиной образования еще одного этажа зоны гипергенеза, что характерно, например, для месторождения Тсумеб в Намибии.

В тектонически ослабленной зоне дополнительное количество жидкой фазы способствует развитию гидролизных процессов и частичному выщелачиванию серебра. При этом кристаллизуется акантит-серебро-гётитовая ассоциация, содержащая незначительные количества гипса, кальцита, малахита, азурита, марганцевых минералов, т.е. набор, соответствующий карбонатно-оксидному комплексу — наиболее позднему в процессе гипергенного преобразования руд месторождения. Данный интервал имеет высокое значение Pb/Zn (до 5), но пониженное содержание серебра. Серебро представлено микроскопическими тонкими пластинами («фольгой») или концентрически-зональными агрегатами — сростками акантита с гётитом. Здесь, кроме отмеченных ассоциаций, постоянно встречаются акантит-англезитовые каймы вокруг галенита.

Четвертый интервал (1230–1220 м) характеризуется относительной монолитностью рудной зоны. Становится меньше связующих мелких прожилков, выделяются отдельные стволовые жилы, а в промышленном контуре отмечаются участки вмещающих пород. Окисленные руды резко отличаются от вышеописанных — в них возрастает роль акантита и англезита. Тонкозернистое самородное серебро присутствует в заметно подчиненном количестве и метасоматически замещает акантит. Содержание серебра здесь снижается до средних значений. Для состава гипергенной ассоциации, кроме акантита и англезита, типичны ковеллин, халькозин, борнит и маккинстриит.

Пятый интервал (1220–1180 м) в плане и разрезе представлен одной или двумя сближенными стволовыми жилами. Плотные, почти монолитные рудные образования здесь состоят из слабоокисленных руд. Наряду с первичными минералами развиты акантит и англезит, а также ковеллин, халькозин, борнит, самородные сера и медь, мак-

кинстриит, стефанит. Набор минералов соответствует акантит-ковеллин-англезитовой парагенетической ассоциации. Для этого интервала также обычны и сульфаты кристаллогидратного типа, концентрирующиеся на поверхности первичных рудных агрегатов. Особенно широко развиты халькантит и госларит.

Валовой химический состав руд близок к составу гипогенной минерализации. Здесь Pb/Zn близко к 1–2. Концентрация серебра резко снижается. Главные гипергенные формы серебра — акантит и сульфосоли серебра, образующие заметно утончающиеся с глубиной каймы вокруг галенита.

Интервалы с наложением преимущественно сульфатных продуктов окисления и богатым серебряным оруденением (первый, второй, третий), скорее всего, следует считать подзоной вторичного серебряного обогащения (по аналогии с подзоной золотого обогащения). Отмеченные особенности минералогии руд, маркирующие четвертый и особенно пятый интервалы гипергенного профиля, соответствуют процессам, характерным в зоне окисления для горизонтов вторичного сульфидного обогащения или горизонтов цементации.

Вопрос вторичного обогащения достаточно сложный и проблематичный и часто не решается однозначно. Обычно для золото-серебряных месторождений Северо-Востока России без признаков эрозии отмечаются высокие содержания золота и серебра в первичных рудах на верхних горизонтах месторождений (на глубину до 150 м). Описываемый объект имеет эрозионный срез около 200 м и тем не менее отмечается обогащение серебром (в 4–5 раз) верхних горизонтов. Другим фактом, подтверждающим накопление гипергенного серебра, служит присутствие самородного серебра и акантита в рыхлых переотложенных агрегатах минералов семейства ярозита, англезита и гётита, а также проволоковидное самородное серебро, «выросшее» на субстрате гипергенных минералов. Основными причинами накопления серебра являются: 1) высокая миграционная способность (намного выше, чем у золота); 2) благоприятная обстановка — наличие кислой среды и присутствие сульфатного и тиосульфатного комплексов, в форме которых осуществляется миграция; 3) присутствие восстановительных барьеров (PbS, ZnS и $[FeHSO_4]^+$).

Сводный разрез зоны гипергенеза на месторождении включает верхнюю, очень богатую подзону вторичного серебряного обогащения с преимущественным развитием гипергенного самородного серебра и акантита среди оксидов железа, минералов группы ярозита и сульфатов меди, и нижнюю подзону, менее богатую, с преобладанием гипергенных сульфидов, в том числе акантита, и развитием англезита. Нижняя подзона соответствует подзоне вторичного сульфидного обогащения (или цементации). Нетрудно видеть, что в настоящее время мы имеем дело лишь с частью полного профиля зоны окисления, тогда как другая его часть уничтожена эрозией. Об этом свидетельствует прежде всего отсутствие подзоны выщелоченных оксидных руд, венчающих полный профиль зоны окисления сульфидных, в том числе серебро-полиметаллических, месторождений [105]. В геохимическом плане подзона выщелоченных гидроксидов на указанных месторождениях характеризуется накоплением таких элементов, как мышьяк и сурьма, тогда как на Дукатском месторождении подобная аномалия в распределении названных элементов отсутствует. Факт первоначального существования рассматриваемой подзоны следует не только из теоретических соображений и аналогий, но и подтверждается анализом распределения серебра. Образование подзоны вторичного серебряного обогащения, отчетливо выраженной на Дукатском месторождении с самой поверхности, возможно только за счет выноса серебра с вышележащих уровней, которые были уничтожены эрозией. Геологические реставрации свидетельствуют, что глубина эрозии на месторождении, как отмечено выше, составляет около 200 м. В услови-

ях выровненного рельефа, обеспечивающего сохранение полного профиля зоны окисления, минеральный состав руд на поверхности был бы существенно иным, что необходимо учитывать при проведении поисков и оценке.

Арылахское и Лунное золото-серебряные месторождения

На северной оконечности Дукатского рудного района расположены месторождения Арылахское и Лунное, образующие Арылахский рудный узел, контролируемый одноименной вулкано-тектонической депрессией с интрузивно-купольным поднятием в ее южной части. В центральной части поднятия на дневную поверхность выходит дифференцированный (от габбро до гранит-порфиров) интрузивный массив, прорывающий стратифицированные осадочные образования нижнего мела. Центральная и северная части депрессии сложены вулканогенными, вулканогенно-осадочными и осадочными отложениями нижнего мела, которые прорваны субвулканическими телами риодацитов и невадитоподобных риолитов.

Арылахское месторождение расположено в районе, характеризующемся мелкогорным ландшафтом. Абсолютные отметки вершин 600–950 м, относительные превышения не более 200–300 м. Месторождение приурочено к вулкано-тектоническому поднятию в центральной части одноименной вулкано-тектонической депрессии. В современной геологической структуре поднятие выражено асимметричной антиклинальной складкой. Ядро складки сложено вулканитами аскольдинской свиты, крылья — осадочными и вулканогенно-осадочными породами нижней и средней подсвит уликской свиты, частично (западное крыло) — угленосными отложениями верхнеуликской подсвиты. Нижнемеловые стратифицированные образования, слагающие складку, прорваны субвулканическими телами риодацитов и невадитоподобных риолитов. В пределах Арылахского вулкано-тектонического поднятия выделяются три крупных блока: южный, центральный и северный. Все выявленные и разведанные промышленные рудные тела сконцентрированы в пределах центрального блока в узле пересечения Арылахского вулкано-тектонического поднятия с полосой субширотных разрывов. Этот блок характеризуется максимальной тектонической напряженностью и интенсивным проявлением субвулканической и особенно гидротермальной деятельности.

Рудовмещающими являются осадочные и вулканогенно-осадочные отложения нижней и средней подсвит уликской свиты, отличающиеся исключительно пестрым составом и крайней литолого-фациальной изменчивостью в разрезе и по латерали, риолиты аскольдинской свиты и субвулканические риодациты. Наиболее благоприятны для рудоотложения субвулканические риодациты, а среди стратифицированных образований — песчаники, туфопесчаники, кремнистые породы, алевропесчаники и массивные алевролиты, горизонты лав и туфов трахиандезит-базальтов (уликская свита). Базальтоиды имеют в разрезе форму линзовидного тела, а в плане — овального. Они повсеместно хлоритизированы, в меньшей степени эпидотизированы, участками карбонатизированы, обладают несколько повышенной плотностью. В риолитах аскольдинской свиты жильные зоны тоже прослеживаются, иногда даже наблюдается значительное увеличение их мощности. Однако сложены они в основном дорудными кварцевыми брекчиями. Крупнопорфировые риолиты для рудоотложения неблагоприятны. В них отмечается выклинивание рудных тел.

Рудные тела на месторождении представлены жилами и жильными зонами сложного строения. В их составе выделяются типичные жилы выполнения, участки интенсивного прожилкования и метасоматической проработки пород (преимущественно

окварцевание). Характерны внутрирудные подвижки, выразившиеся в формировании брекчий кварца разных генераций. Рудные зоны образуют два структурно-морфологических типа. Первый тип (зоны I, X) представлен относительно пологими (50–70°) мощными (иногда до 30 м) телами дорудных кварцевых брекчий северо-восточной (40–50°) ориентировки, падающими на юго-восток, с участками густого кварцевого прожилкования и метасоматической проработки. Рудные тела нередко сопровождаются зонами дробления с признаками пострудных подвижек. Тела брекчий вмещают более поздние продуктивные жилы и сопровождающие их прожилки с богатым золото-серебряным оруденением. Контуры рудных тел определяются в основном по данным опробования. Ко второму типу рудных тел (зоны VII, VIII, IX) относятся субвертикальные (75–90°) жилы, серии сближенных жил и сопровождающие их прожилки преимущественно северо-восточной (30–40°) ориентировки. Контуры рудных тел устанавливаются как по геологическим границам, так и по данным опробования.

Возраст оруденения на месторождении спорный и предварительно определяется как позднемеловой. Генезис — эпитермальный. Месторождение относится к золото-серебряной формации с Au:Ag=1:800.

В рудных телах месторождения установлено около 40 гипогенных минералов. Главные жильные и рудные минералы — кварц, адуляр, гидрослюды, хлорит, флюорит, галенит, сфалерит, пирит, халькопирит, арсенопирит. Встречаются пирротин, магнетит, титаномагнетит. Основной минерал серебра — гипергенный акантит, в реликтах — пираргирит и фрейбергит. К второстепенным относятся самородное серебро, кюстелит и электрум, а также сульфосоли серебра.

Месторождение отличается от других рассматриваемых наиболее мощной зоной гипергенеза, развитой во всем разведанном диапазоне глубин — до 250 м от современной поверхности. Формирование ее обусловлено благоприятными климатическими и геолого-геоморфологическими условиями в сочетании с интенсивной дизъюнктивной пострудной тектоникой. По минеральному составу зона гипергенеза месторождения оксидная. Основная доля первичных руд, залегавших в осадочных породах, не сохранилась, так как руды полностью окислены (степень окисления 90–100%). Минералогические реставрации свидетельствуют, что сильноокисленные руды сформировались по первичным хлорит-адуляр-кварцевым рудам с низким содержанием сульфидов (<5%) и флюорит-сульфидно-кварцевым рудам, в которых количество сульфидов, вероятно, достигало 20%. Слабоокисленные руды (степень окисления сульфидов в них 40–60%), развитые по первичным флюорит-сульфидно-кварцевым, сохранились только в трахиандезит-базальтах, но доля руд, связанных с этими породами, незначительна, поэтому восстановить гипогенную зональность не представляется возможным.

Гипергенная минерализация на месторождении образует сложные смеси в виде рыхлой землистой массы, состоящей из нескольких минералов, заполняющих каверны среди кварца. Выявлено более 40 гипергенных минералов, среди которых преимущественно развит гётит (примерно 60%). Из других минералов этого класса установлены спорадически встречающиеся оксиды марганца и опал. Значительно меньше обнаружено сульфатов, фосфатов и сульфоарсенатов (30%) с преобладанием англезита, минералов семейства ярозита, пироморфита, плюмбогуммита и бёдантита. В подчиненном количестве фиксируются силикаты (5%), представленные преимущественно каолинитом и галлуазитом. Примерно в том же количестве отмечаются минералы всех остальных классов: сульфиды (акантит, маккинстриит), самородные элементы (самородное серебро, электрум), галоидные соединения (лаурионит), карбонаты (церуссит, малахит). На месторождении выявлены две продуктивные ассоциации: в слабоокисленных рудах акантит-ковеллин-англезитовая и в сильноокисленных — акантит-гётитовая. Мине-

ральный состав на поверхности и по мере увеличения глубины не изменяется, т. е. гипергенная зональность отсутствует.

Лунное месторождение. Основной структурный элемент рудного поля — Арылахское интрузивно-купольное поднятие с дифференцированной интрузией в ядре (быстринский комплекс), прорывающей раннемеловые осадочные отложения галимовской свиты (K_1gl). Разрез свиты представлен аргиллитами, песчаниками, гравелитами с прослоями и линзами каменных углей и углефицированных сланцев. В верхней части разреза преобладают окремнелые породы.

На южном фланге рудного поля осадочные отложения галимовской свиты с угловым несогласием перекрыты лавами и туфами андезитов каховской свиты. На периферии поднятия широко развиты субвулканические образования (каховский комплекс), представленные многочисленными дайками, силлами, небольшими лакколитами и штоками дацитов, андезитов и диоритовых порфиритов. Интрузивный быстринский и субвулканический каховский комплексы, а также каховская свита сформировались в конце раннего — начале позднего мела.

Большинство рудных тел сконцентрировано в центральной части поднятия в пределах южного и юго-восточного флангов Арылахского интрузива. Рудовмещающими являются породы самого интрузива и окружающие его эффузивно-осадочные (указанных свит).

Для рудного поля характерна значительная насыщенность гидротермальными образованиями. Они проявлены в виде простых жил, жильных зон и минерализованных зон дробления (мощность 0,3–30 м, протяженность 100–2200 м), приуроченных к северо-восточной и субмеридиональной, реже северо-западной и субширотной системам разрывных нарушений, и сопровождаются гидротермально-метасоматическими изменениями вмещающих пород — окварцеванием, хлоритизацией, аргиллизацией, сульфидизацией, скарнированием. Интенсивность изменений варьирует в широких пределах (мощность от первых метров до сотен метров). Рудные зоны протяженностью до 2100 м представлены жилами (до 8 м) и системой субпараллельных маломощных жил (0,3–1,0 м) северо-восточной ориентировки. В целом мощность рудных зон достигает 25 м. Падение крутое — от 70 до 85°, преимущественно северо-западное, и более пологое — под углом 65° на юго-восток.

Специфическая особенность состава первичных руд месторождения — тонковкрапленное распределение рудных минералов в жильной массе. Реже встречаются микропрожилки. Рудные минералы составляют в среднем не более 0,5–1,5%. Вкрапленники размером от долей до первых миллиметров представлены обычно мономинеральными рудными фазами, реже сростками нескольких рудных минералов. Мощность прожилков, как правило, не превышает первых миллиметров.

Текстура руд преимущественно секреционная, обусловленная заполнением мелких пустот рудными минералами в агрегате жильных минералов, микротекстура зернистая, реже каемочная, структура аллотриоморфнозернистая. Среди рудных минералов наиболее распространен пирит. В значительно меньшем количестве встречаются арсенопирит, сфалерит, галенит и халькопирит. Главные жильные минералы — кварц, родонит, родохрозит и кальцит. Серебряная минерализация представлена самородным серебром (с той или иной примесью золота), сульфидами серебра и меди (акантит, ялпаит), селенидами (науманнит, агвиларит), сульфосолями серебра (минералы групп пирсеит-полибазита и прустит-пираргирита), серебросодержащей блеклой рудой (фрейбергит).

Зона окисления на месторождении Лунное развита намного слабее, чем на других рассматриваемых золото-серебряных месторождениях. Наиболее интенсивно гипергen-

ными минералами замещаются пирит, галенит, халькопирит и минералы серебра. Обычно гипергенные минералы развиваются по рудным фазам в виде каемок или замещают их по трещинам. Однако встречаются и полные псевдоморфозы. Из жильных минералов интенсивно окисляется мелкозернистый родонит-родохрозитовый агрегат. Окисление идет по тонким секущим трещинам и редко захватывает весь объем. Степень замещения родонит-родохрозитового агрегата оксидами и гидроксидами марганца на поверхности обычно не превышает первых десятков процентов. Иногда по тектоническим нарушениям процесс окисления распространяется на глубину до 200–300 м. Степень окисления сульфидов вдоль таких нарушений достигает 30–50%.

Слабое развитие процесса гипергенеза на месторождении скорее всего связано с отсутствием пострудных тектонических подвижек, вследствие чего сцементированные поздними карбонатами рудные жилы были практически недоступны для поверхностных вод. Кроме того, окисление на поверхности затруднялось тем, что часть мелких зерен рудных минералов заключена в монокристаллах кварца и карбоната. Несомненно также, что кислые растворы, возникшие в результате частичного окисления сульфидов, в значительной степени нейтрализовались карбонатами. Большую роль в связывании свободного кислорода из поверхностных вод сыграл родохрозит. Встречаются практически неокисленные сульфиды в реликтах родонита, замещенного оксидами марганца.

Выявлено около 30 гипергенных минералов, среди которых наиболее распространены оксиды и гидроксиды марганца и железа (криптомелан, тодорокит, рансьеит, вудраффит). В меньшем количестве встречаются водные и безводные сульфаты (англезит, ярозит, коркит, роценит). Гипергенные серебряные минералы представлены самородным серебром, акантитом и кераргиритом. Кроме перечисленных, фиксируются монтмориллонит, редко каолинит и галлуазит.

Гольцовое серебро-полиметаллическое месторождение

Месторождение находится в южной части Дукатского рудного района в непосредственной близости от сочленения Балыгычано-Сугойского прогиба с Охотско-Чукотским вулканическим поясом. Рудное поле месторождения приурочено к окраине Верхнеомчикчанской вулкано-тектонической депрессии, выполненной вулканитами среднего и кислого состава познемелового возраста. Эта структура имеет форму эллипса размером 14×30 км, ориентированного длинной осью в субмеридиональном направлении.

В основании ее разреза залегает мощная толща дислоцированных терригенных отложений Верхоянского комплекса (T_3–$J_{2–3}$), перекрытая с несогласием вулканитами среднего состава таватумской свиты (K_2tv), представленной переслаиванием дацитов, андезитов и их туфов мощностью 1130–1200 м. Выше без видимого несогласия лежат кислые вулканиты наяханской свиты (K_2nh). В пределах рудного поля эффузивы среднего состава ассоциируют с субвулканическими телами андезитов, андезито-базальтов, штоками и силлами диоритов и габбро-диоритов. С кислыми эффузивами связаны субвулканические тела невадитов и игнимбритов.

Среди разрывных нарушений основная роль принадлежит Верхнетапскому разлому глубинного заложения субмеридиональной ориентировки. Он представлен серией сместителей в полосе 0,5–1 км, по которым западный блок опущен не менее чем на 1 км. В восточном блоке обнажаются терригенные образования верхнего триаса, прорванные Пестринским гранитоидным интрузивом с проявлением редкометалльной минерализации.

Верхнетапский разлом контролирует в этом районе все рудные проявления (от редкометалльных до серебро-полиметаллических) и размещение интрузивных и субвулканических образований. Крутопадающие разломы субширотной ориентировки, оперяющие Верхнетапский разлом, в ряде случаев ограничивают рудные тела, но иногда несут серебро-сульфидную минерализацию и, вероятно, служат рудоподводящими. Рудные тела месторождения локализованы в западном блоке Верхнетапского разлома в кислых игнимбритах наяханской свиты. Рудовмещающие структуры представлены зонами дробления северо-восточной ориентировки (40–60°) с пологим падением на северо-запад (30–50°). Зоны дробления несут прожилково-вкрапленную минерализацию, на отдельных участках в них развиты сульфидные жилы мощностью до 1 м. Обычно рудные зоны протяженностью до первых сотен метров, состоят из 3–4 сближенных жил суммарной мощностью от 0,5 до 4 м. Всего на месторождении выявлено девять рудных тел, сконцентрированных на четырех участках, условно названных зонами I, II, III, IV.

Руды характеризуются повышенным содержанием сульфидов (в среднем 10–30%). Главный жильный минерал — кварц, реже отмечается манганосидерит; малораспространенные минералы — кальцит, полевой шпат, а также хлорит и серицит. Среди рудных минералов преобладают галенит и сфалерит, второстепенную роль играют пирит, халькопирит, арсенопирит и сульфосоли свинца (буланжерит, менегинит). Основной серебряный минерал — фрейбергит с содержанием серебра до 40%. Достаточно часто встречаются пираргирит, полибазит и стефанит, а также сульфосоли свинца и серебра (овихиит, фрейеслебенит, рамдорит). Для месторождения характерно присутствие станнина и канфильдита, но их количество незначительно (Sn 0,02%).

Гипогенная зональность выражается в том, что на верхних горизонтах преимущественно развиты почти мономинеральные агрегаты галенита с незначительной долей жильных минералов (до 20%), представленных отдельными кристаллами кварца и микропрожилками манганосидерита в массе галенита, а ниже по разрезу в заметных количествах появляется сфалерит, встречаются редкие зерна кварца. Далее с глубиной соотношение галенита и сфалерита выравнивается, а затем изменяется в пользу последнего; увеличивается и доля манганосидерита. На нижних горизонтах руды сложены в основном сфалеритом и манганосидеритом. Здесь также в заметных количествах присутствуют арсенопирит и пирротин, есть пирит, халькопирит и буланжерит, отмечаются оловосодержащие минералы. Для месторождения типична изменчивость по вертикали состава сфалерита: с глубиной содержание железа в нем увеличивается и достигает 12%.

Серебряная минерализация с глубиной качественно не изменяется: фрейбергит и сульфосоли серебра — сквозные серебряные минералы, изменяется только частота их встречаемости. Основное их количество сосредоточено на верхних горизонтах, где преобладает галенит, ниже по разрезу содержание серебра падает.

Мощность рудных тел закономерно изменяется по падению. Так, на поверхности (абс. отметка 1010 м) мощность рудной зоны I достигает 25 м, а в среднем 7–10 м, на горизонте 960 м (штольня 4) она не превышает 2,5 м, а на горизонте 900 м (штольня 1) сокращается до 1 м; далее вниз по разрезу рудные тела выклиниваются. В разрезе рудные тела имеют древовидное строение, типичное для всех серебряных месторождений Северо-Востока, а их мощность и содержание серебра достигают максимума на поверхности, где они в 2–4 раза выше, чем на глубине.

На месторождении проявлена мощная зона окисления (до 100 м). В окисленных рудах месторождения диагностировано более 30 гипергенных минералов. Преимущественно развит англезит, чуть в меньшем количестве фиксируются церуссит, ярозит и оксиды железа. Достаточно часто отмечаются игольчатые выделения криптомелана, водорастворимых сульфат-кристаллогидратов и слюдисто-глинистых образований. Ос-

новной гипергенный серебряный минерал представлен акантитом, образующим парагенетическую ассоциацию с англезитом и часто с ковеллином. На поверхности редко встречаются чешуйки гипергенного самородного серебра в рыхлых агрегатах гётита.

Проявлена гипергенная зональность. На поверхности (1010 м), где рудные тела сложены почти исключительно галенитом, окисление протекает слабо. Тем не менее здесь степень замещения галенита англезитом достигает 50–60%. Между галенитом и англезитом развивается гипергенный акантит, часто ассоциирующий с ковеллином. От вкраплений манганосидерита в галените сохраняется каркас в виде ромбоэдрической сетки, сложенной гётитом. Кроме того, в англезите встречаются тонкие микропрожилки оксидов марганца.

Ниже по разрезу (960 м) в целом картина сохраняется, но еще отмечаются многочисленные неглубокие пустоты в галените, заполненные колломорфным гётитом с реликтами более раннего англезита, насыщенного мелкими зернами гипергенного акантита. В заметных количествах встречается церуссит в концентрически-зональных агрегатах с англезитом и гипергенным акантитом вокруг галенита и иногда сфалерита. В целом, степень окисления полисульфидных руд (галенит, сфалерит, халькопирит и пирит) достигает 40–50%. Однако на этом же горизонте, но на поверхности (склон горы), эти руды сильно окислены. Они состоят в основном из англезита, но также часто встречаются церуссит, ярозит-биверит, гётит, ковеллин, гипс, фаматинит, оксиды марганца и акантит с самородным серебром. Сульфиды здесь сохранились в виде реликтов, доля которых не превышает 10%.

Указанные гипергенные минералы (кроме самородного серебра) прослеживаются на глубину до отметки 900 м (горизонт штольни 1). В горной выработке полисульфидные руды также окислены, но степень их гипергенного преобразования различна — от слабой до весьма значительной. Кроме перечисленных гипергенных минералов, развитых по этим рудам, на стенках выработок постоянно встречаются водорастворимые сульфаты (ганнингит, ссомольнокит и др.), а кроме того, в незначительных количествах отмечаются брошантит и антлерит. Поскольку широко распространен манганосидерит, то часто встречаются налеты и микропрожилки оксидов марганца. Среди них диагностированы криптомелан, тодорокит и халькофанит.

Тидидское серебро-полиметаллическое месторождение

Месторождение приурочено к краевой части Ново-Джагынской интрузивно-купольной структуры, контролируемой пересечением широтного Буюндино-Гижигинского и меридионального Омсукчанского региональных глубинных разломов. В центральной части структуры осадочные породы омсукчанской свиты (K_1om) и кислые вулканиты наяханской свиты (K_2nh) прорваны субвулканическим телом автомагматических брекчий липаритов, которые прорываются интрузией диоритов.

Рудное поле месторождения имеет двухъярусное строение — дислоцированные осадочные толщи омсукчанской свиты перекрываются недислоцированными покровами игнимбритов наяханской свиты. К рудоконтролирующим относятся субширотные и широтные доэффузивные разломы. Оруденение локализуется в зонах пологих нарушений на контакте игнимбритов наяханской свиты с породами терригенной омсукчанской свиты или в непосредственной близости к этому контакту в игнимбритах. Кроме того, известны крутопадающие зоны минерализации, также приуроченные к разрывным нарушениям. Однако ведущая роль принадлежит пологозалегающим рудным зонам с прожилково-вкрапленной минерализацией (мощность от долей метра до 12 м) с согласс-

ной стержневой жилой сложного строения мощностью до 0,7 м. Выделено шесть рудных зон. Максимальная абсолютная отметка выхода оруденения на поверхность 980 м.

Руды характеризуются значительным содержанием сульфидов, в среднем до 10–30%. Главный жильный минерал кварц. Иногда его сопровождает кальцит. Встречается полевой шпат, хлорит и серицит. Среди рудных минералов преобладают галенит и сфалерит, второстепенное значение имеют пирит, халькопирит, арсенопирит, марказит. Основные серебряные минералы представлены пираргиритом и стефанитом, реже фрейбергитом, полибазитом, миаргиритом, пирсеитом. Достаточно часто наблюдается бурнонит, в незначительном количестве отмечаются сульфосоли серебра и свинца (диафорит, овихиит, фрейеслебенит, рамдорит) и оловосодержащие минералы (канфильдит и окартит). На глубине крайне редко фиксируются включения золото-серебряных фаз в сульфидах. Гипогенная зональность примерно такая же, как и на Гольцовом месторождении.

На месторождении развита мощная зона окисления. Степень окисления руд сильнее, чем на Гольцовом месторождении. Глубина проникновения гипергенных преобразований также намного больше, особенно на участке Горелом, где на горизонте штольни 53 (в 130 м от поверхности) руды окислены на 70–80%. Такие участки приурочены к тектонически ослабленным зонам. Однако облик зоны гипергенеза и гипергенная зональность обоих месторождений во многом схожие.

На месторождении диагностировано около 40 гипергенных минералов. Среди них в сильно окисленных рудах встречаются смитсонит, гётит, ярозит, биверит, осаризаваит, гипс, церуссит, малахит, антлерит, ковеллин, англезит и акантит. Два первых достаточно часто образуют крупные скопления. Такие минералы распространены в местах наибольшего окисления, где первичные сульфиды отсутствуют. В отличие от Гольцового месторождения на Тидидском позицию манганосидерита обычно занимает кальцит, поэтому нет такого количества гипергенных оксидов марганца, но зато чаще встречается смитсонит.

Для сопоставления окисленных и первичных руд Тидидского месторождения были проанализированы малые технологические пробы на основные компоненты, а также проведен фазовый анализ на серу. Результаты анализов показали, что в окисленных рудах резко возрастает содержание сульфатной серы (в первичных рудах доля сульфидной серы — 98,8%, а сульфатной — 1,2%, в сильноокисленных — 37,2 и 62,8% соответственно) и снижается количество цинка почти до полного его выноса. В ряде случаев в окисленных рудах содержание серебра выше, чем в первичных, в 2 раза.

В целом гипергенная зональность в существенной степени определяется гипогенной зональностью. Тем не менее в ряде случаев в местах пересечения рудного тела высокопроницаемыми разрывными нарушениями фиксируется появление на глубине 150 м гётита и минералов семейства ярозита, выше которых по разрезу распространен англезит, который в соответствии с классической схемой зональности окисленных сульфидных месторождений должен располагаться ниже гётита и ярозита.

Доронинское золото-серебро-олово-полиметаллическое месторождение

Месторождение находится в перивулканической зоне Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и приурочено к полю развития терригенных отложений Верхоянского комплекса. Объект имеет несколько необычный минеральный состав и интересен тем, что в жильных телах совмещено золотое, серебряное и редкометалльное (оловянное) оруденение в промышленных концентрациях.

Главный структурный элемент рудного поля месторождения — гранитоидный интрузив, прорывающий дислоцированные осадочные отложения верхнего триаса, смятые в складки субширотного простирания. Разрывные нарушения представлены разломами северо-восточной, субширотной и северо-западной ориентировки. Установленные перемещения по ним имеют сбросовый характер с амплитудой до 200 м. В пределах выхода гранитоидов на поверхность развит штокверк с непромышленным редкометалльным (молибденовым) оруденением, здесь же отмечаются зоны грейзенизации. Непосредственно на контакте с интрузивом осадочные породы подвергнуты ороговикованию. Золото-серебро-оловянное оруденение с полиметаллами развито в экзоконтакте гранитоидов и контролируется зонами дробления, рассекающими дислоцированные толщи аргиллитов, алевролитов и песчаников. Установлены две минерализованные зоны дробления северо-западной и субширотной ориентировки с крутым падением на северо-восток и север соответственно. Протяженность их достигает 1,5–2,0 км. Вдоль главной зоны (северо-западного простирания) прослеживается маломощная дайка гранит-порфиров. В ряде мест дайка рассечена минерализованной зоной, но в целом их параллельность сохраняется. На северо-западе эта рудная зона раздваивается.

Рудные тела представлены кулисообразно расположенными жилами сульфидно-кварцевого состава, мощностью 0,7–1,5 м, протяженностью до первых сотен метров и сопровождающей их прожилково-вкрапленной сульфидной минерализацией в зонах дробления. Мощность рудных тел до 3–6 м. Месторождение изучено недостаточно — редкой сетью поверхностных горных выработок и скважинами в отдельных профилях.

В минерализованных зонах месторождения установлено около 20 гипогенных минералов. Главные жильные минералы — кварц и серицит, реже фиксируются хлорит, кальцит и гипс. Основные рудные минералы представлены галенитом, сфалеритом, пиритом и арсенопиритом, встречаются также халькопирит, пирротин и марказит. Важные минералы серебра, золота и олова — фрейбергит, самородное золото и касситерит, меньше распространены стефанит и станнин.

Вертикальная гипогенная зональность отражена в составе руд и метасоматитов, а также в изменении количества серебра в серебристом золоте и фрейбергите и наборе элементов-примесей в галените. В первичных рудах галенит и арсенопирит преимущественно развиты вблизи поверхности, сфалерит и пирит — на глубине. В метасоматитах кварц приурочен к верхним горизонтам, а серицит — к нижним. В самородном золоте доля серебра резко увеличивается ближе к поверхности. В фрейбергите и галените содержание серебра также возрастает вблизи поверхности. По минеральному составу и геолого-структурной позиции месторождение наиболее близко к оловосеребряному типу Центральной Боливии (Потоси и Оруро).

На месторождении развита мощная зона окисления, проникающая на глубину более 100 м от поверхности. Наиболее интенсивным процессам окисления подвергнута центральная часть месторождения (в водораздельной части). Руды на поверхности и на глубине полностью окислены, реликты сульфидов отсутствуют, за исключением отдельных зерен пирита и заключенных в кварц зерен галенита и сфалерита. Гипергенные преобразования рудных тел на флангах месторождения (гипсометрически ниже) проявлены намного слабее, чем в центре. Степень окисления сульфидов составляет здесь 30–40% и с глубиной уменьшается.

В окисленных рудах установлено более 30 гипергенных минералов. Зона окисления оксидная, где основной минерал гётит. Также часто встречаются церуссит, англезит, скородит, мансфильдит, бёдантит, гидальгоит, гинсдалит и осаризаваит; остальные минералы второстепенные и редкие. Главный гипергенный серебряный минерал акантит.

Гипергенная зональность на месторождении выражена слабо. Окисленные руды центрального блока на поверхности содержат в основном гётит, в меньших количествах присутствуют церуссит, бёдантит, осаризаваит, каолинит, гипс, на глубине развиты гётит, англезит, церуссит. На флангах месторождения на поверхности отмечаются скородит, шультенит, гинсдалит, гидальгоит, на глубине — мансфильдит.

Асгатское серебро-сурьмяное месторождение

Месторождение* находится на северо-западе Монголии на границе с Россией в юго-восточной части Горного Алтая в пределах Юстыдского рудного узла. Главная тектоническая структура этого узла — Асхатин-Озерная сереброносная зона, расположенная в центральной части хр. Чихачева, на водоразделе рек Барбургазы–Асхатин-Гол. Эта мощная крутопадающая зона дробления и гидротермального изменения пород шириной от 100 до 1000 м протягивается почти на 20 км в северо-восточном направлении. Бóльшая юго-западная часть зоны расположена в России. На территории Монголии Асхатин-Озерная зона изменяет простирание с северо-восточного на субширотное. Рудное поле месторождения Асгатское составляет восточный фланг этой зоны, которая здесь представлена серией веерообразно расположенных жильных зон.

В пределах рудного поля месторождения средне-верхнедевонские терригенные отложения (переслаивающиеся песчаники, алевролиты, аргиллиты хатугольской свиты), прорваны субщелочными гранитами алтайского интрузивного комплекса раннекарбонового возраста. В зоне эндоконтакта гранитов развиты графитсодержащие сульфидизированные роговики. Широко распространены многочисленные секущие разновозрастные дайки диабазов, габбро-диабазов, андезитовых порфиритов, диорит-порфиритов, долеритов и лампрофиров.

Жильные зоны, сформированные в мезозойское время, представляют собой серии разрывных нарушений различных порядков сколового типа, нередко сочленяющихся между собой, ветвящихся и затухающих с переходом в зоны «вязких разрывов». В плане и разрезе нарушения плавно-волнистые, по отношению к слоистости в основном секущие. На месторождении выявлено 9 рудных зон, веером расходящихся от верховий р. Асхатин-Гол в восточном направлении (преимущественно северо-восточном с крутым юго-восточным падением). Они представлены сидеритовыми жилами с небольшим количеством сульфидов. Максимальные абсолютные отметки выходов основных рудных зон (I и II) на современную поверхность 3380 и 3070 м.

Месторождение относится к серебро-сульфосольной рудной формации и является аналогом промышленных месторождений известных сереброрудных районов США (Кер Д‘Ален) и Чехии (Спишско-Гемерское рудогорье) с комплексными рудами (Ag, Bi, Cu, Sb, Pb). Оруденение характеризуется сложным минеральным составом и выдержанностью по вертикали.

В первичных рудах выявлено около 40 гипогенных минералов, однако типичный их состав довольно прост — сидеритовые жилы с халькопиритом и тетраэдритом, местами с заметными количествами кварца и арсенопирита. Общее содержание сульфидов в среднем 2–2,5%, хотя в отдельных сечениях рудных тел оно доходит до 11–13% и даже до 20%. В первичных рудах главный серебряный минерал тетраэдрит. На долю тетраэдрита, халькопирита и арсенопирита приходится 70–100% всех рудных минералов. К второстепенным относятся халькостибит, пирит, пирротин, гудмундит, бурнонит,

* Использованы материалы российских и монгольских геологов Асгатской партии.

цинкенит, семсейит, сфалерит и самородный висмут. Лёллингит, марказит, самородная сурьма, галенит, антимонит, хоробетсуит, висмутин и глаукодот встречаются редко.

Главные нерудные минералы на месторождении — сидерит (или манганосидерит) и кварц. На долю кварца приходится 5–10%. Однако в местах ветвления рудных зон в промышленный контур попадают значительные объемы рудовмещающих алевролитов и алевропесчаников, вследствие чего содержание кварца в руде возрастает до 40%, а содержание рудных минералов снижается до долей процента, одновременно увеличивается количество слюдисто-глинистых минералов. К второстепенным минералам относятся анкерит, доломит, кальцит, серицит, хлорит, каолинит, графит, углистое вещество. Барит и флюорит встречаются редко.

Гипогенная зональность оруденения, детально изученная на примере рудной зоны I, проявляется в неконтрастном изменении по вертикали и горизонтали строения сидеритовых жил, распределения в них рудных минералов и состава отдельных минералов. Так, кварц преимущественно развит в верхней части месторождения, с глубиной его доля резко сокращается. Халькопирит — сквозной минерал, но максимальная его концентрация приходится на центральную часть месторождения, так же как и галенита. Арсенопирит, пирит и сфалерит распространены главным образом в центральной и нижней частях месторождения. Возможно, сфалерит на поверхности окислился и не сохранился. Бурнонит преобладает в верхней части месторождения, гудмундит — в нижней. Самородный висмут и висмутин — сквозные минералы.

Горизонтальная зональность (по простиранию) характеризуется заметным обогащением флангов месторождения кварцем, анкеритом, кальцитом, арсенопиритом и пиритом, а также максимальным развитием тетраэдрита на восточном фланге и халькостибита — на западном. При этом количество висмута в халькостибите резко снижается от 12% на востоке и до 3–4% на западе. Состав тетраэдрита не изменяется по простиранию и падению рудных зон. Содержание серебра в нем колеблется от 0,29 до 5,38%, в среднем 1,7% (по 90 анализам).

В целом на месторождении не выявлено контрастной вертикальной зональности, что служит признаком значительной протяженности оруденения по вертикали.

На месторождении развита зона окисления, распространяющаяся на глубину 250–300 м от поверхности современного рельефа (3380 м). Окисление развивается преимущественно по сидериту, в меньшей степени захватывая рудные минералы. Степень замещения рудных минералов гипергенными на горизонте штольни 4 (3180 м) достигает 60%, но чаще не превышает 15–20% и закономерно снижается с глубиной. На горизонте штольни 1 (2887 м) руды практически не окислены.

В окисленных рудах Асгатского месторождения установлено более 50 гипергенных минералов. Главным образом развиты оксиды и гидроксиды, значительно меньше — карбонаты и гипергенные сульфиды. В подчиненном количестве отмечаются сульфаты, в еще меньшем — самородные элементы, галогениды и силикаты. Оксиды и гидроксиды на месторождении не только обильны, но и разнообразны. Они представлены минералами Fe, Bi, Sb, Mn, Cu. Оксиды железа являются продуктами окисления сульфидов и сидерита. Гипергенная серебряная минерализация преимущественно проявлена на поверхности и в верхних горизонтах месторождения, реже отмечается на глубине. Она представлена акантитом (его доля 65%), самородным серебром (25%), маккинстриитом (~7%) и кераргиритом (~3%).

Для выявления и оценки гипергенной зональности сопоставлялись вещественный состав первичных и окисленных руд, а также степень окисления рудных тел на разных гипсометрических уровнях. Гипергенные преобразования обнаруживают связь с гип-

сометрическим положением выхода рудного тела. Например, на северо-восточном фланге рудной зоны I окисление руд более заметно, чем на юго-западном, располагающемся гипсометрически ниже. На отметке 3280 м руды сложены преимущественно оксидами Fe, Sb, Cu, Mn (гётит, гематит, монимолит, партцит, спертиниит, тодорокит), карбонатами Cu и Bi (малахит, азурит и висмутин) при подчиненной роли гипергенных сульфидов (дигенит, ковеллин, халькозин, акантит); встречаются также самородное серебро и кераргирит. Сидерит окислен почти полностью. На горизонте штольни 4 (3180 м) фиксируются оксиды (гидроксиды) и карбонаты, но возрастает количество халькогенидов и акантита; сохраняется самородное серебро, исчезает кераргирит. По сравнению с поверхностью на этом горизонте заметно увеличивается содержание водорастворимых сульфат-кристаллогидратов, среди которых наиболее широко распространены гексагидрит, роценит, мелантерит. Встречается гипс. Среди окисленного сидерита отмечаются слабоизмененные блоки. С увеличением глубины на горизонте штольни 2 (2978 м) наряду с гипергенными сульфидами меди, в основном ковеллина, постоянно обнаруживаются гётит и гематит (продукты окисления сидерита). Количество оксидов сурьмы резко снижается. Уменьшается содержание малахита, азурит фиксируется редко, снижается количество гипергенного акантита, самородное серебро не обнаружено. Встречаются сульфаты Cu, Fe, Zn, Mg, но общее их количество относительно невелико. Сидерит окислен слабо, лишь на участке усиленного дробления он обохрен.

В целом можно видеть, что в вертикальном разрезе наблюдается смена сверху вниз преобладающих минеральных ассоциаций от оксидов (гидроксидов) и карбонатов через сульфаты к гипергенным сульфидам и далее к первичным рудам на фоне постепенного снижения степени окисления сидерита. Достаточно четко намечается зональность в распределении гипергенных минералов серебра: в приповерхностной части развиты кераргирит и самородное серебро, ниже — самородное серебро и акантит, на глубоких горизонтах зоны окисления — акантит и маккинстриит. Описанная гипергенная зональность далека от «классической» [105], но имеет с ней много общего. Окисление в основном выражается в развитии оксидов железа по сидериту. В этом процессе нейтрализуются кислые растворы, поэтому миграция металлов подавлена: первичные и окисленные руды существенно не отличаются по содержанию металлов и их количественным соотношениям, отмечается лишь некоторое увеличение количества висмута и меди в зоне окисления, а также резко возрастают Fe_2O_3, S сульфатная и H_2O.

В связи со сказанным для данного месторождения был предложен совместно с Л.А. Остапенко наиболее удобный индикатор (Fe_2O_3/FeO) степени окисления руд. Это отношение характеризует интенсивность гипергенных преобразований наименее устойчивого минерала — сидерита и тесно коррелирует со степенью замещения сульфидов гипергенными минералами, т.е. отражает смену минеральных форм нахождения попутных компонентов. Высокое содержание железа в рудах позволяет определять рассматриваемое отношение для любой точки рудного тела или любой порции руды с высокой точностью. Определение Fe_2O_3/FeO не требует сложных анализов и не связано со значительными затратами. Существенно, что в гипогенных рудах нет минералов с трехвалентным железом (например, гематита), что исключает неопределенность в интерпретации изменчивости Fe_2O_3/FeO.

В качестве граничного при оконтуривании окисленных руд выбрано значение Fe_2O_3/FeO равное 0,5, что примерно соответствует замещению сульфидов гипергенными минералами на 20% и, как можно ожидать, сказывается на флотационных свойствах руд.

Построенная с использованием граничного значения Fe_2O/FeO нижняя линия окисленных руд расположена на уровне горизонта штольни 2 (2978,5 м). Точную ее

конфигурацию при достигнутой плотности сети опробования установить сложно, однако документация штольни 1 (2887 м) показала, что окисленных руд на этом горизонте нет. В пределах контура окисленных руд степень окисления закономерно возрастает в направлении снизу вверх (рис. 4).

В плоскости основного рудного тела по трем секущим тектоническим нарушениям процессы гипергенеза проникают на значительную глубину, поэтому нижняя граница окисленных руд имеет волнообразную конфигурацию, в целом сохраняя горизонтальное положение, не согласующееся с современным рельефом.

Итак, несмотря на различие в минеральных типах и территориальную разобщенность, рассматриваемые серебряные месторождения характеризуются рядом общих черт: 1) месторождения расположены в условиях расчлененного горного рельефа и многолетней мерзлоты, что обусловило многоэтапное развитие зоны гипергенеза; 2) рудные тела представлены жилами и жильными зонами, залегающими, в основном, в осадочных породах и кислых вулканитах; 3) руды сложены главным образом кварцем или манганосидеритом с сульфидами (галенит, сфалерит, пирит, халькопирит) в количестве от 1 до 10% (или 20%); многообразие сульфидов и их количество играет определяющую роль при формировании зоны гипергенеза; 4) для большинства месторождений характерна развитая зона гипергенеза с глубиной распространения до 100 м (редко до 300 м) от современной дневной поверхности; 5) в окисленных рудах главный серебряный минерал акантит, а на месторождениях золото-серебряного минерального типа еще и самородное серебро; 6) в основном соблюдаются общие закономерности в последовательности и зональности гипергенного минералообразования; 7) история формирования зоны гипергенеза для изученных серебряных месторождений единая.

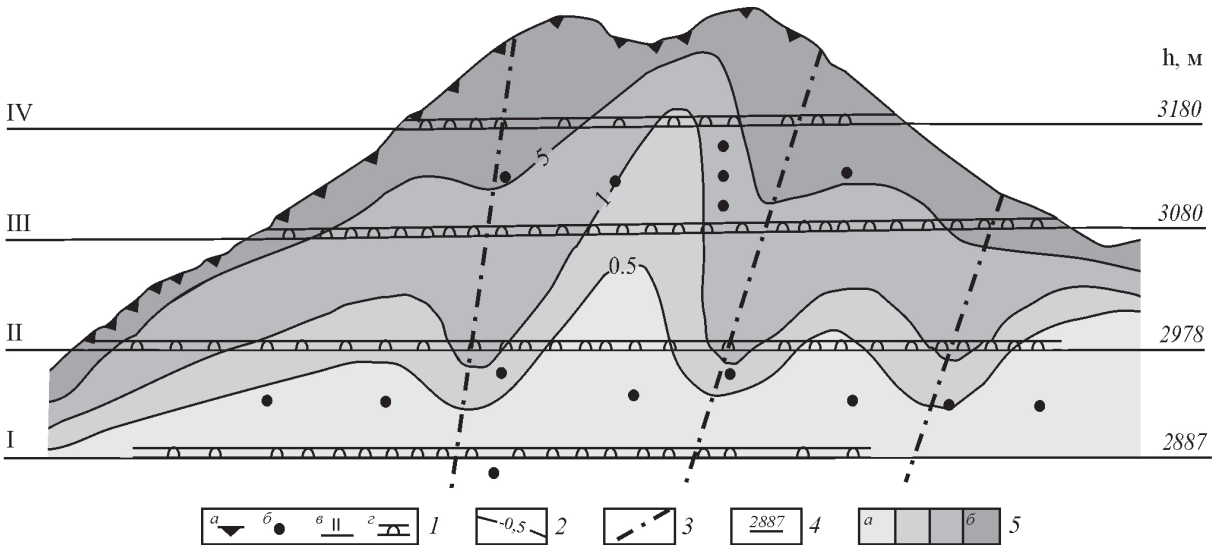


Рис. 4. Выделение типов руд по Fe_2O_3/FeO на вертикальной проекции рудной зоны I Асгатского месторождения):
1 — горные выработки и места отбора проб: *а* — канавы, *б* — скважины, *в* — штольни и их номера, *г* — рассечки; *2* — изолинии Fe_2O_3/FeO; *3* — разломы; *4* — абсолютные отметки; *5* — типы руд: *а* — первичный, *б* — окисленный разной степени

Глава 2

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

Гипергенные процессы на серебряных месторождениях проявлены повсеместно, но в разных рудных зонах и жилах с различной степенью интенсивности, что определяется в первую очередь степенью окисления сульфидов. В контур окисленных руд включены те руды, у которых степень окисления не менее 20%. При этом к слабоокисленным отнесены руды с изменениями от 20 до 40%, полуокисленным от 40 до 70% и сильноокисленным более 70%.

Морфологическое разнообразие окисленных руд серебряных месторождений характеризуется следующими текстурами: выщелачивания и дробления (брекчирования, каркасные, пористые, ящичные, охристые); метасоматического замещения (прожилковые, решетчатые, петельчатые, реликтовые, каемочные, цементные, слоистые); заполнения пустот (кокардовые, жеодовые, корковые, колломорфные, секреционные).

Для большинства месторождений выявлена тенденция увеличения степени окисления руд к поверхности и уменьшения на глубину. Однако сплошные горизонты с одинаковой интенсивностью преобразований (например, горизонт сильноокисленных руд) практически отсутствуют (кроме Арылахского месторождения). Более реально наметить контур с преимущественным развитием сильноокисленных руд, в котором сохраняются небольшие участки с первичной минерализацией. И, наоборот, среди слабоокисленных руд возможны случаи обнаружения сильноокисленных разностей. Чередование окисленных и неокисленных руд связано со многими факторами гипергенных преобразований, одним из которых является трещиноватость пород и руд, обусловленная сопряжением рудных зон или зон и жил, или тектоническими нарушениями.

Основные факторы развития зоны гипергенеза в криолитозоне

Факторы, влияющие на процессы гипергенеза, в целом известны — это минеральный состав первичных рудных и жильных образований, вмещающих пород, их трещиноватость, морфология первичных рудных залежей, климат и др. [105; 135; 151].

Основной фактор, определяющий морфологию зоны гипергенеза, форма первичных рудных залежей. Гипергенные преобразования руд чаще развиваются линейно, т.е. вдоль рудных зон и жил. Рудные жилы, как правило, затронуты процессами окисления в меньшей степени чем рудные зоны. Сложное строение рудных зон прямо отражается на интенсивности развития зоны гипергенеза. Большинство рудных зон с серебряной минерализацией, особенно на месторождениях Северо-Востока России, в разрезе имеют древовидное строение, разветвляясь при приближении к поверхности. Именно в таких участках создаются наиболее благоприятные условия для развития процессов гипергенеза и образования сильноокисленных руд. Резкое выклинивание этих разветвленных участков книзу обусловливает соответственно и резкое выклинивание окисленных руд — до узких линейных зон слабых гипергенных преобразований, постепенно полностью затухающих. В целом окисленные руды по мощности наследуют контуры первичных рудных тел, но в приповерхностных частях могут сильно расширяться за

счет распространения гипергенных минералов во вмещающие породы, что связано с гипергенной трещиноватостью руд, которая в некоторой степени пропорциональна процессам гипергенеза. В свою очередь трещиноватость способствует интенсивности процессов окисления. Например, на Дукатском и Арылахском месторождениях мощность основных рудных зон на поверхности составляет десятки метров, а на глубине — первые метры. В то же время в рудных жилах Асгатского месторождения мощность окисленных руд более выдержанная по разрезу. Содержание серебра на поверхности часто выше, чем на глубине. Такое резкое увеличение продуктивности на верхних горизонтах представляет собой результат многократного накопления серебра и сохранения его за счет специфических условий гипергенеза в криолитозоне.

Другим существенным фактором, определяющим степень развития процесса окисления на серебряных объектах, являются рудовмещающие породы. Так, породы осадочного комплекса и кислые вулканиты, в которых залегают рудные тела Дукатского, Гольцового, Арылахского, Тидидского и Доронинского месторождений, способствуют развитию гипергенных процессов, так как эти породы относительно хрупки и химически инертны. В тех случаях, когда руды залегают в трахиандезит-базальтах (часть рудных тел месторождений Арылахское и Лунное), процесс окисления резко замедляется. Во-первых, эти породы более монолитные, во-вторых, в них присутствует метасоматический карбонат, нейтрализующий сульфатные растворы [105]. На Арылахском месторождении при картировании природных типов руд были выделены области распространения сильноокисленных гётит-кварцевых руд в песчаниках и слабоокисленных флюорит-сульфидно-кварцевых в трахиандезит-базальтах (рис. 5).

Немаловажную роль в регулировании гипергенного преобразования в рудных зонах играют жильные минералы, составляющие до 80–90% объема руды. В большинстве рассматриваемых серебряных месторождений главный жильный минерал кварц не влияет на процессы окисления сульфидов и миграцию комплексных ионов. На Асгатском месторождении основной жильный минерал в рудных зонах манганосидерит. Известна легкость окисления этого карбоната [105], и, следовательно, он является здесь наиболее важным фактором, определившим поведение металлов и возможность их миграции в зоне гипергенеза: на фоне интенсивных процессов окисления миграция металлов происходит в ограниченном масштабе вследствие нейтрализации растворов карбонатами.

Кроме того, для рассматриваемых месторождений в криогенных областях имеются дополнительные факторы, отразившиеся на облике зоны гипергенеза. Распространенное мнение о том, что процессы окисления руд почти полностью приостанавливаются при отрицательной температуре [82], основано главным образом на предположении об отсутствии в многолетнемерзлых породах воды. Однако известно, что часть воды при промерзании сохраняется и способна к перемещению при отрицательных температурах [120]. Установлено три типа воды в мерзлых породах: в виде газа, в форме льда, связанная вода в составе минералов.

Существует мнение [89], что окисление сульфидов в условиях мерзлоты происходит преимущественно газообразным кислородом, высвобождающимся при замерзании водных растворов. Благодаря обилию трещин, возникающих при промерзании руд и пород, кислород мигрирует в направлении дневной поверхности под воздействием градиента давления. При интенсивной циркуляции воздушных потоков по «криогенным» трещинам в условиях расчлененного рельефа на сульфидных месторождениях могут формироваться глубокие зоны окисления.

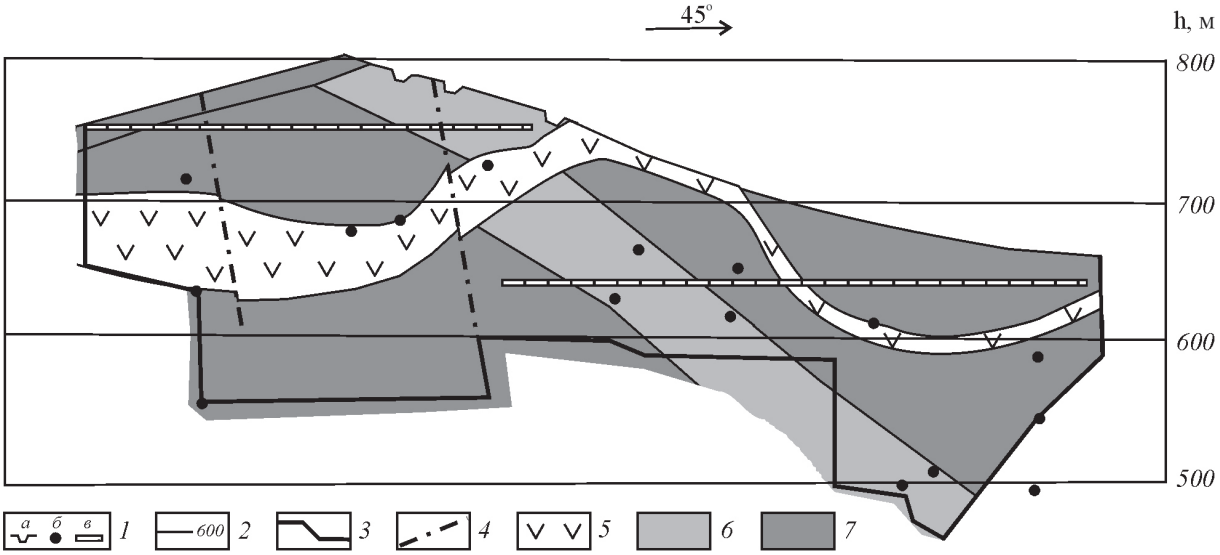


Рис. 5. Выделение природных типов руд на вертикальной проекции рудной зоны VII Арылахского месторождения:
1 — горные выработки: *а* — канавы, *б* — скважины, *в* — штольни; *2* — абсолютные отметки; *3* — контур промышленного оруденения; *4* — тектонические нарушения; *5* — крупнопорфировые риолиты; природные типы руд: *6* — слабоокисленные флюорит-сульфидно-кварцевые, *7* — сильноокисленные гётит-кварцевые

По данным О.П. Иванова [50], термохимические расчеты для реакций, сопровождающих окисление сульфидных руд в многолетней мерзлоте, показывают, что многие из этих реакций имеют отрицательные значения свободной энергии ΔF, т.е. могут протекать самопроизвольно и являются экзотермическими ($\bar{Q}$ – тепловой эффект реакции). Это прежде всего относится к реакциям кристаллизации таких сульфатов, как меланте-рит (ΔF=-76,85 ккал/моль; $\bar{Q}$=+217,74 ккал/моль), халькантит (ΔF=-154,2 ккал/моль; $\bar{Q}$= +191,25 ккал/моль) и англезит (ΔF=-171,74 ккал/моль; $\bar{Q}$=+196,96 ккал/моль). По данным Ю.Ю. Бугельского [22], при окислении сфалерита должно выделяться 191,7 ккал/моль, а при окислении пирита — 606 ккал/моль. Согласно принципу Ле-Шателье, понижение температуры стимулирует протекание экзотермических реакций. Выделяющееся тепло, естественно, обусловливает образование вблизи окисляющихся рудных тел таликов различной мощности и ускоренение процесса окисления, что действительно наблюдается на большинстве сульфидных месторождений даже в пределах распространения сплошной мерзлоты.

Важную особенность криогенной зоны гипергенеза представляет присутствие льда, распространяющегося до самых нижних горизонтов профиля окисленных руд. Лед концентрируется в наиболее трещиноватых породах и рудах и представлен хаотично расположенными прожилками и линзами мощностью от 3 до 30 см. В минеральных агрегатах лед играет роль цемента и составляет до $^1/_4$ объема всего агрегата. Отмечаются подвижки и просадки горных пород при оттаивании по тектоническим трещинам, заполненным льдом. По генетическому типу подземный лед можно отнести к инъекционному. В целом мощность многолетнемерзлых пород на месторождениях достигает почти 400 м. Минерализация подземных льдов (например, на Дукатском месторожде-

нии — рудная зона III, гор. 1230 м) в 50 м от поверхности составляет 0,1—0,6 г/л; лед содержит Ag и Zn; там же и на Арылахском месторождении имеются интересные находки самородного серебра в виде «фольги» во льду.

Глубина развития криогенных зон гипергенеза зависит от гидрогеологических условий, существовавших к моменту промерзания территории, в первую очередь от глубины проникновения кислородсодержащих вод в горные породы. Однако концентрация кислорода в глубинных водах не превышает 1–7 мг/л. Поэтому только при промерзании больших объемов породы становится возможным окисление сульфидов в зонах повышенной проницаемости [31].

Несмотря на мерзлотные явления, в толще пород часто отмечались сильно обводненные участки, особенно в период оттаивания при потеплении климата. Верхняя часть зон окисления претерпевала значительные изменения. Эпизодическое появление заметного количества воды способствовало выщелачиванию образующихся в криолитозоне сульфатов, формированию переотложенных генераций гипергенных минералов, образованию гидроксидов, карбонатов, арсенатов и др. Поэтому для зоны гипергенеза рассматриваемых серебряных месторождений типично совмещение гипергенных минеральных ассоциаций, развивающихся в обычных условиях пространственно раздельно: на одних и тех же горизонтах обнаруживаются самородные элементы, гипергенные сульфиды, сульфаты, гидроксиды. Подобное совмещение ассоциаций выявлено и на других объектах, расположенных в криогенной зоне, например на медном Удоканском месторождении [81].

В настоящее время при сезонном потеплении вода, просачиваясь сверху и омывая рудную зону, насыщается солями, которые выпадают в осадок на нижних горизонтах рудных тел. В летний период автором были отобраны две пробы подземных вод с горизонтов 1240 (рудная зона III) и 1080 м (рудная зона I) Дукатского месторождения. Замеренная температура -7°С. Химический анализ показал (табл. 2), что воды представляют собой существенно сульфатные рассолы с кальциево- или натриево-магниевыми составляющими, а спектральный анализ в сухом остатке выявил высокую концентрацию цинка, интенсивно вымывающегося из зоны гипергенеза (табл. 3). Кроме того, в сухом остатке установлено железо, но определить его содержание не представляется возможным из-за большого количества. Дополнительно определялись температура и pH подземной воды по указанным и другим рудным телам на нижних горизонтах. По 30 замерам оказалось, что температура изменяется от -2,5 до -7,2°С, а pH от 2 до 7. Eh поверхностной воды по рудному телу I в карьере (гор. 1180 м) равен 0,18–0,20 В при pH от 4 до 5. Таким образом, подземные воды, фильтрующиеся по рудным зонам, представляют собой рассолы с очень высокими концентрациями сульфатного аниона, высоким Eh и повышенной кислотностью.

В процессе проведения геологоразведочных работ на этом месторождении выявлены также воды поверхностные (надмерзлотные) и подземные (мерзлотные) с глубоким залеганием. Поверхностные воды — ультрапресные с минерализацией 0,01–0,02 г/л, pH от 5,5 до 6,5. В их составе преобладают (в мг/л): Na (4–6), Ca (2–6), Cl (1–3) и гидрокарбонаты (10–20). Воды мягкие. Содержание растворенного кислорода в них составляет 3–4 мг/л. Подземные воды трещинные, натрий-кальциевого и кальций-натриевого типа. Они имеют смешанный гидрокарбонатно-хлоридный и гидрокарбонатно-сульфатный анионный состав и содержат (в мг/л): Na (5–30), Ca (3–8), гидрокарбонат (20–50), сульфат (0–50) и Cl (3–10). Величина pH изменяется от 6 до 7, окисляемость по O_2 составляет от 1 до 5 мг/л. В сухом остатке трещинных вод установлено содержание ряда микрокомпонентов, %: Zn<0,4; Cu<0,4; Mn<(0,05–0,07); Fe<0,2; Mo<0,2; Pb<0,05; As<0,05; F(0,1–0,4).

Таблица 2

Химический состав подземных вод Дукатского месторождения

Показатель	Рудная зона					
	III			I		
	Содержание компонентов в литре					
Катионы	Мг	Мг-экв.	Мг-экв.%	Мг	Мг-экв.	Мг-экв.%
Na	47012,5	2044,02	44,22	43565,2	1894,14	36,62
NH_4	1150,0	63,75	1,38	4000,0	221,74	4,29
Ca	35772,2	1785,04	38,62	7274,7	363,01	7,02
Mg	8861,8	729,37	15,78	32723,6	2693,30	52,07
Сумма	92796,5	4622,18	100,00	87563,5	5172,19	100,00
Анионы	Мг	Мг-экв.	Мг-экв.%	Мг	Мг-экв.	Мг-экв.%
Cl	1615,5	45,57	0,99	1122,0	31,65	0,61
SO	215626,0	4489,40	97,13	246900,0	5140,54	99,39
NO_3	5408,0	87,21	1,88	Не обн.		
Сумма	222649,5	4622,18	100,00	248022,0	5172,19	100,00
Другие определения						
SiO_2, мг/л	52,0			83,9		
Жесткость общая, мг-экв/л	2514,41			3056,31		
Eh, мВ	+341			+413		
pH	3,1			2,8		
Сухой остаток, мг/л (при 105°С)	370880,0			361120,0		
Цвет воды	Зеленоватый			Бесцветный		

Предпринимались попытки определения растворимости гипергенных минералов. Для этого брали две одинаковые навески одного и того же минерала и растворяли в дистиллированной воде (pH=7) и воде с pH=4, выдержанной до насыщения в контакте с интенсивно раздробленной окисленной рудой Дукатского месторождения (рудная зона I, гор. 1180 м) и содержавшей (в мг/л): Zn 240; Cu 2,75; CaO 4,4; Mg 9,4; S 270. Полученные результаты (табл. 4) позволяют: 1) определить ряд растворимости гипергенных минералов в рудничной воде месторождения (ганнингит — роценит — биверит — плюмбоярозит — ярозит — азурит — церуссит — кальцит); 2) отметить особую растворимость сульфатов Zn и Fe; 3) установить малую растворимость карбонатов и минералов семейства ярозита, широко распространенных на месторождении.

К наиболее важным факторам, влияющим на развитие зоны гипергенеза следует отнести также многократные изменения климатических условий и рельефа местности.

Зона гипергенеза в относительно полном разрезе сохраняется на положительных формах рельефа — водоразделах. При этом ее субгоризонтальная нижняя граница не согласуется с формой современного рельефа; по-видимому, морфология зоны гипергенеза отражает палеорельеф — для нижней границы и современный рельеф — для верхних горизонтов. Для построения нижней границы используются сведения минералогического картирования и расчетные данные: Pb/Zn; Fe_2O_3/FeO; $S_{общ.}/S_{сульфид.}$ и повышенное количество H_2O^+.

Таким образом, факторами, определяющими облик зоны гипергенеза серебряных месторождений, являются: морфология гипогенных рудных залежей, наличие тектонически ослабленных зон и участков их сопряжения, состав вмещающих пород и основного жильного материала руды, гидрогеологический режим, воздымание горной страны (в результате была эродирована подзона выщелачивания и на поверхность выведена

Таблица 3

Результаты анализа сухого остатка водных проб, %

Элемент	Рудная зона	
	III	I
Mn	>0,01	>1
Ti	0,001	<0,01
Ni	0,003	0,004
Co	0,005	0,005
Mo	0,00006	0,00008
Zr	0,004	0,005
Cd	0,001	0,003
Zn	1	>>1
Sn	0,005	0,005
Y	0,0008	0,0006
Yb	0,00008	0,00005
Cu	0,01	0,001
V	0,001	0,01

подзона окисления), смена климатических условий (теплый влажный климат сменился сухим и холодным с отрицательными температурами, а похолодание климата ведет к новой сульфатизации сохранившегося первичного материала). В результате сложного развития зона гипергенеза рассматриваемых серебряных месторождений приобрела ряд особенностей: 1) совмещение гипергенных минеральных ассоциаций, формирующихся в обычных условиях на разных горизонтах зоны гипергенеза; 2) существенное проявление гипергенных сульфидов в профиле зоны гипергенеза; 3) близповерхностное залегание подзоны вторичного обогащения; 4) широкое развитие сульфатных минералов на различных стадиях гипергенеза; 5) резкое несоответствие морфологии границы зоны гипергенеза современному рельефу дневной поверхности.

Таблица 4

Результаты экспериментов по растворению гипергенных минералов

Минерал	Масса пробы, г	Остаток (г) от растворения в воде	
		дистиллированной	рудничной
Ганнингит	0,1560	0,1372	0,0113
Роценит	0,6510	0,5708	0,4560
Биверит	0,5295	0,5293	0,4895
Плюмбоярозит	0,0595	0,0592	0,0475
Ярозит	0,0540	0,0538	0,0480
Азурит	0,1020	0,1020	0,1000
Церуссит	0,1340	0,1338	0,1325
Кальцит	0,0885	0,0883	0,0876

Этапы формирования зоны гипергенеза

Образование зоны гипергенеза охарактеризованных в данной работе серебряных месторождений рассматривается с позиции коррозионной модели [151], палеоклиматических реставраций [15; 70; 98] и концепции многоэтапного образования зоны гипергенеза в криогенных условиях [90].

Практически весь Северо-Восток России — современная криолитозона, где расположены Дукатское, Арылахское, Лунное, Тидидское, Гольцовое и Доронинское месторождения. На криогенной территории Алтая и Тувы находится Асгатское месторождение. В конце мелового периода и особенно в палеогене эти регионы были охвачены процессами площадного корообразования [15; 70; 131]. Здесь формировались мощные коры выветривания пород каолинитового типа и синхронно с ними зоны гипергенеза рудных месторождений. В это время на серебряных месторождениях при фиксированном уровне дневной поверхности химическое выветривание постепенно развивалось на глубину, измеряемую сотнями метров, и возникала классическая зона гипергенеза с присущими ей горизонтами выщелачивания, окисления и вторичного обогащения. Процесс гипергенеза протекал в стабильной геолого-тектонической и климатической обстановке.

К концу третичного времени на Северо-Востоке России и на территории Тувы и Алтая стабильность геологической обстановки нарушается [15; 70; 131]. Начинается период неотектонических движений, приведших к денудации, интенсивной эрозии, образованию гидросети и современного рельефа. Все это осуществляется на общем фоне воздымания горной страны. На рассматриваемых месторождениях происходит размыв поверхности с уничтожением некоторой (иногда значительной) части окисленных руд. Сохранились подзона окисления (частично) и наиболее глубокие цементационные горизонты гипергенного профиля, которые в результате формирования современного рельефа были выведены на высокие гипсометрические уровни. Оказавшись вблизи поверхности, множество реликтовых сульфидов подвергаются окислению «обычным путем». Образуются новые поколения акантита, самородного серебра и других гипергенных минералов. Продолжается продвижение фронта окисления на глубину в сторону первичных руд, но этот второй этап в геологическом масштабе времени был, повидимому, непродолжительным. В начале четвертичного времени территория Северо-Востока России и Алтая была охвачена оледенением.

Специфика окисления в условиях криогенеза, как уже отмечалось, заключается в резком дефиците свободной воды, в результате чего основным окислителем сульфидов становится газообразный кислород [89]. Поэтому энергетически выгодные экзотермические реакции окисления сульфидов приводят к формированию криогенных разновидностей семейства ярозита и кристаллогидратных соединений. Интересно отметить, что на криогенном барьере иногда образуется самородное серебро в виде «фольги», но в целом миграция металлов в этих условиях незначительна.

Эпохи похолодания и оледенения неоднократно сменялись межледниковым потеплением. В эти периоды верхняя часть зоны гипергенеза рассматриваемых месторождений претерпевала значительные изменения за счет интенсивного поступления жидкой фазы и растворения сульфатных минералов, отложившихся в период похолодания, а также широкого развития гидратационных процессов. Происходило интенсивное окисление реликтов сульфидов. При этом дополнительным источником сульфат-ионов в растворах служили ранее образованные сульфаты раннемерзлотного периода. При их

растворении возникали высококонцентрированные сернокислые (сульфатно-железистые) растворы, подобные тем, что фиксируются в рудных зонах в настоящее время. В результате создавались благоприятные условия для миграции серебра. Крайне важно отметить, что миграция осуществлялась практически в плоскости рудных тел и не проникала в боковые породы, в которых, очевидно, сохранялся криогенный режим.

Для рассматриваемых серебряных месторождений выделяются три этапа формирования зоны гипергенеза: 1) домерзлотный (или доледниковый) доэрозионный (конец мела — палеоген); 2) домерзлотный эрозионный (неоген); 3) криогенный (четвертичный). Наиболее глубокие гипергенные преобразования руд связаны с первым этапом.

Глава 3

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

На исследованных серебряных месторождениях установлено около 80 гипергенных минералов представителей многих минеральных классов (рис. 6). Среди них преимущественно развиты оксиды и сульфаты, что является определяющим в названии типов зоны гипергенеза: оксидная и оксидно-сульфатная. К первому типу относятся зона гипергенеза Арылахского, Доронинского, Асгатского месторождений и рудопроявления Терем; ко второму — Дукатского, Гольцового, Тидидского и Лунного. В зоне гипергенеза оксидного типа доминируют оксиды, второе место занимают сульфаты, реже встречаются карбонаты, силикаты, галогениды, а на Арылахском и Доронинском месторождениях отмечены также фосфаты и арсенаты. В зоне гипергенеза оксидно-сульфатного типа оксидные и сульфатные минералы находятся примерно в равных количествах. Кроме того, отмечаются карбонаты, изредка силикаты, галогениды.

Самородные элементы, сульфиды и сульфосоли есть в зоне гипергенеза обоих типов. Несмотря на общие черты минерального состава зоны гипергенеза, имеются и существенные отличия в наборе минералов, присущие только месторождениям определенного минерального типа. Так, филипсборнит, шультенит встречаются только на золото-серебро-оловянном Доронинском месторождении, монимолит, партцит, сперртиниит — на серебро-сурьмяном Асгатском, а штольцит — на золото-серебряном Дукатском и т. д. Необходимо также отметить и вариации количества минералов, зависящие от масштаба оруденения. Например, на самом крупном Дукатском месторождении обнаружено более 50 гипергенных минералов, Арылахском — около 50, Гольцовом — около 40, на Доронинском — около 30 (табл. 5).

В качестве критериев, по которым минералы отнесены к гипергенным, использованы структуры и текстуры окисленных рудных агрегатов, а также взаимоотношения их с реперными минералами, традиционно рассматривающимися как гипергенные образования (гётит, англезит, малахит и др.). Распознавание степени и направленности окисления руд при полевой документации проводилось с учетом окраски, степени плотности и рыхлости проб, их текстурно-структурного рисунка, а также взаимоотношений между минералами — замещение одних минералов другими.

Традиционная методика минералогического анализа с контролем диагностики в шлифах и аншлифах в данном случае оказалась мало эффективной из-за того, что гипергенные минералы, как правило, образуют рыхлые сложные агрегаты и находятся в тонком взаимопрорастании, что сильно осложняет процесс их исследования. Эти соединения характеризуются малыми размерами выделений и сложностью отбора мономинеральных фаз для рентгенофазового анализа. Поэтому применяется комплекс методов исследования.

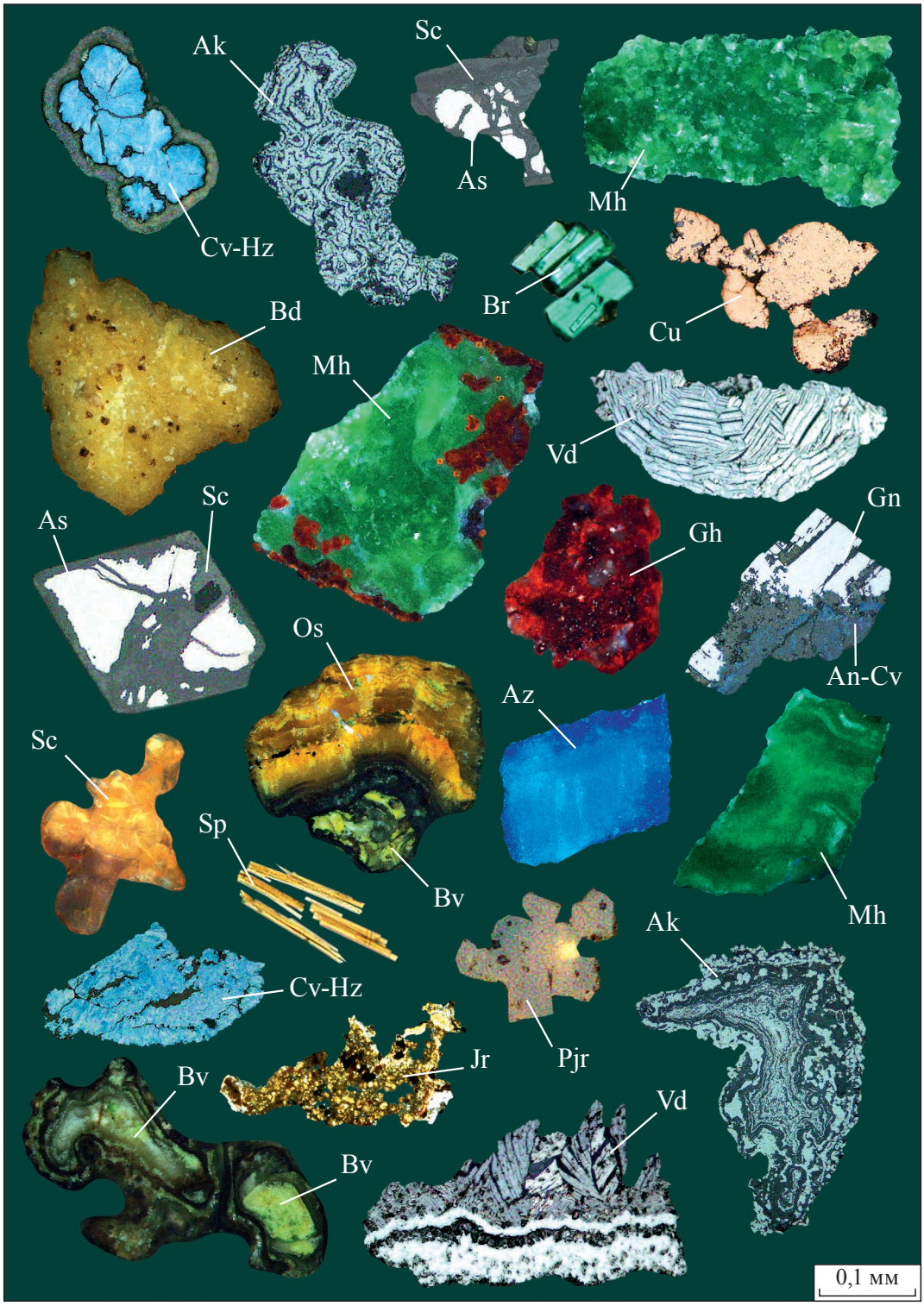


Рис. 6. Гипергенные минералы:
Az – азурит, An – англезит, Ak – акантит, Br – брошантит, Bd – бедантит, Bv – биверит, Cv – ковеллин, Cu – самородная медь, Gh – гётит-гидрогётит, Hz – халькозин, Jr – ярозит, Mh – малахит, Os – осаризаваит, Pjr – плюмбоярозит, Sc – скородит, Sp – сепиолит, Vd – вудраффит. Реликтовые сульфиды: As – арсенопирит, Gn – галенит

Таблица 5

Распространенность гипергенных минералов серебряных месторождений

МИНЕРАЛ	МЕСТОРОЖДЕНИЕ							
	Дукатское	Арылахское	Лунное	Гольцовое	Тидидское	Доронинское	Асгатское	Терем
Азурит	+	+	–	+	+	–	+++	+
Акантит	+++	+++	+	+++	+++	+++	+++	+++
Англезит	+++	+++	+	+++	+++	+++	++	+++
Антлерит	++	–	–	+	+	–	++	–
Атакамит	++	–	–	–	–	–	++	–
Бедантит	–	+++	–	–	+	+++	–	–
Биверит	+++	+++	–	+	+	+	–	–
Биндгеймит	–	–	–	+	+	–	++	+++
Бисмит	–	–	–	–	–	–	++	–
Бисмутит	–	–	–	–	–	–	++	–
Бонаттит	–	–	–	–	–	–	+	–
Борнит	++	+	–	+	+	–	+	–
Брошантит	+++	–	–	+	+	–	+	–
Валентинит	–	–	–	–	–	–	+	–
Вудраффит	+	–	++	–	–	–	–	–
Габриэльсонит	–	–	–	–	–	+	–	–
Галлуазит	++	++	+	+	+	+	+	+
Ганнингит	+++	+++	+	+++	+++	++	++	++
Гексагидрит	+	–	–	–	–	–	+	–
Гематит	++	+	+	+	+	–	+++	–
Гётит	+++	+++	+	+++	+++	+++	+++	+++
Гидальгоит	–	–	–	–	–	++	–	–
Гинсдалит	–	+	–	–	–	++	–	–
Гипс	++	+	+	+	+++	+	+	–
Голландит	–	–	–	–	–	–	+	–
Госларит	++	++	+	++	++	+	+	+
Гринокит	–	–	–	+	–	–	–	–
Дигенит	–	–	–	–	–	–	++	–
Золото самородное	++	++	+	–	–	++	–	–
Кальцит	+	+	+	++	++	+	++	+
Каолинит	++	++	+	+	+	+	+	–
Кварц	+	+	+	+	+	–	++	–
Кераргирит	+	–	+	–	+	–	+	–
Кизерит	+	–	–	–	+	–	+	–
Ковеллин	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++
Колфанит	–	–	–	–	–	+	–	–
Коркит	–	++	+	–	–	–	–	–
Коронадит	+++	+	++	+	–	–	–	–
Криптомелан	+++	+	+++	++	–	–	–	–
Лаурионит	–	+	–	–	–	–	–	–
Лепидокрокит	+	–	–	–	–	–	–	–
Маккинстриит	++	++	+	++	++	++	++	++
Малахит	++	+	–	+	+	–	+++	+++
Мансфильдит	–	–	–	–	–	++	–	–
Медь самородная	++	–	–	–	–	–	+++	–
Мелантерит	+	+	–	+	+	–	++	–
Монимолит	–	–	–	–	–	–	++	–
Монтмориллонит	+	+	–	–	–	+	–	–

МИНЕРАЛ	МЕСТОРОЖДЕНИЕ							
	Дукатское	Арылахское	Лунное	Гольцовое	Тидидское	Доронинское	Асгатское	Терем
Оливенит	+	–	–	–	–	–	–	–
Осаризаваит	+++	++	–	–	+	++	–	–
Партцит	–	–	–	–	–	–	++	–
Пироморфит	++	+++	–	+	+	–	–	–
Плюмбогуммит	+	+++	–	–	–	–	–	–
Плюмбоярозит	+++	+	–	++	++	–	–	–
Рансьеит	–	–	+	–	–	–	–	–
Роценит	+++	++	+	+++	+++	+	++	+
Сенармонтит	–	–	–	–	–	–	+	–
Сепиолит	++	–	–	–	–	–	–	–
Сера самородная	+	–	–	–	–	–	++	–
Серебро самородное	+++	++	++	+	+	+	++	+
Сидеротил	++	+	–	+	+	+	+	–
Скородит	–	++	–	–	–	+++	–	–
Смитсонит	+	+	+	+	+++	+	+	–
Спертиниит	–	–	–	–	–	–	+++	–
Ссомольнокит	+++	+++	–	+++	+++	+	+++	+
Стефанит	+	–	–	–	–	–	–	–
Тодорокит	++	+	++	–	–	–	++	–
Фаматинит	+	+	–	+	–	–	+	–
Фармакосидерит	–	++	–	–	–	–	–	–
Филипсборнит	–	–	–	–	–	++	–	–
Халцедон	++	++	–	+	+	–	++	–
Халькантит	+++	+	–	++	++	–	+++	–
Халькозин	++	+	–	+	+	–	++	–
Халькофанит	–	–	–	+	–	–	–	–
Цезаролит	++	+	–	–	–	–	–	–
Церуссит	+++	+++	++	+++	+++	+++	++	++
Штольцит	+	–	–	–	–	–	–	–
Шультенит	–	–	–	–	–	+	–	–
Ярозит	+++	+++	++	+++	+++	+	+	++

Примечание: +++ широко распространенные минералы; ++ распространеннные; + единичные находки и мало распространенные; – не обнаружены

Методы и методика исследований гипергенных минералов

Достаточно результативным методом изучения является локальный рентгеноспектральный микроанализ в сочетании с растровой и просвечивающей электронной микроскопией, с помощью которых можно установить минеральный вид и выделить в его пределах разновидности. Кроме того, для изучения гипергенных минералов широко используются и другие методы исследований: рентгеноструктурный, оже-электронная спектроскопия, ИК-спектроскопия, термический, лазерный спектральный микроанализы.

Рентгеноспектральный локальный микроанализ в сочетании с растровой электронной микроскопией проведен на приборе «Камебакс». Режим количественного анализа сульфидов, сульфосолей, самородного серебра и золота выбран единый: напряжение 25 кВ, сила тока 5–10 нА (для системы Au-Ag – 15 нА), диаметр зонда 1,0–1,5 мкм. Аналитические линии: Kα (Cu, As, S, Se, Fe, Zn) и Lα (остальные элементы). Образца-

ми для сравнения служили синтетические $CuSbS_2$ (Cu, Sb, S), $CuFeS_2$ (Fe), ZnS, GaAs, CdSe, HgS, PbS, химически чистые Ag и Au. Расчет формул проводился на общее число атомов в ячейке соответствующего минерального вида.

Режим анализа карбонатов, силикатов, оксидов и гидроксидов Fe и Mn таков: напряжение 15 кВ, сила тока около 15 нА, аналитические линии: Kα (S, Cu, Fe, Zn, Ni, Co); Lα (Ag, Bi, As); Mα (Pb). Образцы для сравнения: родонит (Mn), диопсид (Ca, Mg, Si), хромит (Cr), шпинель (Al), магнетит (Fe), $CuSbS_2$ (Cu, Sb, S), $CuFeS_2$ (Fe), ZnS, PbS, GaAs, химически чистые Bi, Ag, Ni, Co. Расчет формул проводился на суммарный формульный коэффициент металлов (общее число катионов). Разделение железа и марганца по валентности осуществлялось с учетом баланса валентности. Содержание CO_2 рассчитывалось исходя из стехиометрии.

Режим анализов сульфатов, сульфоарсенатов, фосфатов, галогенидов следующий: ускоряющее напряжение 20 кВ (для Fe, Sb, Pb), 15 кВ (для As, Al, S, P), ток 10–15 нА, аналитические линии Lα (As, Sb), Mα (Pb), Kα (S, Cu, Fe, Al, P). Образцами для сравнения служили GaAs, PbS, $SrSO_4$ (S), Fe_3O_4, хромит (Al), апатит (P), Cl-апатит, шпинель, ZnO, Sb_2O_3. Формулы рассчитывались исходя из общего числа атомов в ячейке, H_2O — исходя из стехиометрии, дополнительная вода — по разности от 100%, с учетом погрешности определения анализируемых элементов, которая устанавливалась для каждого анализа.

Рентгеноструктурный анализ. Модификация рентгеновского анализа (порошковая рентгенография и рентгенофазовый) выбиралась с учетом количества материала. При определении минерала из аншлифа применялся микрометод. Тонкой иглой извлекался минерал и закатывался в шарик с резиновым клеем. Съемка производилась в камере РКД 57,3 мм с фиксацией диффракционных линий на рентгеновскую пленку FeKα излучения без фильтра на аппарате УРС-2,0. В случае с достаточным количеством материала (около 10 мг) проводился рентгенофазовый анализ на установке «Дрон» с использованием фильтрованного CuKα излучения, при напряжении 30 кВ, силе тока — 30 нА, интервал записи $3–75^0 2\theta$, скорость вращения счетчика — 1–2 градус/мин, скорость движения диаграммной ленты 60 мм/ч. Препараты для съемки изготавливались путем осаждения порошка на стекло при медленном высушивании. В большинстве случаев минералы растирались в спирте, так как исследуемые пробы часто содержали водорастворимые минералы. Препараты, содержащие глинистые минералы, снимались в исходном состоянии и после обработки этиленгликолем.

Метод оже-электронной спектроскопии. Элементный состав и химическое состояние элементов на поверхности серебра и тетраэдрита определялись методом оже-электронной спектроскопии на установке LAS-3000 фирмы «RIBER» (Франция), оснащенной анализатором оже-электронов типа «цилиндрическое зеркало» с энергетическим разрешением 0,3%. Оже-спектры снимались в дифференциальной форме dN(E)/dE при энергии первичного электронного пучка E_p 2,5 кэВ и напряжении модуляции на внешнем цилиндре спектрометра 2,3 В при записи образцов спектров и 0,9 В при записи спектров высокого разрешения. Вакуум в рабочей камере составил $5 \cdot 10^{-10}$ торр. Для очистки поверхности от загрязнений, случайно внесенных при препарировании, и для изучения элементного состава более глубоких слоев применялось травление пучком ионов Ar^+ с энергией 4 кэВ и силой тока эмиссии 20 мА. Обзорные оже-спектры снимались с амплитудой модуляции 3,4 эВ, спектры высокого разрешения — с амплитудой 1 эВ. При записи спектров аргон из аналитической камеры спектрометра откачивался до $5 \cdot 10^{-8}$ Па. Атомные концентрации элементов рассчитывались по стандартной формуле, учитывающей интенсивности оже-пиков и коэффициенты элементной чувствительности.

Метод ИК-спектроскопии. Спектры регистрировались на приборе Specord IR-75 фирмы Карл Цейсс (Германия), в диапазоне волновых чисел 4000–400 $см^{-1}$ с разрешением 6–10 $см^{-1}$. Образцы в виде рыхлого тонкого материала растирались в агатовой ступке вместе с вазелиновым маслом не более 10 мин. Микроскопически контролировался размер частиц: он должен не превышать 0,001 мм. Препарат переносился на KBr-подложку и накрывался другой такой же пластинкой для того, чтобы паста растекалась в тонкую пленку.

Достоинство метода заключается в следующем: 1) использование малых навесок материала (2–3 мг), что важно, так как отобрать мономинеральный материал гипергенных минералов очень трудно; 2) экспрессность — время записи спектра составляет обычно 10–15 мин; 3) необходимость исследования состава рентгеноаморфных фаз, которые часто встречаются в зоне гипергенеза; 4) возможность идентификации гидроксильных групп и молекул воды, поскольку гипергенные минералы содержат дополнительное количество воды.

Методы термического анализа. Для термического анализа гипергенных минералов применялся термоанализатор «Дериватограф Q-1200» (фирма МОМ, Венгрия), одновременно регистрирующий результаты анализов: дифференциального термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ), дифференциального термогравиметрического (ДТГ) и температуру нагревания (Т) на диаграммной ленте. Основные эффекты регистрировались в интервале 0–1000°С. Скорость нагревания до 20 градус/мин. Скорость автоматической записи 5 мм/мин. При работе использовались малые и средние платиновые и керамические тигли с крышками. Исследовался истертый материал образца массой 100—300 мг и размером до 0,074 мм. В качестве эталонного материала служил термоинертный порошок Al_2O_3 массой до 300 мг.

Методы электронной микроскопии. При микроскопических исследованиях использовались методы аналитической просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ). Изучение проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100, оборудованном энергодисперсионной приставкой «Kevex» и на сканирующих электронных микроскопах фирм «Хитачи» и «Филипс». Исследование суспензионных препаратов в просвечивающем электронном микроскопе позволило с одних и тех же микрокристаллов размером в доли микрометра получать их изображения, энергодисперсионные спектры, характеризующие состав минерала и микродифракционные картины, определяющие структурные характеристики микрокристаллов (межплоскостные расстояния и параметры ячейки).

Характеристика гипергенных минералов

Самородные элементы

На рассматриваемых месторождениях выявлены *самородные серебро*, *золото*, *медь* и *сера*. Несмотря на их принадлежность к типичным минералам зоны гипергенеза, встречаются они относительно редко. Исключение представляет самородное серебро на Дукатском месторождении, где этот минерал образует существенные скопления и наряду с акантитом относится к основному носителю серебра в окисленных рудах. Описание минералов приведено в порядке значимости полезных компонентов — Ag, Au, Cu и S.

С А М О Р О Д Н О Е С Е Р Е Б Р О — Ag (кубическая сингония). Цвет самородного серебра из рассматриваемых месторождений в свежем изломе серебряно-белый. В случае образования тонкой пленки акантита на его поверхности цвет становится ярко-желтым, аналогичным цвету высокопробного золота. Блеск металлический. Гипергенное самородное серебро Дукатского месторождения характеризуется меньшей микротвердостью, чем гипогенное (табл. 6). Спайность отсутствует. Обладает высокой тепло- и электропроводностью. Весьма ковко.

Таблица 6

Результаты определения микротвердости самородного серебра Дукатского месторождения, кг/мм^2

Гипогенное первичное			Гипогенное регенерированное	Гипергенное		Источник
Крючковатое	Комковатое	Проволоковидное		Пластинчатое	Проволоковидное	
74	66	62	–	52	–	[49]
39,2 – 58,8 78,4 – 88,2			24,9 – 58,9	24,5 – 39,2		[99]
54,88 – 69,94 60,70 – 65,84			51,88– 53,14	40,1 – 52,5	30,9 – 39,0	[10]

Примечание. Микротвердость измерена на приборе ПМТ-3 при нагрузке 10 г. В числителе данные для родонит-родохрозит-кварцевой ассоциации, в знаменателе — для хлорит-адуляр-кварцевой.

Самородное серебро в зоне окисления золото-серебряного Дукатского месторождения имеет форму проволок, дендритов, тонких пластинок, часто представлено в виде «фольги», а также зернистой разностью. Минерал широко распространен, преимущественно развит на верхних горизонтах зоны гипергенеза и нередко образует крупные выделения (самородки).

Проволоковидное серебро характерно для самых приповерхностных частей разреза зоны гипергенеза и сконцентрировано в небольшом вертикальном диапазоне до глубины 20 м. Проволоки серебра имеют длину от долей миллиметра до 15 см, чаще 5–10 мм, и разнообразную, иногда причудливую конфигурацию. Коэффициент удлинения проволок изменяется в пределах 5–50 (Приложение, фото 1–4). Далее в книге будет ссылка только на фото.

Пластинчатое самородное серебро распространено значительно шире проволоковидного и в отличие от последнего фиксируется в большем вертикальном диапазоне (до глубины 40–50 м). Оно представлено сильно уплощенными шестиугольными пластинками и их сростками в виде дендритов, часто с пористой поверхностью или со следами растворения и образования каверн (фото 5). Кроме того, на поверхности пластинок серебра наблюдаются прерывистые ступени роста и отщепления гексагональной формы с углами при вершинах 120° (фото 6). Лауэграммы пластинчатых кристаллов представляют собой интерференционные кольца с широкими текстурными максимумами, уплощение определяется по ним как (111). Поперечный размер пластинок колеблется от 0,5 до 2,5 мм, реже достигает 2 см, а толщина — от 1 мкм до 0,5 мм. Одна из разновидностей пластинчатого серебра, так называемая серебряная «фольга», характеризуется значительно меньшей толщиной пластинок и отсутствием каких-либо кристаллографических очертаний (фото 7).

Зернистая разновидность самородного серебра представлена мелкими, неправильными выделениями величиной 0,008–0,02 мм и образует ритмично-зональные агрегаты

совместно с акантитом и гидроксидами железа. Эта разновидность фиксируется достаточно часто на средних горизонтах зоны гипергенеза Дукатского месторождения.

Для руд серебро-сурьмяного и серебро-полиметаллического минеральных типов месторождений гипергенное самородное серебро не характерно, встречается крайне редко и, как правило, не образует видимых скоплений. Преобладающая форма дендритовидная и тонкопластинчатая (фото 8), реже проволоковидная с длиной проволок от 10 мкм до 1 мм и зернистая (величина зерен от 10 до 30 мкм).

Полируется самородное серебро легко до сильного блеска. Цвет в полированном шлифе ярко-белый. Отражение очень высокое (R=95%, здесь и далее при λ=580 нм). Минерал изотропный. Двуотражения и внутренних рефлексов нет.

Гипергенное самородное серебро практически не содержит примеси (табл. 7, ан. 1–5) в отличие от гипогенного, постоянно содержащего Au, Sb, Hg (ан. 6–14), Be, Mn [132]. Например, геохимическая связь Ag с Sb и Hg в гипогенном самородном серебре отчетливо прослеживается на месторождениях Дукатского района. Наиболее высокое содержание Sb в самородном серебре отмечено на Арылахском месторождении. При максимальных концентрациях Sb самородное серебро приближается к редкому минералу анимикиту — (Ag, Sb). Примеси Be и Mn характерны для самородного серебра из зоны гипергенеза родонит-родохрозитовых руд Дукатского месторождения.

Таблица 7

Химический состав самородного серебра, %

Анализ	Ag	Au	Hg	Cu	Sb	∑	Месторождение
Гипергенное							
1	99,35	—	—	—	—	99,88*	Дукатское
2	99,90	—	—	—	—	99,90	Лунное
3	99,50	—	—	—	—	99,50	“
4	99,60	—	—	—	—	99,60	Арылахское
5	98,14	—	—	0,93	—	99,07	Терем
Гипогенное							
6	96,93	0,95	0,15	0,20	0,98	99,21	Дукатское
7	97,50	0,75	0,10	—	—	98,35	Лунное
8	98,00	0,50	0,15	—	—	98,65	“
9	96,34	–	0,18	0,10	2,88	99,50	Арылахское
10	96,21	0,05	0,27	0,10	2,76	99,39	“
11	95,15	—	—	0,57	3,28	99,00	“
12	94,70	—	—	0,59	3,70	98,99	“
13	94,50	—	—	1,21	3,31	99,02	“
14	90,43	6,50	0,57	—	—	97,50	“

* Включает 0,53% Fe.

Примечание. Здесь и далее дано массовое содержание компонентов, %

Параметр элементарной ячейки a=0,4076 нм и межплоскостные расстояния (нм) проволоковидного и пластинчатого самородного серебра из Дукатского месторождения приведены ниже; они находятся в полном соответствии с ASTM-4-0783:

Проволоковидное						Пластинчатое					
d.....	0,235	0,2027	0,1440	0,1228	0,1177	d.....	0,236	0,203	0,1437	0,1230	0,1177
I.....	10	5	5	6	3	I.....	10	2	4	4	5

Данные рентгеновского и химического анализов позволяют рассчитать плотность минерала. Для этого используется связь значения плотности минерала с атомными массами составляющих его элементов и занимаемым ими объемом: $\rho=ZMm_H/V$, где Z — число молекул (или атомов для одноатомных минералов) в элементарной ячейке; M — молекулярная масса минерала; m_H — атомная (углеродная) единица массы, равная $1{,}6603\cdot10^{-27}$ кг; V — объем элементарной ячейки минерала, $нм^3$ [109]. При этом методе определения расчетная плотность самородного серебра из серебряных месторождений оказалась равной 10,49–10,50 $г/см^3$ (в справочной литературе 10,1–11,1 и 10,50 $г/см^3$ [18; 64]). Далее в монографии для некоторых минералов приводится расчетная плотность, полученная по указанной методике.

Многообразие морфологических разновидностей самородного серебра из Дукатского месторождения обусловлено разными способами его образования. Проволоковидное самородное серебро характерно для зияющих полостей, где обычно оседает пористый агрегат акантита с ярозитом и гётитом. Этот агрегат, по-видимому, неустойчив из-за большой межфазной поверхности, вследствие чего испытывает перекристаллизацию, которая реализовалась путем выталкивания проволок через поры. Поэтому проволоки серебра закреплены в питающем агрегате основанием, откуда и происходит их рост. При разрастании проволок образуются свободные концы — нити. На ранней стадии роста возникает агрегат сближенных волокон. В дальнейшем различие скоростей роста волокон вызывает закручивание проволок. Совместный рост соприкасающихся волокон приводит к быстрому истощению питающего вещества (акантита) и отделению кристаллов от субстрата [10]. Электронно-микроскопические исследования подтверждают рост самородного серебра из акантита (фото 9). Проволоки длиной до 20 см известны только на Дукатском месторождении и иногда, исключительно в виде микронных выделений, отмечаются на Арылахском. Нередко проволоки самородного серебра в ассоциации с ярозитом и акантитом формируются из агрегата, состоящего из гипогенного серебра, которое находится в мирмекитоподобных срастаниях с пиритом в соотношении 75 и 25% соответственно. Одним из таких агрегатов был уникальный самородок массой 3,6 кг.

Пластинчатое самородное серебро нарастает на стенки «сухих» трещин. Минерал постоянно ассоциирует с гётитом, гематитом, минералами семейства ярозита. Образование пластинчатых кристаллов могло происходить сравнительно быстро из пересыщенных растворов при низком Eh и в присутствии сильнейшего восстановителя $[FeHSO_4]^+$ из сульфатных комплексных соединений серебра [153]. Кристаллизация самородного серебра может осуществляться и другим восстановителем — H_2. Автор совместно с Р.А. Амосовым провел экспериментальные исследования по осаждению самородного серебра из насыщенного раствора Ag_2SO_4 (концентрация 5 г/л) при pH=5 на гётитовую подложку. В процессе эксперимента использовалась водопроводная H_2O (pH=7) со слабым током H_2. В течение 2 ч получались кристаллы и дендриты, по форме аналогичные описываемой разновидности гипергенного серебра, но меньшего размера — толщиной 0,5 мкм и в поперечнике до 10 мкм. Скорость роста кристаллов и степень перенасыщения раствора, по-видимому, значительно выше природных, тем не менее сходство морфологии синтетических и природных кристаллов и незначительные различия в размерах позволяют думать о сравнительно быстром росте последних.

Скорость образования серебряной «фольги» выше, чем пластинок, а само образование может происходить и во льду при его кристаллизации. Экспериментальные работы показали, что при замерзании H_2O создается разность потенциалов между твердой и жидкой фазами, достигающая 200 мВ [90]. Вода при этом заряжается положительно, а лед отрицательно. Ионы серебра, а также Au и Cu, обладающие наиболее низкими зна-

чениями потенциала восстановителя, могут заимствовать электроны на контакте раствор–лед и выделяться в самородном виде в массе льда [135]. Это подтверждается тем фактом, что во льду на Арылахском и Дукатском месторождениях встречаются пленки самородного серебра.

Зернистое самородное серебро развивается по гипогенным и гипергенным серебряным и серебросодержащим минералам. На Дукатском месторождении оно замещает акантит (фото 10), а на Асгатском — тетраэдрит. Образование такого типа серебра связано с процессами восстановления водородом самородных металлов из ранее существовавших сульфидов по реакции $1/2Ag_2S+1/2H_2 \rightarrow Ag+1/2H_2S$ [26]. Это подтверждается термодинамическими расчетами, проведенными в соавторстве с В.Н. Аполлоновым [13], и объясняет физико-химическую сущность указанных минералогических наблюдений.

С А М О Р О Д Н О Е З О Л О Т О — Au (кубическая сингония). Цвет золотисто-желтый. Блеск типичный металлический. Твердость 2,5–3,0. Обладает высокой тепло- и электропроводностью; ковко и тягуче. Растворяется в «царской водке» и реагентах, выделяющих свободный Cl, Br, а также в цианидах щелочей.

Самородное золото на серебряных месторождениях имеет гипогенное и гипергенное происхождение. Критериями, по которым минерал относят к той или иной разновидности, служат ассоциации его с гипогенными или гипергенными минералами, форма выделений и присутствие определенных элементов-примесей.

Гипогенные разновидности самородного золота представлены мелкими индивидами овальной, изометричной и неправильной формы величиной до 0,015–0,03 мм в кварце, арсенопирите, галените, сфалерите, халькопирите и полевом шпате. Иногда встречаются золотины с зазубренными краями в кварце.

Гипергенное самородное золото образует мирмекитоподобные выделения или гу-стые скопления величиной от 0,25 до 10 мкм в зональных образованиях акантит-гётитового состава или в массе гётита (фото 11; 12, *а*). Кроме того, крайне редко встречается разновидность, представленная сростками кристаллов до 0,2 мм среди гётита. Известны единичные случаи образования высокопробных оболочек на зернах самородного золота пониженной пробы за счет выноса серебра [84]. Пространственная связь гипергенного самородного золота с гётитом очевидна, но, по мнению Н.В. Петровской [85], «генезис такого золота нельзя интерпретировать однозначно; оно может быть остаточным гипогенным». Поэтому учитывались и другие признаки, свидетельствующие о принадлежности минерала к гипергенной разновидности.

Электронно-микроскопические исследования отдельных частиц гипергенного самородного золота из тонких скоплений показали, что золотины имеют червеобразную форму с причудливыми очертаниями (фото 12, *б*). Выявленная форма гипергенного самородного золота характерна не только для минерала из зоны гипергенеза Дукатского, Арылахского, Доронинского месторождений, но и для золотин из коры выветривания прожилково-вкрапленных сульфидных руд Лебединского и Куранахского месторождений в Якутии [141].

Самородное золото из зоны окисления серебряных месторождений хорошо полируется, однако его ковкость и тягучесть не позволяют избежать царапин. В полированном шлифе имеет желтый оттенок. Отражение очень высокое (R=80–84%). Изотропно, внутренние рефлексы отсутствуют.

Согласно справочным данным [109] по полученному химическому составу гипергенное золото можно отнести к электруму (табл. 8, ан. 1–3) и самородному золоту (ан. 4), тогда как гипогенное — к кюстелиту (ан. 5–8, 10, 11) и электруму (ан. 9, 12–14, 15–19).

Таблица 8

Химический состав самородного золота, %

Анализ	Au	Ag	Hg	Sb	∑	Месторождение
Гипергенное						
1	67,50	29,75	—	—	97,25	Арылахское
2	73,00	25,25	—	—	98,25	“
3	73,00	25,00	—	—	98,00	Дукатское
4	85,00	13,00	—	—	98,00	“
Гипогенное						
5	10,50	86,75	0,65	—	97,90	Арылахское
6	16,51	81,93	0,39	—	98,83	“
7	19,50	79,00	0,25	—	98,75	“
8	21,38	76,88	0,30	—	98,56	“
9	45,75	53,25	0,08	—	99,08	“
10	12,00	87,00	0,23	—	99,23	Лунное
11	20,50	76,75	0,70	—	97,95	“
12	32,50	66,50	0,41	—	99,41	“
13	41,00	58,63	0,20	—	99,83	“
14	63,75	34,75	0,55	—	99,05	“
15	40,50	56,50	—	1,05	98,05	Доронинское
16	46,50	51,25	—	0,49	98,24	“
17	54,75	43,75	—	0,28	98,78	“
18	57,25	42,50	—	0,19	99,94	“
19	64,75	33,75	—	0,08	98,58	“

Гипергенные минералы золота на рассматриваемых месторождениях не содержат примесей других элементов (см. табл. 8, ан. 1–4). Однако в гипогенном самородном золоте выявлены примеси Sb и Hg. Так, на Арылахском месторождении в кюстелите и электруме примесь Hg находится в обратной зависимости от содержания Au в минерале (ан. 5–9). Обычно кюстелит и электрум встречаются на одном гипсометрическом уровне. На месторождении Лунное содержания Au изменяются в широких пределах, а примесь Hg не зависит от количества Au или Ag (ан. 10–14). На Доронинском месторождении выявлен электрум с постоянной примесью Sb. При этом установлена прямая корреляция между Ag и Sb (ан. 15–19). Кроме того, на этом месторождении отчетливо прослеживается тенденция к уменьшению доли Au в электруме с повышением гипсометрического уровня. Гипергенное самородное золото, наоборот, ближе к поверхности имеет тенденцию к увеличению содержания Au.

На полученной электронограмме самородного золота (фото 13) приведены межплоскостные расстояния, идентичные ASTM-4-0784.

Расчетная плотность минерала в одной из проб из Арылахского месторождения равна 15,33 г/см^3 (см. табл. 8, ан. 1) и из Дукатского — 17,34 г/см^3 (ан. 4). По справочным сведениям плотность самородного золота 15,6–18,3 (для чистого золота 19,3 г/см^3) [18].

Гипергенное самородное золото концентрируется исключительно в верхних частях зоны окисления упомянутых месторождений. Минерал образуется в непосредственной близости от гипогенной фазы золото-серебряного состава, которая и является источником Au. Гипогенное самородное золото в сильно окислительной обстановке разрушается, образуется малоподвижный комплекс золота $[AuHSO_4]^0$ или $[AuHS_2O_3]$ и он тут же «оседает» на восстановительном барьере [276]. Этим барьером служит сильнейший восстановитель $[FeHSO_4]^+$. По мнению автора, самородное золото подобно самородному серебру, образуется по реакции $[FeHSO_4]^+ + [AuHSO_4]^0 \rightarrow [FeHSO_4]^{2+} + Au + H^+ + SO_4^{2+}$.

Сформировавшийся комплекс $[FeHSO_4]^{2+}$ гидролизуется до гётита. Часть высвободившегося серебра из минералов золото-серебряного ряда расходуется на развитие полос акантита, чередующегося с гётитом.

С А М О Р О Д Н А Я М Е Д Ь — Cu (кубическая сингония). Цвет самородной меди на серебряных месторождениях красный, часто с побежалостью. Блеск металлический. Твердость 2,5–3. Плотность 8,5–8,9 г/см^3 (справочная). Обладает ковкостью. Прекрасный проводник электричества: $\rho=1{,}673\cdot10^{-8}$ Ом·м [18; 71].

Самородная медь в зоне гипергенеза Дукатского месторождения представлена небольшими друзами, состоящими из идиоморфных кристаллов размером до 1 см на поверхности углеродистого вещества. На Асгатском месторождении наблюдаются дендриты, тонкие просечки, микропрожилки размерами до нескольких сантиметров в массе сидерита. Исследования самородной меди с помощью растрового электронного микроскопа выявили пленочную форму выделений, унаследованную от стенок трещин, и октаэдрическую, образованную в пустотах (фото 14). Отмечены дендритовидные срастания двойниковых кристаллов (фото 15).

Самородная медь полируется довольно хорошо. В свежем полированном состоянии цвет очень яркий, густо-розовый. Отражение очень высокое (*R*=90%). Изотропна, *N*=1,806, но при скрещенных николях никогда не становится полностью темной. Внутренних рефлексов нет.

На Дукатском месторождении самородная медь из зоны гипергенеза не содержит примесей, а на Асгатском — в ней отмечено 5,16% Fe. Гипогенная разновидность самородной меди содержит незначительные примеси Fe, Ag, Au, As.

Приведенные ниже межплоскостные расстояния (нм) самородной меди из Дукатского месторождения идентичны ASTM-4-836.

d...	0,2067	0,1797	0,1272	0,1090	0,1045	0,0897
I....	10	4	7	3	2	1

Самородная медь — широко распространенный гипергенный минерал, однако в зоне окисления серебряных месторождений встречается спорадически и редко образует заметные скопления. На Дукатском месторождении находки самородной меди отмечены среди углеродистого вещества на глубине 80 м от поверхности в ассоциации с ковеллином, борнитом, англезитом, акантитом. На Асгатском месторождении, где чаще кристаллизуются минералы меди, самородная медь фиксируется по всему профилю зоны гипергенеза, часто в ассоциации с самородным серебром, гематитом, дигенитом, гётитом.

Известны интересные находки самородной меди внутри и на поверхности древесины из крепежных устройств в кипрской горной штольне еще с римских времен [210]. Образовался этот минерал из холодных водных растворов под влиянием протекающих электрохимических процессов.

В зоне окисления самородная медь представляет собой продукт окисления сульфидных медьсодержащих минералов, главным образом, халькозина. На Дукатском месторождении, по-видимому, при кристаллизации самородной меди органическое вещество выступило в роли основного восстановителя. На Асгатском месторождении, возможно, им является оксидное Fe(II). В результате формируются агрегаты оксидов железа с самородной медью, содержащей примесь железа. Экспериментально доказано, что взаимодействие между парами Fe^{2+}–Fe^{3+} и Cu^{+}–Cu^{2+} при низких pH приводит к появлению парагенетической ассоциации самородной меди с гематитом [266]. Самородная медь в поверхностных условиях неустойчива и преобразуется в сульфаты или карбонаты меди.

С А М О Р О Д Н А Я С Е Р А — S (ромбическая сингония). Цвет минерала на изученных месторождениях ярко-желтый. Блеск на гранях алмазный, в изломе жирный. Твердость 1–2. Спайность несовершенная. Плотность 2,05–2,08 г/см^3. Хрупкая. Самородная сера хороший изолятор с очень слабой электропроводностью. Немагнитна. Легко растворяется в сероуглероде (CS_2), скипидаре и керосине; кислотами не разлагается [18].

В зоне окисления Дукатского и Асгатского месторождений самородная сера представлена почковидными агрегатами, нередко в виде щеток и друз величиной до 5 см, иногда фиксируется в виде рыхлых землистых образований в ассоциации с другими минералами подзоны цементации. На месторождении Лунное самородная сера приурочена к цеолит-карбонатным прожилкам. Электронно-микроскоспические снимки показывают гантелевидные и глобулярные выделения самородной серы, нередко с хлопьями акантита на ее поверхности (фото 16; 17).

В отраженном свете самородная сера нейтрально-серого цвета. Отражение низкое (*R*=12–15%). Двуотражение ясное. Внутренние рефлексы сильные, белые, переходящие в светло-желтые.

Гипергенная самородная сера Дукатского месторождения по результатам рентгеноспектрального микроанализа характеризуется чистотой химического состава (сведения Н.Е. Саввы) в отличие от гипогенной, которая содержит примеси As, Se, Te, и осадочной, загрязненной битумами.

Межплоскостные расстояния (нм) самородной серы из Асгатского месторождения сопоставимы с эталонными ASTM-8-247.

d.....	0,560	0,440	0,401	0,379	0,319	0,285	0,185
I.....	3	3	6	10	9	4	8

Самородная сера — редкий гипергенный минерал. Обнаружена в зоне окисления Дукатского, Асгатского и Лунного месторождений, где преимущественно концентрируется в нижних частях зоны гипергенеза и ассоциирует с борнитом, ковеллином, халькозином, дигенитом, самородной медью и акантитом — минералами, характерными для подзоны цементации. На месторождении Лунное самородная сера встречается в приповерхностных горизонтах совместно с цеолитами, карбонатами и акантитом.

Самородная сера формируется в результате окисления сульфидов, нередко при участии сульфатредуцирующих бактерий. В поверхностных условиях минерал неустойчив и окисляется с образованием серной кислоты, которая в дальнейшем становится источником развития сульфатов [33; 151].

Сульфиды и сульфосоли

Основными сульфидами зоны гипергенеза являются *акантит* и *ковеллин*, второстепенными — *маккинстриит* и *халькозин*, редкими — *дигенит* и *борнит*. Обнаружены единичные находки *гринокита*. Среди сульфосолей встречаются *фаматинит* (впервые отмечен как гипергенный) и крайне редко *стефанит*. Характеристика минералов дана в соответствии с содержанием серебра в порядке его убывания.

А К А Н Т И Т — Ag_2S (моноклинная сингония). Цвет акантита в зоне гипергенеза серебряных месторождений железно-черный. Блеск металлический. Твердость 2–2,5. Микротвердость гипергенного акантита из Дукатского месторождения несколько ниже, чем гипогенного — составляет соответственно 27,86 и 33,5 кг/мм^2. Минерал гибкий, ковкий, немагнитный. Хорошо известны электрические свойства акантита [134]. Одна-

ко исследованные разности гипогенного и гипергенного акантита Дукатского месторождения неэлектропроводны и имеют высокие значения термоэдс, вероятно, за счет широкой запрещенной зоны и низкой концентрации свободных носителей (табл. 9, графа 3 справочные данные).

Таблица 9

Электрические свойства акантита

Акантит	Удельное сопротивление, Ом · см		Коэффициент термоэдс, мнВ/град
1	2	3	4
Гипогенный	$5 \cdot 10^{8}$	10^{-2} –10^{-3} [134]	-830
Гипергенный	$1 \cdot 10^{8}$	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$–10^{-3} [71]	-550

Домерзлотный акантит в зоне гипергенеза рассматриваемых серебряных месторождений представлен каймами вокруг гипогенных сульфидов, реже сульфосолей, и ультратонкозернистой вкрапленностью в рыхлых агрегатах практически во всех гипергенных минералах. Трубчатые и нитевидные кристаллы акантита характерны для криогенного этапа. Дендритовидные и метельчатые выделения сформированы в современных и техногенных условиях.

На месторождениях Дукатского рудного района домерзлотный акантит формирует каймы вокруг сульфидов — чаще галенита, реже сфалерита, пирита, марказита, арсенопирита и изредка сульфосолей серебра — пираргирита, полибазита или фрейбергита; ширина этих кайм от долей миллиметра до 3 мм. Каемочный акантит вокруг галенита, находящийся в парагенетической ассоциации с англезитом, сменяется сообществом минералов семейства ярозита и гётитом. Акантит, кристаллизующийся вокруг пирита, сопровождается ярозитом и гётитом, вокруг арсенопирита — бёдантитом и фармакосидеритом, а вокруг марказита — гётитом; иногда акантит выступает в роли цемента (фото 18). На Асгатском месторождении акантит этого этапа образует каймы вокруг тетраэдрита, реже халькопирита, пирита, сфалерита, арсенопирита и гудмундита. В этом случае за акантитом следуют каймы ковеллина или халькозина, спертиниита, партцита или минералов группы стибиконита.

Во всех случаях с развитием процесса окисления каймы акантита разрастаются, замещая реликты сульфидов или сульфосолей серебра (фото 19, *а*). При глубоком окислении каймы акантита вокруг некогда существовавших сульфидов, полностью превратившихся в гётит или другие гипергенные минералы, сохраняются. В результате получаются так называемые овоиды — замкнутые кольца акантита (в плоском сечении), а снаружи и внутри них — гётит, ярозит, англезит и др. (фото 19, *б*). Следует отметить, что каймы акантита возникают только вокруг сульфидов, реже сульфосолей серебра, и по понятным причинам не образуются, например, вокруг магнетита (фото 19, *в*).

Вкрапленный ультратонкозернистый акантит представлен микронными частицами в минерале-хозяине — гётите, англезите, спертиниите, бёдантите и др. Нередки ритмично-зональные агрегаты его с указанными минералами (фото 20). Густота включений акантита в минерале-хозяине изменяется в широких пределах, вплоть до образования кучных скоплений тесно сближенных частиц. При просмотре аншлифов густые скопления кажутся сплошным зерном акантита. Однако при исследовании на электронном микроскопе установлено, что это отдельные зерна акантита, изометричные или овальные, размеры которых не превышают 10 мкм (в среднем 1 мкм); встречаются также скелетные и каркасные формы (фото 21; 22).

В отраженном свете акантит из обоих типов зоны окисления серебряных месторождений имеет зеленоватый оттенок, анизотропию от едва заметной до явно отчетливой. Кривая отражения подобна таковой гипогенного акантита, но коэффициент отражения ниже (R=32% против R=34%). Отмечается слабое светотравление. Минерал плохо полируется.

Химический состав гипергенного акантита (табл. 10) весьма специфичен и отражает состав минерала, вокруг которого акантит оседает. Каемочный акантит Дукатского месторождения, окружающий сульфосоли серебра (пираргирит, полибазит), содержит примеси Sb, As, Se (см. табл. 10, ан. 1, 2). На Асгатском месторождении в составе акантита, развитого по тетраэдриту, отмечены примеси Sb, As, Cu и Fe (ан. 3–6). Акантит, окаймляющий пирит Гольцового и Fe-сфалерит Тидидского месторождений, имеет примесь Fe (ан. 7, 8), а локализованный вблизи халькопирита из рудопроявления Терем — примесь Cu (ан. 9, 10).

Таблица 10

Химический состав акантита, %

Анализ	Ag	Sb	As	Cu	Fe	S	Σ	Месторождение
1	84,89	–	0,16	–	0,32	12,11	97,94*	Дукатское
2	83,92	0,30	0,08	–	0,87	13,00	98,57**	“
3	70,43	1,71	1,37	5,46	6,50	11,68	97,15	Асгатское
4	74,67	0,29	3,12	2,93	6,46	11,69	99,16	“
5	74,99	1,69	1,76	2,43	6,19	12,50	99,56	“
6	77,91	2,08	0,65	1,15	5,31	12,26	99,36	“
7	84,88	0,09	–	–	1,14	13,82	99,93	Гольцовое
8	86,70	–	–	–	0,56	13,32	100,58	Тидидское
9	87,23	–	–	0,18	–	12,61	100,02	Терем
10	87,63	–	–	0,22	–	12,87	100,72	“
11	85,84	–	–	–	0,30	12,10	98,24	Гольцовое
12	86,68	–	–	–	0,23	13,58	100,49	Дукатское
13	84,99	–	–	–	0,15	13,05	98,19	Тидидское
14	84,32	–	–	2,69	–	12,62	99,63	Терем
15	83,49	–	–	2,89	–	12,83	99,21	“
16	81,03	—	—	4,71	—	12,91	98,65	“
17	82,14	—	—	4,75	—	12,81	99,70	“
18	86,35	—	—	—	—	13,18	99,53	Арылахское
19	85,95	—	—	—	—	12,75	98,70	Лунное
20	85,82	—	—	—	—	12,76	98,58	“
21	85,52	—	—	—	—	12,72	98,24	Доронинское
22	87,83	—	—	—	—	12,65	100,48	“
23	88,07	—	—	—	—	12,16	100,23	“

Включает * 0,46% Se, ** 0,40% Se.

Кристаллохимические формулы: 1. $(Ag_{2,00}Fe_{0,01})_{2,01}(S_{0,98}Se_{0,01})_{0,99}$.
2. $(Ag_{1,95}Fe_{0,04})_{1,99}(S_{1,00}Se_{0,01})_{1,01}$. 3. $(Ag_{1,56}Fe_{0,28}Cu_{0,21})_{2,05}(S_{0,88}As_{0,04}Sb_{0,03})_{0,95}$.
4. $(Ag_{1,64}Fe_{0,27}Cu_{0,11})_{2,02}(S_{0,87}As_{0,10}Sb_{0,01})_{0,98}$. 5. $(Ag_{1,64}Fe_{0,26}Cu_{0,09})_{1,99}(S_{0,92}As_{0,06}Sb_{0,03})_{1,01}$.
6. $(Ag_{1,74}Fe_{0,23}Cu_{0,04})_{2,01}(S_{0,92}As_{0,02}Sb_{0,04})_{0,98}$. 7. $(Ag_{1,91}Fe_{0,05})_{1,96}S_{1,04}$. 8. $(Ag_{1,95}Fe_{0,02})_{1,97}S_{1,03}$.
9. $(Ag_{2,01}Cu_{0,01})_{2,02}S_{0,98}$. 10. $(Ag_{2,00}Cu_{0,02})_{2,02}S_{0,98}$. 11. $(Ag_{2,01}Fe_{0,01})_{2,02}S_{0,97}$.
12. $(Ag_{1,96}Fe_{0,01})_{1,97}S_{1,03}$. 13. $(Ag_{1,97}Fe_{0,01})_{1,98}S_{1,02}$. 14. $(Ag_{1,93}Cu_{0,10})_{2,03}S_{0,97}$.
15. $(Ag_{1,91}Cu_{0,11})_{2,02}S_{0,98}$. 16. $(Ag_{1,84}Cu_{0,18})_{2,02}S_{0,98}$. 17. $(Ag_{1,85}Cu_{0,18})_{2,03}S_{0,97}$.
18. $Ag_{1,98}S_{1,02}$. 19—21. $Ag_{2,00}S_{1,00}$. 22. $Ag_{2,02}S_{0,98}$. 23. $Ag_{2,04}S_{0,96}$.

Наиболее распространенный каемочный акантит вокруг галенита практически лишен примесей (ан. 11–13). Овоидный акантит нередко содержит достаточно высокие концентрации Cu (ан. 14–17), что свидетельствует о значительной ее подвижности в развитой зоне окисления. Акантит, представленный в виде отдельных микронных овально-округлых частиц в рыхлых агрегатах других гипергенных минералов, не содержит примеси (ан. 18–23).

При сравнении состава акантита гипергенной разновидности с гипогенной установлено, что в последней из тех же рассматриваемых месторождений практически всегда содержится примесь Se. Так, на Дукатском месторождении в гипогенном акантите содержание Se колеблется от 0,51 до 4,13% [132]. Для акантита месторождения Лунное, ассоциирующего с агвиларитом и науманнитом, оно изменяется в широких пределах от 0,40 до 9,66% (по 22 анализам). На Арылахском месторождении Se составляет от 0,42 до 0,51% (по 4 анализам).

Межплоскостные расстояния (нм) акантита каемочного и техногенного из Дукатского месторождения идентичны и сопоставимы с ASTM-24-715:

Каемочный акантит

d.....	0,339	0,303	0,280	0,266	0,258	0,244	0,239
I.....	6	8	8	7	10	10	5

Техногенный акантит

d...	0,335	0,310	0,284	0,269	0,260	0,247	0,238	0,221	0,208	0,1998	0,1926	0,1859
I....	3	3	5	2	10	10	3	3	4	2	2	2

По полученным электронограммам установлены параметры ячейки акантита из указанного месторождения (нм): *a*=0,950; *b*=0,690; *c*=0,825. Гипогенный акантит из того же месторождения имеет подобную рентгенограмму и аналогичные параметры решетки [121].

На основе данных ан. 1 (см. табл. 10) и указанных параметров решетки получена плотность акантита из Дукатского месторождения, равная 7,35 г/см^3; справочные данные – 7,2–7,4 г/см^3 [18].

Уникальное серебряное Дукатское месторождение стоит в особом ряду среди описываемых месторождений по представительности генетических разновидностей акантита. Распределение его подчиняется определенной вертикальной зональности. На нижних горизонтах зоны гипергенеза преобладает каемочный акантит в ассоциации с англезитом, ковеллином, халькозином, борнитом, маккинстриитом, стефанитом, самородной серой, самородной медью. Выше по разрезу ширина кайм акантита увеличивается, снижается доля халькогенидов меди и преобладает ассоциирующий с ним англезит. Еще выше появляется ультратонкозернистый вкрапленный акантит, ассоциирующий с гётитом, биверитом, ярозитом, осаризаваитом, плюмбоярозитом, англезитом, церусситом, реже с антлеритом, брошантитом, малахитом и совсем редко с остальными гипергенными минералами, образованными в зоне окисления. Акантит и все перечисленные минералы формируют рыхлые землистые массы, заполняющие многочисленные пустоты выщелачивания. На верхних горизонтах наблюдается самородное серебро. Криогенный акантит приурочен к выходу оруденения с максимальной гипсометрической отметкой 1280 м.

Домерзлотный гипергенный акантит широко распространен и на остальных изученных серебряных месторождениях. Каемочный акантит, реже ультратонкозернистый — типичный минерал зоны окисления Тидидского и Гольцового месторождений. Минерал в парагенетической ассоциации с англезитом, реже с ковеллином, фаматинитом,

ярозитом, гётитом, халькозином постоянно фиксируется по всему профилю зоны гипергенеза.

Вкрапленный ультратонкозернистый акантит — часто встречающийся минерал на Арылахском, Асгатском, Доронинском месторождениях и рудопроявлении Терем и, наряду с каемочным, является основным носителем серебра. Минерал преимущественно распространен на верхних горизонтах зоны гипергенеза. На Арылахском месторождении он образует тонкие смеси с гётитом, минералами семейства ярозита, бёдантитом, коркитом, плюмбогуммитом, англезитом, церусситом, пироморфитом, фармакосидеритом и накапливается в многочисленных кавернах среди кварца. На Асгатском месторождении акантит ассоциирует с гётитом, гематитом, ковеллином, дигенитом, халькозином, спертиниитом, партцитом, англезитом, бисмитом, бисмутитом, кераргиритом, малахитом, азуритом и вместе с ними фиксируется в пустотах выщелачивания сидерита. Ультратонкозернистый акантит Доронинского месторождения характеризуется совместным нахождением с англезитом, церусситом, гётитом, бёдантитом, скородитом, мансфильдитом, филипсборнитом, гидальгоитом, гинсдалитом, шультенитом в агрегате кварца. Акантит, постоянно ассоциирующий с англезитом, церусситом, малахитом, гётитом и оксидами сурьмы, является основным минералом на рудопроявлении Терем.

Многообразие форм выделений гипергенного акантита обусловлено разными условиями образования. Источником вещества для домерзлотного гипергенного акантита служат первичные серебряные и серебросодержащие минералы, которые при окислении распадаются с выделением сульфатного $[AgHSO_4]^0$ или тиосульфатного $[AgHS_2O_3]^0$ комплекса серебра [276]. Возникший малоустойчивый кислый комплекс серебра, мигрируя в зоне гипергенеза, в дальнейшем разрушается при встрече с восстановительным барьером (например, галенитом), что и приводит к формированию каемочного акантита и труднорастворимого англезита, при этом pH>3, Eh≥0,2 В. Аналогично происходит взаимодействие сульфата серебра с другими сульфидами. Образуются акантит и сульфатное соединение металла; последнее в зависимости от его растворимости, либо выделяется в твердую фазу (англезит и др.), либо выносится (ганнингит, ссомольнокит и др.), либо, гидролизуясь, формирует водный сульфат (ярозит и др.).

Зернистый акантит, возможно, кристаллизуется из комплексных соединений серебра благодаря сильнейшему восстановителю — сульфатному комплексу двухвалентного железа. В этом случае последний гидролизуется до $Fe(OH)_2$, что соответствует Fe-аналогу спертиниита, в слабощелочной обстановке или до $Fe_2O_3nH_2O$ — гётита в слабокислой среде, чем и объясняется постоянное совместное нахождение ультратонкозернистого акантита и данных минералов, при этом pH варьирует от 6 до 8, Eh от 0,3 до 0,5 В.

Криогенный акантит впервые обнаружен на Дукатском месторождении и детально изучен в соавторстве с Р.В. Боярской и Р.А. Амосовым [39]. Доля его в окисленных рудах ничтожна, скорее он относится к разряду минералогических находок. Криогенный акантит найден на корке домерзлотного гипергенного акантита, образовавшейся на поверхности друзовидного кварца (фото 23). Минерал представлен прямыми или изогнутыми трубчатыми кристаллами с гладкой боковой поверхностью (фото 24), часто с мелкими розетками того же акантита или с кольцевыми ступенями роста, опоясывающими трубки. Конические верхушки трубок «запечатанные» или с отверстиями (фото 25). Иногда индивиды разветвлены, но всегда с осевым капилляром (фото 26). Трубчатые кристаллы криогенного акантита возникали при испарении (замерзании) раствора, поступающего от субстрата через осевой капилляр–капиллярит [119]. Так как в зоне криогенеза отсутствует заметное количество воды и одновременно существует возможность образования ее капельно-жидкой фазы, то может реализоваться механизм

роста трубок со стороны вершины в результате подъема («отсоса») раствора из субстрата капиллярными силами.

Среди кристаллов явно криогенного акантита обнаружены трубчато-нитевидные кристаллы акантита с друзовидной поверхностью и заметно радиально-лучистым строением на сколах. В поперечном сечении форма трубки напоминает квадрат с округленными углами (фото 27). В трубке отмечены включения самородного серебра. Образование подобных трубок-нитей, по всей вероятности, связано с сульфуризацией нитевидных кристаллов самородного серебра.

Техногенный акантит обнаружен на образцах из Дукатского месторождения, пролежавших в помещении от 2 мес до 6 лет. Акантит представлен черными сажистыми налетами, обычно называемыми серебряными чернями. На полированных поверхностях (в аншлифах) новообразованный акантит наблюдается в виде плоских дендритов, берущих начало от любого серебряного минерала, например, из акантитовых полосок в зональных галенит-англезитовых агрегатах (фото 28). Нитевидные кристаллы техногенного акантита, испытывающие расщепление в процессе роста и превращающиеся в плоские «метелки» длиной до 3 мм, вырастают и на ребрах пластинчатых кристаллов самородного серебра (фото 29, а, б). Кроме того, техногенный акантит может образоваться в течение 1,5 лет на образцах, напыленных углеродом в вакууме (для исследования в сканирующем электронном микроскопе). В этом случае формируются сферокристаллы, которые растут путем поверхностной диффузии от основания к вершине по ребрам (не по базису), в результате чего появляются отверстия между смежными сферокристаллами позднего зарождения (фото 29, в, г).

Экспериментально подтверждена возможность окисления акантита и самородного серебра при отсутствии жидкой фазы при температуре +20°С с образованием на поверхности самородного серебра уже в течение месяца двухслойных (Ag_2S+Ag_2O) пленок толщиной соответственно 500 и 50–70 нм, а по каемочному акантиту — игольчатого акантита [130].

М А К К И Н С Т Р И И Т — $(Ag,Cu)_2S$ (ромбическая сингония). Цвет маккинстриита серо-стальной. На воздухе становится темно-серым до черного. Спайность несовершенная. Плотность 6,61 г/ $см^3$. Ковкий, электропроводен [255].

Маккинстриит из месторождений Дукатского рудного района представлен прожилками по трещинам спайности в сульфидах (особенно галените) или каймами вокруг них в ассоциации с ковеллином и англезитом. В процессе окисления, как и в случае с акантитом, каймы разрастаются до полного замещения сульфида. На Асгатском месторождении маккинстриит образует каймоподобные кучные скопления вокруг тетраэдрита, халькопирита и бурнонита или неравномерную вкрапленность в продуктах их окисления. Размер вкраплений не превышает долей миллиметра (фото 30). На Дукатском месторождении встречается и гипогенная разновидность маккинстриита.

В отраженном свете гипергенный маккинстриит серый с зеленоватым оттенком и не отличается от гипогенного на изученных месторождениях. Минерал с повышенным содержанием серебра (обеих разновидностей) имеет серовато-зеленоватый цвет и напоминает акантит. Поверхность зерен ровная, гладкая в отличие от акантита. Отражение среднее (R=27–30%). Двуотражение слабое, внутренних рефлексов нет. Анизотропия слабая, но более сильная, чем у акантита.

Впервые химический состав гипергенного маккинстриита из серебряных месторождений представлен в табл. 11 (ан. 1–6). Сопоставление состава проводится по указанным и ранее известным находкам гипогенного маккинстриита. Так, гипогенная разновидность маккинстриита Дукатского месторождения по сравнению с гипергенной имеет примесь Se (ан. 7–9) и иногда Sb (ан. 10, 11 [132]). Приведенные в табл. 11 анали-

зы маккинстриита из рудопроявления Терем и месторождений Дукатского и Арылахского в большей степени соответствуют составу минерала из месторождения Эчо-Бей в Канаде (ан. 12) [245], чем из рудника Фостер в Онтарио (ан. 13) [255], где он впервые был обнаружен, или из золото-серебро-бариевого месторождения Торткудук в Казахстане [144]. Маккинстриит из зоны окисления Асгатского месторождения резко отличается от указанных заметно бóльшим количеством Cu (ан. 6).

Таблица 11

Химический состав маккинстриита, %

Анализ	Cu	Se	Fe	Ag	S	Σ	Месторождение
Гипергенный							
1	19,33	—	—	66,51	14,20	100,04	Терем
2	20,70	0,05	—	63,68	15,18	99,61	Дукатское
3	21,81	—	—	62,00	14,58	98,39	“
4	21,80	—	0,07	62,16	15,13	99,16	“
5	29,76	—	0,36	53,35	15,72	99,19	Арылахское
6	35,50	—	—	46,70	17,91	100,11	Асгатское
Гипогенный							
7	20,19	0,42	—	62,52	16,12	99,25	Дукатское
8	15,39	0,28	—	66,76	16,45	98,88	“
9	15,38	0,32	0,02	68,56	15,39	99,67	“
10	19,80	0,82	—	66,90	14,80	102,40*	“
11	21,60	0,12	—	65,10	14,30	100,16**	“
12	21,64	—	—	65,06	13,69	100,39	Эчо-Бей
13	24,90	—	—	60,60	15,10	100,60	Фостер

Включает * 0,08% Sb, ** 0,04% Sb.

Кристаллохимические формулы: 1. $(Ag_{1,37}Cu_{0,66})_{2,03}S_{0,97}$. 2. $(Ag_{1,27}Cu_{0,70})_{1,97}S_{1,03}$. 3. $(Ag_{1,26}Cu_{0,74})_{2,00}S_{1,00}$. 4. $(Ag_{1,24}Cu_{0,75})_{1,99}S_{1,01}$. 5. $(Ag_{1,02}Cu_{0,96}Fe_{0,01})_{1,99}S_{1,01}$. 6. $(Ag_{0,84}Cu_{1,08})_{1,92}S_{1,08}$. 7. $(Ag_{1,24}Cu_{0,68})_{1,92}(S_{1,07}Se_{0,01})_{1,08}$. 8. $(Ag_{1,35}Cu_{0,52})_{1,87}(S_{1,12}Se_{0,01})_{1,13}$. 9. $(Ag_{1,40}Cu_{0,53})_{1,93}(S_{1,06}Se_{0,01})_{1,07}$. 10. $(Ag_{1,32}Cu_{0,67})_{1,99}(S_{0,99}Se_{0,02})_{1,01}$. 11. $(Ag_{1,30}Cu_{0,73})_{2,03}S_{0,97}$. 12. $(Ag_{1,32}Cu_{0,75})_{2,07}S_{0,93}$. 13. $(Ag_{1,17}Cu_{0,83})_{2,00}S_{1,00}$.

Межплоскостные расстояния и параметры элементарной решетки маккинстриита приведены в работе [255].

Маккинстриит — редкий гипогенный минерал. Как гипергенный он впервые обнаружен в зоне окисления изученных серебряных месторождений. Эта разновидность минерала встречается достаточно часто, но значительно реже, чем акантит. Преимущественно концентрируется на нижних горизонтах зоны гипергенеза, хотя отмечается по всему ее профилю. Гипергенный маккинстриит на месторождениях Дукатского района постоянно ассоциирует с англезитом и ковеллином, а на Асгатском, кроме этих минералов, еще и с оксидами Sb, Cu и Fe. По условиям образования маккинстриит адекватен каемочному акантиту (см. акантит), но образуется значительно реже, что связано, по-видимому, с низким содержанием меди в вадозных водах.

С Т Е Ф А Н И Т — Ag_5SbS_4 (ромбическая сингония). Цвет серовато-черный, в тонких сколах просвечивает темно-вишнево-красным. Блеск металлический. Твердость 2,5–3. Хрупкий. Плотность 6,24–6,32 г/см^3. Разлагается в разбавленной нагретой HNO_3 с выделением S и Sb_2O_3 [72].

Стефанит в зоне окисления Дукатского месторождения представлен двумя разновидностями: гипогенной и гипергенной. Последняя слагает тонкозернистые агрегаты и

прожилки, в составе которых находится гётит. Иногда образует каймоподобные выделения в ассоциации с англезитом вокруг пираргирита и полибазита.

В отраженном свете гипергенный стефанит из Дукатского месторождения аналогичен гипогенному из того же и других серебряных месторождений. Он имеет розоватую окраску, слабоанизотропный с сильным явлением светотравления. Двуотражение в воздухе незначительное. Отражение среднее (R=27%). По спектру отражения также соответствует гипогенной разности.

Химический состав стефанита приведен в табл. 12. К сожалению, для сопоставления состава гипергенной и гипогенной разновидностей имеющихся данных недостаточно. Однако можно предположить, что состав гипергенного стефанита будет отличаться наибольшей чистотой. Анализы 4, 5 приведены по [17; 66].

Таблица 12

Химический состав стефанита, %

Анализ	Ag	Cu	As	Se	Sb	S	∑	Месторождение
Гипергенный								
1	68,85	0,06	–	–	15,00	15,56	99,47	Дукатское
Гипогенный								
2	68,91	0,10	0,28	–	13,69	16,08	99,06	Арылахское
3	67,00	0,17	0,38	–	14,40	15,85	97,80	“
4	67,57	0,22	0,46	1,36	15,21	15,04	99,86	Дукатское
5	68,67	0,19	0,26	–	15,23	15,96	100,31	“
6	68,63	1,33	0,64	0,62	11,92	16,75	99,89	Лунное

Кристаллохимические формулы: 1. $Ag_{5,12}Sb_{0,99}S_{3,89}$.
2. $(Ag_{5,08}Cu_{0,01})_{5,09}(Sb_{0,89}As_{0,03})_{0,92}S_{3,99}$. 3. $(Ag_{4,98}Cu_{0,02})_{5,00}(Sb_{0,95}As_{0,04})_{0,99}S_{4,01}$.
4. $(Ag_{5,00}Cu_{0,03})_{5,03}(Sb_{0,97}As_{0,05})_{1,02}(S_{3,79}Se_{0,16})_{3,95}$.
5. $(Ag_{5,02}Cu_{0,02})_{5,04}(Sb_{0,99}As_{0,03})_{1,02}S_{3,94}$.
6. $(Ag_{4,94}Cu_{0,14})_{5,08}(Sb_{0,76}As_{0,07})_{0,83}(S_{4,04}Se_{0,05})_{4,09}$.

Межплоскостные расстояния стефанита из Дукатского месторождения приведены в работе [66].

Стефанит гипогенной разновидности широко распространен в гидротермальных близповерхностных золото-серебряных месторождениях. Гипергенный стефанит – единственная находка на Дукатском месторождении и первая в этом районе. Он ассоциирует с минералами (гётит, англезит, ярозит), гипергенное происхождение которых не вызывает сомнения, что и послужило критерием отнесения его к гипергенной разновидности. Стефанит обнаружен в нижних горизонтах зоны окисления, где снабжение кислородом резко понижено или вовсе отсутствует.

Ф А М А Т И Н И Т — Cu_3SbS_4 (тетрагональная сингония). Цвет медно-красный, быстро тускнеет на воздухе. Твердость 3,5. Спайность ясная. Плотность 4,52–4,66 г/см^3 [72].

Фаматинит в зоне окисления серебряных месторождений встречается в двух разновидностях: гипогенной и гипергенной. Первая представлена сростками (0,2 мм) с полибазитом или пираргиритом и вместе с ними корродируется гипергенными минералами и остается в виде реликтов в их массе. Гипергенный фаматинит образует колломорфную и петельчатую формы выделений в англезите или находится в ритмично-полосчатых агрегатах с ковеллином, англезитом, акантитом и гётитом на контакте с фрейбергитом или галенитом на месторождениях Дукатского района (фото 31, *а*, *б*). На Асгатском месторождении фаматинит совместно с дигенитом развивается по микро-

прожилкам мощностью 0,003–0,08 мм и замещает гудмундит, тетраэдрит и халькостибит.

В отраженном свете оптические свойства гипергенного и гипогенного фаматинита из указанных месторождений аналогичны. Обе разновидности минерала обладают хорошей полировкой. Фаматинит характеризуется коричневато-розовым цветом, сильным двуотражением и сильной анизотропией. Отражение среднее (R=23–29%). Характерны внутренние рефлексы красного цвета.

Результаты анализов указывают на присутствие в гипергенном фаматините незначительной примеси Ag (табл. 13, ан. 1, 2) или Fe (ан. 3), а в гипогенной разновидности — As (ан. 4, 5).

Таблица 13

Химический состав фаматинита, %

Анализ	As	Cu	Fe	Sb	Ag	S	∑	Месторождение
Гипергенный								
1	–	41,71	–	27,55	0,61	29,13	99,00	Арылахское
2	–	42,05	–	27,69	0,75	28,81	99,30	“
3	–	42,58	0,80	27,72	–	29,21	100,31	Асгатское
Гипогенный								
4	0,33	44,43	–	25,33	–	28,92	99,01	Арылахское
5	0,60	42,38	–	28,27	–	28,29	99,54	Тидидское

Кристаллохимические формулы: 1. $(Cu_{2,93}Ag_{0,02})_{2,95}Sb_{1,01}S_{4,04}$.
2. $(Cu_{2,96}Ag_{0,03})_{2,99}Sb_{1,01}S_{4,00}$. 3. $(Cu_{2,94}Fe_{0,06})_{3,00}Sb_{1,00}S_{4,00}$.
4. $Cu_{3,08}(Sb_{0,92}As_{0,02})_{0,94}S_{3,98}$. 5. $Cu_{2,98}(Sb_{1,04}As_{0,03})_{1,07}S_{3,95}$.

Фаматинит — редкий гипогенный минерал. Как гипергенная разновидность отмечается впервые. Он встречается в зонах окисления Тидидского, Арылахского, Гольцового и Асгатского месторождений как на поверхности, так и на глубине. Минерал ассоциирует с дигенитом, ковеллином, англезитом, акантитом и гётитом.

Фаматинит представляет собой продукт окисления фрейбергита, пираргирита и полибазита на месторождениях Дукатского района, где основной жильный минерал в рудных образованиях кварц. На Асгатском месторождении источниками его формирования служат тетраэдрит, гудмундит и халькостибит, находящиеся исключительно в кварце. Для образования фаматинита необходимы кислотные условия. В случае окисления указанных Sb-содержащих минералов в щелочной обстановке формируются оксиды сурьмы, практически отсутствующие на месторождениях Дукатского района и широко распространенные на Асгатском месторождении.

Сульфиды меди

В настоящее время в этой группе известно восемь минеральных видов [186], три из которых (халькозин, дигенит, ковеллин) обнаружены в зоне окисления рассматриваемых серебряных месторождений. В справочной литературе приведены формулы и фактический состав этих минералов: халькозин — Cu_2S и $Cu_{1,99\text{-}2,00}S$; дигенит — Cu_9S_5 и $Cu_{1,75\text{-}1,80}S$; ковеллин — Cu_2S_2 и $Cu_{1,00}S$ [110].

Х А Л Ь К О З И Н — Cu_2S (моноклинная сингония) [110; 118]. Цвет минерала в зоне окисления серебряных месторождений свинцово-серый. Блеск металлический. Твердость 2,5–3. Спайность несовершенная. Плотность 5,5–5,8 г/см^3. Излом раковистый. Сведения о пластичности минерала противоречивы: одни авторы относят его к очень хрупким [18; 71; 72], другие — к ковким [76; 107].

В зоне окисления изученных серебряных месторождений халькозин представлен тонкозернистыми скоплениями, тонкими прожилками в массе сульфидов и псевдоморфозами по ним. Электронно-микроскопические исследования показали присутствие этого минерала в сложнопостроенных зональных каймах, возникших при окислении бурнонита, тетраэдрита, халькопирита и сфалерита (на Асгатском месторождении). Халькозин, находящийся на контакте с ними, сменяется дигенитом и ковеллином, затем оксидами сурьмы (партцитом), далее спертиниитом и завершает кайму гётит. На Дукатском месторождении халькозин входит в состав более простых кайм, включающих еще акантит и англезит. Часто выделяется в виде петелек скрытокристаллического строения и образует причудливые узоры, развивающиеся по англезиту (фото 31, *в*). На других серебряных месторождениях, например Большой Канимансур, халькозин встречается в зоне окисления в виде вкрапленников совместно с гипергенным самородным серебром в тонких карбонатных прожилках.

В отраженном свете халькозин из месторождений Дукатского рудного района белый с заметным голубоватым оттенком, из Асгатского — светло-серый. Отражение умеренное (R=32%). Изотропный или почти изотропный, внутренних рефлексов нет.

В химическом составе халькозина из зоны окисления Асгатского месторождения (табл. 14) обнаружена примесь Fe и Ag, обусловленная его развитием по серебросодержащему тетраэдриту. По сведениям А.С. Лобанова, подобные примеси в халькозине встречаются и в зоне окисления на месторождении Большой Канимансур. Примесь Ag (от 0,11 до 0,32%) выявлена также в халькозине из зоны окисления медных месторождений Предсудетской области Польши, где он является основным носителем этого металла [227].

Таблица 14

Химический состав халькозина, %

Анализ	Cu	S	Fe	Ag	Σ	Месторождение
1	70,53	20,17	3,45	4,12	98,27	Асгатское
2	72,18	19,80	3,38	4,04	99,40	“
3	76,22	21,84	2,21	–	100,27	“
4	73,95	21,79	4,75	–	100,49	“
5	75,56	19,04	–	5,56	100,16	Большой Канимансур
6	76,33	20,74	0,21	0,17	97,45	“
7	79,20	20,78	–	0,38	100,36	“
8	80,22	19,58	–	0,58	100,38	“

Кристаллохимические формулы: 1. $(Cu_{1,81}Fe_{0,10}Ag_{0,06})_{1,97}S_{1,03}$.
2. $(Cu_{1,84}Fe_{0,10}Ag_{0,06})_{2,00}S_{1,00}$. 3. $(Cu_{1,88}Fe_{0,06})_{1,94}S_{1,06}$.
4. $(Cu_{1,81}Fe_{0,13})_{1,94}S_{1,06}$. 5. $(Cu_{1,94}Ag_{0,08})_{2,02}S_{0,98}$. 6. $Cu_{1,95}S_{1,05}$.
7. $(Cu_{1,97}Ag_{0,01})_{1,98}S_{1,02}$. 8. $(Cu_{2,01}Ag_{0,01})_{2,02}S_{0,98}$.

Рассмотрим на микроскопическом уровне гипергенные преобразования, например серебросодержащего тетраэдрита. При исследовании методом электронной ожеспектроскопии установлено, что на поверхности образца находятся оксиды Fe и Cu с примесью Ag и Sb, которые также связаны с кислородом. Расчеты атомных концентраций дают состав оксидного слоя $CuO{\cdot}Fe_2O_3(Ag_{0,09}Sb_{0,27})$. При ионном травлении ниже оксидного слоя проявляется сульфидный слой состава $Cu_{1,3}Ag_{0,15}S$ в смеси с FeO. С глубиной в сульфидной фазе увеличивается содержание Cu и Ag и после 80 мин. ионного травления расчетный состав становится таким: $Cu_{1,8}Ag_{0,22}S$, что соответствует халькозину с примесью серебра. Эти данные согласуются с результатами рентгеноспек-

трального микроанализа, показавшего наличие каймы Cu_2S с примесью Ag вокруг тетраэдрита. Толщина каймы несколько микрометров. Из-за сложного рельефа образца снять сульфидный слой полностью с помощью ионного травления не удалось. По данным рентгеноспектрального микроанализа имеется состав этого окисленного тетраэдрита. Таким образом, ряд изменений состава поверхностных слоев можно представить в следующем виде: $CuO \cdot Fe_2O_3(Ag_{0,09}Sb_{0,27})$; $Cu_{1,3}Ag_{0,15}S.FeO$; $Cu_{1,6}Ag_{0,19}S$; $Cu_{1,8}Ag_{0,22}S$; $(Cu_{9,79}Ag_{0,24})_{10,03}(Fe_{1,71}Zn_{0,26})_{1,97}Sb_{3,93}\ S_{13,10}$.

В процессе окисления тетраэдрита в щелочной среде происходит интенсивный вынос Fe, Sb и S; Ag и Cu ведут себя относительно инертно. В кислой среде окисление тетраэдрита развивается иначе: Sb попадет в разряд более инертных элементов и будет связана с Cu и S. Подтверждением этому служат находки гипергенного фаматинита вблизи реликтов тетраэдрита.

Приводимые соотношения по данным оже-спектроскопии характеризуют средние составы соответствующих слоев (вскрываемых ионным травлением), но не индивидуальных фаз, а электронно-микроскопические исследования определяют минеральный вид. Таким образом, использование совокупности методов позволяет лучше понять процесс окисления сульфидов и сульфосолей.

Халькозин — типичный гипергенный минерал. В зоне гипергенеза серебряных месторождений он встречается относительно часто (чаще, чем дигенит, но значительно реже, чем ковеллин), однако образует незначительные скопления. Минерал приурочен к подзоне цементации, но эпизодически присутствует и выше. На Асгатском месторождении халькозин (с оксидами Fe, Cu и Sb) является продуктом окисления непосредственно халькопирита, тетраэдрита, бурнонита и других сульфидов. На месторождениях Дукатского района он кристаллизуется так же и кроме того, вероятно, путем воздействия сульфатов меди на первичные сульфиды, играющие роль восстановительных барьеров, основной среди которых галенит как самый неустойчивый минерал в зоне окисления. При этом формируется халькозин-англезитовая парагенетическая ассоциация. В то же время сам халькозин в поверхностных условиях мало устойчив и замещается дигенитом или ковеллином. С учетом равновесия в водных растворах и кинетики реакций предложены вероятные схемы окисления халькозина в зоне окисления в кислой, нейтральной и щелочной средах:

$$Cu_2S + 1{,}1H_2O \rightarrow 0{,}5CuS + 1{,}5Cu^{+} + 0{,}15S_2O_3^{2-} + 0{,}2HSO_4^{-} + 2H^{+} + 3\bar{e} \quad \text{(при pH<5);} \qquad (1)$$

$$Cu_2S + 0{,}5H_2O + 1{,}75O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + HSO_4^{-} + 3\bar{e} \quad \text{(при pH=4–8);} \qquad (2)$$

$$Cu_2S + H_2O + 1{,}5O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2H^{+} + 4\bar{e} \quad \text{(при pH>8) [151]} \qquad (3)$$

Д И Г Е Н И Т — Cu_9S_5 (кубическая сингония). Цвет свинцово-серый с голубоватым оттенком. Блеск металлический. Твердость 2,5–3. Спайность несовершенная. Плотность 5,54–5,70 г/см^3. Излом раковистый. Хрупкий, непрозрачный. Растворим в HNO_3 [18].

Дигенит, как отмечалось, установлен нами только на Асгатском месторождении, где представлен каймами в сложной постройке продуктов окисления тетраэдрита, бурнонита, халькопирита. Гипергенные минералы вокруг них размещаются в следующем порядке: сульфид → халькозин → дигенит (иногда с фаматинитом) → ковеллин → малахит → азурит → гётит. Толщина кайм колеблется от сотых долей миллиметра до 0,3 мм. Иногда дигенит образует более простые каймы вокруг сульфидов и ассоциирует только с гётитом.

Минерал легко полируется. В отраженном свете синий. Отражение весьма умеренное (R=20%). Изотропный, но иногда проявляет слабую анизотропию и двуотражение. Внутренние рефлексы отсутствуют.

В химическом составе дигенита из Асгатского месторождения постоянно присутствует примесь Fe и иногда Ag (табл. 15). Дигенит, как и халькозин, является одним из основных носителей Ag в рудах из зоны окисления медных месторождений Предсудетской области Польши [227].

Таблица 15

Химический состав дигенита Асгатского месторождения, %

Анализ	Cu	Fe	S	Ag	∑
1	76,22	2,21	21,84	–	100,27
2	73,95	4,75	21,79	–	100,49
3	71,66	5,30	21,47	–	98,43
4	70,96	6,60	21,43	–	98,99
5	70,71	2,26	21,34	4,81	99,12

Кристаллохимические формулы:
1. $(Cu_{8,75}Fe_{0,29})_{9,04}S_{4,96}$
2. $(Cu_{8,45}Fe_{0,62})_{9,07}S_{4,93}$
3. $(Cu_{8,34}Fe_{0,70})_{9,04}S_{4,96}$
4. $(Cu_{8,21}Fe_{0,87})_{9,08}S_{4,92}$
5. $(Cu_{8,35}Fe_{0,30}\,Ag_{0,33})_{8,98}S_{5,02}$.

Приведенные кристаллохимические формулы и фактический состав дигенита из Асгатского месторождения соответствуют справочным данным [110].

Дигенит относительно редкий гипергенный минерал, но в зоне гипергенеза Асгатского месторождения он является одним из самых распространенных минералов (уступает только халькозину и ковеллину) среди продуктов окисления халькопирита, тетраэдрита, бурнонита. Минерал встречается по всему профилю зоны гипергенеза и ассоциирует с халькозином, ковеллином, акантитом, фаматинитом и оксидами сурьмы, железа, меди. Образование дигенита происходило скорее всего по аналогии с образованием халькозина (см. халькозин).

К О В Е Л Л И Н — Cu_2S_2 (гексагональная сингония). Цвет минерала на рассматриваемых серебряных месторождениях от индигового до синевато-черного. Блеск полуметаллический до смолистого. Твердость 1,5–2. Плотность 4,59–4,67 г/см^3. Спайность совершенная. Весьма ковок. Растворяется в горячей HNO_3 с выделением серы [18].

Ковеллин в зоне окисления серебряных месторождений образует землистые, порошковые сажистые массы на поверхности сульфидов. При микроскопическом изучении установлено, что минерал совместно с акантитом и англезитом формирует каймы практически вокруг всех сульфидов, но преимущественно галенита, сфалерита, тетраэдрита, халькопирита. Толщина кайм колеблется от сотых долей миллиметра до 0,5 мм. Часто представлен мелкими агрегатами тонкопластинчатых кристаллов, радиально-лучистыми сростками и колломорфными выделениями вблизи сульфидов.

Ковеллин из рассматриваемых месторождений характеризуется очень хорошей полировкой, несмотря на низкую твердость. В аншлифах цвет от ярко-голубого, изменяющегося при двуотражении, до индигового с фиолетовым оттенком и светло-голубовато-белого. Отражение низкое (R=4–23%). Минерал сильноанизотропный с яркими красными рефлексами.

В ковеллине из Арылахского месторождения, как и в других минералах системы Cu–S (халькозин—дигенит), отмечена примесь Ag (табл. 16). Следует отметить, что

изоморфное вхождение серебра выявлено только в сульфидах меди, в некоторых гипергенных минералах, принадлежащих классам сульфатов, оксидов, карбонатов и других, серебро находится в виде собственных минеральных фаз — акантита, реже самородного серебра.

Таблица 16

Химический состав ковеллина Арылахского месторождения, %

Анализ	Ag	Cu	S	Σ
1	3,82	66,06	29,16	99,04
2	3,33	66,21	30,19	99,73

Кристаллохимические формулы:
1. $(Cu_{2,09}Ag_{0,07})_{2,16}S_{1,83}$
2. $(Cu_{2,04}Ag_{0,06})_{2,10}S_{1,90}$.

Как и в случае с дигенитом, приведенные кристаллохимические формулы и фактический состав соответствуют справочным данным [110]. Поскольку в структуру ковеллина, наряду с серой, входит разновалентная медь [64], то точнее отвечающее стехиометрическим отношениям написание формулы ковеллина будет $Cu^{+}Cu^{2+}S_2$.

По результатам спектрального лазерного анализа в составе ковеллина Арылахского месторождения отмечается примесь Ag (до 0,1%) и Si, Ca, Al (следы).

Межплоскостные расстояния (нм) ковеллина из Арылахского месторождения аналогичны ASTM-24-60 и приведены ниже:

d...	0,328	0,320	0,303	0,280	0,270	0,1895	0,1728	0,1565	0,1551	0,1458
I....	8	40	80	100	95	90	50	15	50	10

Ковеллин — один из самых распространенных и характерных минералов в зоне гипергенеза серебряных месторождений. Встречается в домерзлотных и криогенных образованиях и относится вместе с англезитом к сквозным минералам. Он постоянно отмечается по всему профилю зоны окисления, но доминирует на нижних горизонтах зоны гипергенеза, при этом заметных скоплений не наблюдается. Ковеллин кристаллизуется в зоне окисления одним из самых первых и находится в тесной ассоциации с халькозином, англезитом, дигенитом и акантитом в составе кайм вокруг галенита или тетраэдрита, сфалерита, халькопирита. При этом формируются основные продуктивные ассоциации: акантит-ковеллин-англезитовая и акантит-ковеллин-гётитовая. Доля ковеллина в окисленных рудах намного больше доли халькозина и дигенита вместе взятых.

Ковеллин — типичный минерал подзоны цементации; его образование в кислой среде на ранних стадиях формирования зоны окисления возможно с протеканием реакции $PbS+[CuHSO_4]^{+}\rightarrow PbSO_4+CuS+H^{+}$. Ковеллин может быть продуктом преобразования халькозина и дигенита, вследствие чего увеличивается его содержание в рудах. Несмотря на устойчивость ковеллина в поверхностных условиях, при интенсивном развитии процесса окисления он может замещаться карбонатами меди.

Б О Р Н И Т — Cu_5FeS_4 (кубическая сингония). Цвет борнита темный медно-красный, обычно с ярко-синей побежалостью в зоне окисления серебряных месторождений. Блеск металлический. Твердость 3. Плотность 4,9–5,2 г/см^3. Хрупкий. Непрозрачен. Электропроводен. Парамагнитен. Растворяется в концентрированной HCl и HNO_3 с выделением серы [18].

Борнит в зоне окисления рассматриваемых серебряных месторождений и серебро-полиметаллического месторождения Большой Канимансур представлен тонкими (ширина до первых миллиметров) каймами вокруг халькопирита.

В отраженном свете гипергенный борнит из рассматриваемых месторождений розовый (как и гипогенный). Изотропен, иногда очень слабо анизотропен. Отражение среднее (R=24%). Двуотражение у слабоанизотропных разностей едва заметно при наблюдении с иммерсией.

Химический состав борнита из изученных месторождений не определялся, но имеются, по данным А.С. Лобанова, анализы гипергенного борнита (табл. 17) из зоны окисления серебро-полиметаллического месторождения Большой Канимансур, подобного Тидидскому и Гольцовому.

Таблица 17

Химический состав борнита месторождения Большой Канимансур, %

Анализ	Cu	Fe	S	Ag	∑
1	60,91	11,34	26,17	0,10	98,52
2	61,34	12,31	25,52	–	99,17
3	61,00	11,30	25,13	–	97,43
4	62,08	11,16	26,13	–	99,37

Кристаллохимические формулы:
1. $Cu_{4,83}Fe_{1,03}S_{4,14}$. 2. $Cu_{4,87}Fe_{1,11}S_{4,02}$.
3. $Cu_{4,88}Fe_{1,06}S_{4,06}$. 4. $Cu_{4,90}Fe_{1,00}S_{4,10}$.

Различают гипогенный и гипергенный борнит. Гипергенный в природе встречается реже. Борнит обнаружен на Дукатском месторождении на нижних горизонтах зоны вторичного сульфидного обогащения в составе акантит-ковеллин-англезитовой ассоциации. На месторождении Большой Канимансур борнит также характерен для подзоны цементации. Минерал образуется и развивается преимущественно за счет халькопирита, реже сфалерита или пирита, входящих в первичные руды. В поверхностных условиях он замещается более богатыми медью минералами халькозином и ковеллином, а затем малахитом, азуритом, купритом и др.

Г Р И Н О К И Т — CdS (гексагональная сингония). Цвет светло-желтый, медово-лимонный, зеленовато- или оранжево-желтый. Черта оранжево-желтая до коричнево-красной. Блеск алмазный. Твердость 3–3,5. Плотность 4,9–5,0 г/см^3. Спайность совершенная. Излом раковистый. Немагнитный, плохой проводник электричества, плохо смачивается водой. Легко растворяется в HCl и HNO_3 с выделением резкого запаха H_2S [14; 18; 62; 83].

Гринокит из серебро-полиметаллического Гольцового месторождения образует корки по сфалериту. Аналогичные выделения минерала отмечены в зоне окисления месторождения того же минерального типа — Большой Канимансур. Известны корки по пириту и галениту, тонкие прожилки и дендриты на месторождениях: Садонском [62], Орловском и Николаевском на Алтае [7; 143], Маджарово в Родопах Болгарии [265]. При микроскопических исследованиях гринокита из Гольцового месторождения выявлено, что в каймах вокруг сфалерита он ассоциирует с гётитом, англезитом и ковеллином. Минерал гипогенной разновидности представлен боченковидными или остропирамидальными кристаллами.

Гринокит из Гольцового месторождения в аншлифах характеризуется хорошей полировкой. В отраженном свете серый с голубовато-зеленоватым оттенком и сильны-

ми внутренними рефлексами лимонно-желтого и красно-коричневого цвета. Отражение ниже среднего (R=18%). Двуотражения нет. Почти изотропный. Подобные оптические свойства в отраженном свете приведены для минерала гипогенной разновидности из полиметаллического месторождения Маджарово [265].

Химический состав гринокита, замещающего сфалерит из Гольцового месторождения (табл. 18, ан. 1), близок к теоретическому. По сведениям А.С. Лобанова, гринокит из серебро-полиметаллического месторождения Большой Канимансур (ан. 2, 3), также развитый по сфалериту, содержит существенную примесь Zn, замещение Cd↔Zn достигает 12% (молекулярное содержание). Подобное замещение отмечается и в гипогенной разновидности гринокита из Орловского месторождения на Алтае (ан. 4) [143], а также в гипогенном гриноките из серебро-полиметаллического месторождения Маджарово [265] и из редкометалльных метасоматитов на Украине [83].

Таблица 18

Химический состав гринокита, %

Анализ	Fe	S	Zn	Cd	Σ	Месторождение
Гипергенный						
1	0,07	22,28	0,17	75,16	97,68	Гольцовое
2	0,20	20,78	3,00	74,00	97,98	Большой Канимансур
3	–	20,45	6,00	73,06	99,51	“
Гипогенный						
4	–	20,00	6,00	74,00	100,00	Орловское

Кристаллохимические формулы: 1. $Cd_{0,96}S_{1,04}$. 2. $(Cd_{0,97}Zn_{0,07})_{1,04}S_{0,96}$. 3. $(Cd_{0,94}Zn_{0,13})_{1,07}S_{0,93}$. 4. $(Cd_{0,96}Zn_{0,13})_{1,09}S_{0,91}$.

Межплоскостные расстояния гринокита приведены в работе С.В. Нечаева [83].

Гринокит — редкий гипергенный минерал. Он обнаружен А.П. Епифановой на верхних горизонтах зоны окисления серебро-полиметаллического Гольцового месторождения вблизи окисляющихся сульфидов (сфалерита и галенита) в ассоциации с ковеллином, англезитом и гётитом. Это единственная находка гипергенного гринокита на рассматриваемых серебряных месторождениях.

Гринокит, как и другие сульфиды в зоне гипергенеза может формироваться тремя способами: в результате обменных реакций типа сульфид—сульфат; путем сульфатредукции, т.е восстановления иона SO_4^{2-} до S^{2-} с участием бактерий; через электрохимическое взаимодействие первичных (гипогенных) сульфидов [151].

Оксиды и гидроксиды

Для зоны гипергенеза серебряных месторождений минеральные соединения оксидов и гидроксидов наиболее характерны. Они не только обильны, но и разнообразны (около 20 видов), представлены минералами Mn, Fe, Cu, Bi, Sb и Si, среди которых по количеству преобладают оксиды Fe, а по многообразию — оксиды Mn.

Оксиды и гидроксиды марганца

На Дукатском месторождении встречаются гипогенные и гипергенные оксиды Mn. По сведениям В.В. Крыловой [66], гипогенные оксиды Mn (якобсит, гаусманит, гетеролит, халькофанит, тодорокит и др.) содержат изоморфную примесь Ag от 0,38 до 6,61% (массовое содержание). Концентрации Ag в гипергенных оксидах Mn, по данным авто-

ра и В.В. Крыловой, составляют от 0,001 до 0,05%, т.е. во много раз меньше, чем в гипогенных разновидностях. Серебросодержащие оксиды Mn известны и на других месторождениях. В жилах манганокальцита на руднике Аурора в Неваде обнаружены гипогенные разновидности тодорокита и халькофанита, содержащие Ag_2O соответственно 9,88 и 7,5% [242].

Гипергенные оксиды Mn в зоне окисления рассматриваемых серебряных месторождений распространены умеренно. На Дукатском и Лунном месторождениях они характерны для продуктов выветривания родонит-родохрозит-кварцевых руд. На Арылахском месторождении оксиды образуются за счет марганца, содержащегося во вмещающих породах осадочного комплекса. На Асгатском и Гольцовом месторождениях источником их формирования является жильный минерал манганосидерит. Во всех случаях оксиды Mn распределены относительно неравномерно, заметных скоплений не образуют (кроме криптомелана и коронадита). Обычно выделяются в виде тонкодисперсных корок, налетов и дендритов и как бы пропитывают окисленные руды и вмещающие породы, редко представлены колломорфными скорлуповатыми агрегатами. Среди гипергенных марганцевых минералов наиболее часто встречаются *криптомелан* и *коронадит*, реже *тодорокит* и *цезаролит*, изредка *голландит*, *вудраффит*, *рансьеит*, *халькофанит*. Описание оксидов Mn приведено по группам минералов — (криптомелан—коронадит—голландит), (тодорокит—вудраффит), рансьеит, (цезаролит—халькофанит), а внутри групп — в порядке частоты встречаемости.

К Р И П Т О М Е Л А Н — К(Mn^{4+},Mn^{3+})$_8$(O,OH)$_{16}$ (сингонии: тетрагональная и моноклинная) [127]. Цвет криптомелана на изученных месторождениях бархатно-черный. Блеск полуметаллический. Твердость 6,0–6,5.

Криптомелан в зоне гипергенеза серебряных месторождений отмечается в виде плотных скрытокристаллических выделений, на поверхности которых обычно образуется кристаллический криптомелан в виде щеток тончайших иголочек. Встречаются рыхлые тонкодисперсные агрегаты поликристаллического криптомелана в смеси с гётитом, гематитом, тодорокитом, рансьеитом, церусситом. Электронно-микроскопические исследования криптомелана подтверждают различную степень его кристаллизации — от рыхлой скрытокристаллической массы, часто ритмично-зонального строения, до яснокристаллической в виде игольчатых кристаллов. Эти микрокристаллы обычно вытянуты вдоль оси *c* (или *b*) и имеют спайность по (110), что обусловлено особенностями его структуры. Очевидно, что самый быстрый рост кристаллов должен осуществляться для индивидуальных октаэдрических лент, края которых характеризуются максимальной валентной недонасыщенностью [127].

В отраженном свете криптомелан из изученных месторождений серовато- и голубовато-белого цвета. Отражение среднее (R=27%), подобное таковому гематита. Двуотражение слабое. Эффекты анизотропии сильные в серых тонах. Нераскристаллизованный криптомелан практически изотропный.

Химический состав криптомелана из зоны окисления месторождения Лунное приведен в табл. 19 (ан. 1). Исследуемый минерал представлен слабораскристаллизованной гидратированной разностью с примесями Ca и Mg, по-видимому, унаследованными при его развитии по родониту $(Mn_{0,78}Ca_{0,13}Fe_{0,06}Mg_{0,02})_{0,99}Si_{1,01}O_3$ — одному из основных жильных минералов в первичных рудах на месторождении. По результатам исследований автора и данным В.В. Крыловой (см. табл. 19, ан. 2) [66], тонкозернистый криптомелан из Дукатского месторождения содержит примесь Zn в количестве от 2 до 7%, что следует из полученных энергодисперсионных спектров (10 проб). Кристаллический игольчатый криптомелан характеризуется относительной чистотой состава.

Таблица 19

Химический состав гипергенного криптомелана, %

Анализ	MnO_2	MnO	CaO	BaO	Na_2O	ZnO	FeO	K_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O	∑	Месторождение
1	79,34	5,75	2,10	—	—	—	0,45	4,10	—	—	5,78	99,17*	Лунное
2	85,67	3,30	0,03	—	0,39	2,35	0,12	5,24	0,36	—	—	97,62**	Дукатское
3	80,40	7,77	0,37	—	0,23	—	—	2,29	3,12	0,31	3,57	98,26***	Тамба
4	83,40	3,90	—	0,54	0,28	—	—	5,10	—	—	5,52	98,74	Донгри-Бузур
5	82,50	6,80	—	1,05	—	—	—	2,50	—	—	4,66	97,51	”
6	76,20	3,10	—	0,59	0,18	—	—	4,24	—	1,18	2,77	88,26	Бирюкское
7	79,94	6,09	—	2,76	0,74	—	—	5,95	0,98	—	0,36	96,82	Ситапар
8	89,75	—	0,65	—	0,43	1,92	0,23	4,13	—	—	—	100,00****	Хагендорф

Включает *1,65% MgO, ** 0,06% CuO и 0,10% SiO_2, ***0,20% NiO, ****2,89% P_2O_5.

Кристаллохимические формулы: 1. $(K_{0,70}Ca_{0,29})_{0,99}(Mn^{2+}_{0,61}Mn^{4+}_{7,04}Mg_{0,31}Fe_{0,05})_{8,01}(O_{15,38}OH_{0,62})_{16,00}2{,}5H_2O$.

2. $(K_{0,84}Na_{0,10})_{0,94}(Mn^{2+}_{0,35}Mn^{4+}_{7,41}Al_{0,04}Fe_{0,01}Zn_{0,22}Cu_{0,01}Si_{0,01})_{8,05}(O_{15,92}OH_{0,08})_{16,00}$.

3. $(K_{0,38}Na_{0,05}Ca_{0,05})_{0,48}(Mn^{2+}_{0,85}Mn^{4+}_{7,15}Al_{0,47}Fe_{0,03}Ni_{0,02})_{8,52}(O_{16,00}OH_{0,24})_{16,24}H_2O$.

4. $(K_{0,86}Na_{0,07}Ba_{0,03})_{0,96}(Mn^{2+}_{0,43}Mn^{4+}_{7,61})_{8,04}(O_{16,00}OH_{0,14})_{16,14}2H_2O$.

5. $(K_{0,43}Ba_{0,06})_{0,49}(Mn^{2+}_{0,78}Mn^{4+}_{7,73})_{8,51}(O_{16,00}OH_{0,50})_{16,50}2H_2O$.

6. $(K_{0,79}Na_{0,05}Ba_{0,03})_{0,87}(Mn^{2+}_{0,38}Mn^{4+}_{7,62}Fe_{0,13})_{8,13}(O_{16,00}OH_{0,26})_{16,26}H_2O$.

7. $(K_{0,95}Na_{0,18}Ba_{0,14})_{1,27}(Mn^{2+}_{0,65}Mn^{4+}_{6,91}Mg_{0,03}Al_{0,14})_{7,73}(O_{14,82}OH_{1,18})_{16,00}$.

8. $(K_{0,676}P_{0,314}Zn_{0,182}Na_{0,108}Ca_{0,089})_{1,369}(Mn_{7,970}Fe_{0,025})_{7,995}(OOH)_{16,00}$.

В качестве дополнительной информации приведены данные о химическом составе криптомелана из марганцевых месторождений Индии — Тамба (см. табл. 19, ан. 3) [221] и Донгри-Бузур (ан. 4, 5), а также из Бирюкского месторождения в Казахстане (ан. 6) [142]. Анализы указывают на дополнительное количество воды. По-видимому, это следствие тонкодисперсного агрегатного состояния минерала в отличие от кристаллического криптомелана, например из месторождения Ситапар в Индии, который принят за эталонный (ан. 7) [212]. В катионной части кроме K обычно содержатся Na и Ba. Эти примеси отмечены в большинстве анализов, имеющихся в справочной литературе по марганцевым минералам [96]. Из литературных источников известны разновидности минерала, в которых встречаются не совсем типичные примеси. По всей вероятности, криптомелан наследует примеси химических элементов минерала-хозяина и отражает минеральный тип месторождения. Так, в коре выветривания медьсодержащих пород Салобо в Бразилии обнаружен криптомелан с содержанием CuO до 20% [268], а на месторождении Хагендорф минерал обогащен P и Zn (см. табл. 19, ан. 8, формула по источнику) [157]. В зоне гипергенеза горы Кумачи в Японии криптомелан содержит 6,7% K_2O, источником Mn является манганоильменит [222].

В криптомелане из Дукатского месторождения по результатам атомно-абсорбционного анализа (6 проб) установлено содержание Ag до 300 г/т. Электронно-микроскопические исследования выявили редкие точечные микрочастицы самородного серебра, реже акантита, в массе криптомелана.

Ф.В. Чухров, А.И. Горшков, В.А. Дриц [127] показали, что минералы голландитового типа — криптомелан, голландит, коронадит — характеризуются тетрагональными ячейками со следующими параметрами (нм): a=0,96–0,97, c=0,285–0,287. Криптомелан из рассматриваемых месторождений по параметрам идентичен приведенному в [127]. Полученные нами энергодисперсионные спектры рентгеновского характеристического излучения от отдельных микрокристаллов криптомелана четко фиксируют основные пики K и Mn. Кроме того, по электронограммам рассчитаны межплоскостные расстояния (нм):

d...	0,490	0,310	0,240	0,220	0,165
I...	70	80	100	70	10

Похожие данные приведены для криптомелана из месторождения Ситапар в Индии в ASTM-4-778 по [212].

Расчетная плотность криптомелана из месторождения Лунное равна 4,8 г/см^3; в справочной литературе — 4,3 г/см^3 [18].

На термограмме криптомелана из Дукатского месторождения отмечаются характерные эндотермические пики при 630°C (фиксирует удаление воды из туннелей структуры и разложение минерала), что соответствует эталонной кривой [52]. Кроме того, имеется дополнительный пик при 130°C, обусловленный присутствием молекулярной воды (рис. 7). По данным Э.А. Янчука [142], у криптомелана из месторождений Донгри-Бузур в Индии и Бирюкского в Казахстане, помимо указанных пиков, отмечаются дополнительные эндотермические эффекты при 740–790°C, связанные с присутствием фаз α- и γ-Mn_2O_3.

Полосы поглощения ИК-спектра криптомелана из Дукатского и Лунного месторождений в областях 515–525 и 570–575 см$^{-1}$ соответствуют колебаниям связей Mn—O. Раздвоение максимумов в интервале 515–575 см$^{-1}$ может происходить из-за искажения октаэдров MnO_6, имеющих связи разной длины. Полоса поглощения в интервале 718–720 см$^{-1}$ типична только для криптомелана и отражает связь Me и H_2O.

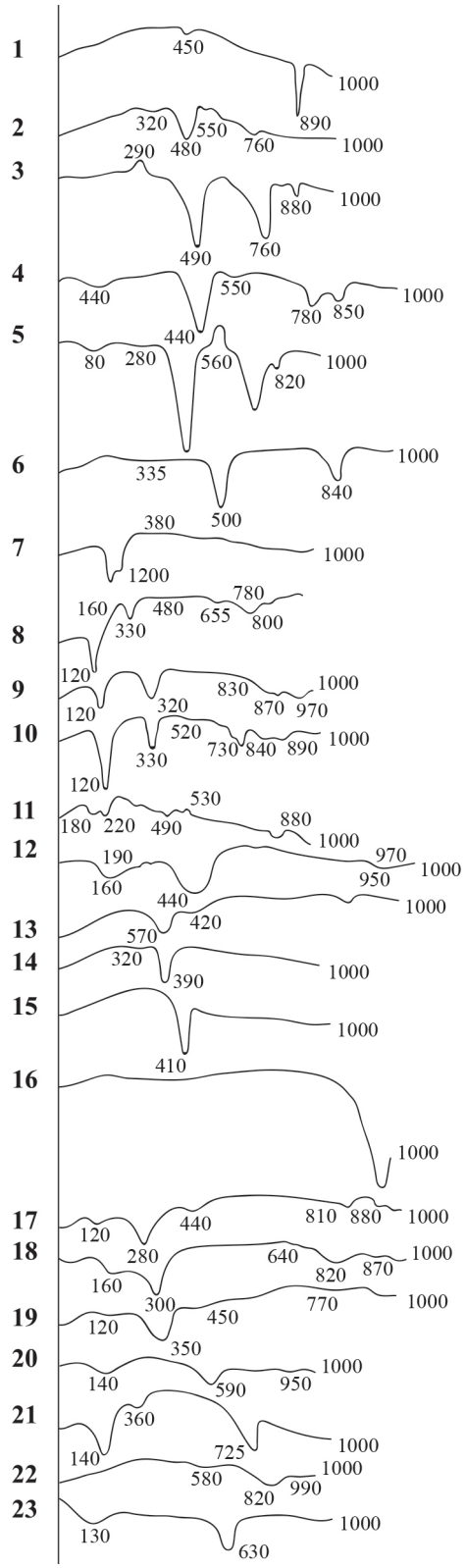


Рис. 7. Термограммы гипергенных минералов Дукатского месторождения:
1 — англезит; *2* — ярозит; *3* — плюмбоярозит; *4* — биверит; *5* — осаризаваит; *6* — антлерит; *7* — гипс; *8* — медистый сидеротил; *9* — ганнингит; *10* — роценит; *11* — халькантит с брошантитом; *12* — смитсонит; *13* — церуссит, *14* — азурит с церусситом; *15* — малахит; *16* — кальцит; *17–19* — гётит; *20* — каолинит; *21* — сепиолит; *22* — коронадит; *23* — криптомелан

Полосы поглощения в областях 1375, 1460 (узкие и сильные), 3420, 3635 $см^{-1}$ (слабые, относительно узкие) фиксируют валентные и деформационные колебания группы ОН и молекул воды. Похожие характеристические частоты имеются у криптомелана из месторождений Донгри-Бузур в Индии и Бирюкского в Казахстане [142], а также у минерала из Уразовского месторождения в Башкирии [30].

Криптомелан — один из самых широко распространенных гипергенных марганцевых минералов. Наибольшая концентрация криптомелана на Дукатском и Лунном месторождениях приурочена к интенсивно окисленным участкам сочленения рудных залежей хлорит-адуляр-кварцевого и родонит-родохрозит-кварцевого состава. На Асгатском и Гольцовом месторождениях его находки отмечены преимущественно в верхних, реже средних, частях зоны гипергенеза, в местах распространения манганосидерита. Причем на последнем он образует иногда значительные скопления.

По мнению С. Роя [96], криптомелан кристаллизуется в присутствии высоких концентраций калия в просачивающихся водах по схеме: родохрозит → нсутит→ пиролюзит → криптомелан. В поверхностных условиях минерал относительно устойчив, но может замещаться тонкочешуйчатым агрегатом вернадита, о чем свидетельствуют наши электронно-микроскопические исследования.

К О Р О Н А Д И Т — $Pb^{2+}(Mn^{4+})_8(O,OH)_{16}$ (тетрагональная сингония). Цвет коронадита на серебряных месторождениях черный со стальным оттенком. Черта буровато-черная. Блеск полуметаллический. Твердость 4,5–5. Растворяется в концентрированной HCl.

На серебряных объектах коронадит образует хаотично расположенные тонкие прожилки толщиной 2–7 мм, заполняющие трещины в сростках родонит-родохрозитового состава, колломорфные ритмично-зональные выделения в ассоциации с более поздним гётитом в пустотах среди кварца и слюдисто-глинистых минералов или тонкие каймы вокруг сростков гётита. С помощью микродифракционных картин установлено, что минерал в основном плохо раскристаллизован, но иногда встречаются разновидности с более упорядоченной структурой.

В отраженном свете цвет коронадита на серебряных месторождениях белый с желтовато-коричневым оттенком. Отражение относительно высокое: выше, чем у других марганцевых минералов, но ниже, чем у галенита (R=28–32%). Отчетливо анизотропен с эффектами в сероватых и коричневатых тонах. Двуотражение заметное.

Химический состав коронадита из Арылахского месторождения приведен в табл. 20. Рентгеноспектральный микроанализ показал, что содержание Pb слишком велико для того, чтобы все атомы этого элемента могли разместиться в каналах структуры коронадита. Поэтому следует согласиться с выводом Ф.В. Чухрова [127] о вхождении в состав минерала Pb в двух валентных состояниях — Pb^{4+} и Pb^{2+}, связанных с их различным структурным положением. Катионы Pb^{4+}, имеющие меньший ионный радиус, вместе с Mn^{4+} заселяют октаэдры сдвоенных цепочек каркаса структуры, более крупные катионы Pb^{2+} находятся в туннелях. При этом (OH)-группы помещены в туннели структуры, так как все октаэдрические катионы Mn находятся только в четырехвалентном состоянии в отличие от минералов данной группы голландита и криптомелана. В результате формула коронадита приобретает следующий вид: $Pb^{2+}(Mn^{4+},Pb^{4+})_8(O,OH)_{16}$. В то же время Ф.В. Чухров говорит о необходимости проведения дополнительных исследований для более надежного обоснования возможности вхождения (OH)-групп в туннели минералов голландитового типа. С учетом этого формулы коронадита Арылахского месторождения вполне соответствуют предложенным Ф.В. Чухровым.

Таблица 20

Химический состав коронадита, %

Анализ	PbO	PbO_2	MnO_2	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CuO	MgO	SiO_2	CaO	Σ	Месторождение
1	23,23	8,22	64,03	0,21	—	2,10	1,15	—	—	—	98,94	Арылахское
2	24,62	4,49	66,86	1,13	—	2,22	0,86	—	—	—	100,18	“
3	16,66	—	60,88	—	9,02	3,84	0,53	—	—	—	99,07*	“
4	23,84	5,11	66,42	—	3,06	—	—	0,48	0,49	0,84	100,24	Мандал-Обо

* Включает 1,62% K_2O и 6,52% H_2O.

Кристаллохимические формулы:

1. $Pb^{2+}_{1,00}(Mn^{4+}_{7,10}Pb^{4+}_{0,33}Al_{0,40}Fe^{2+}_{0,03}Cu_{0,14})_{8,00}(O_{16,00}OH_{0,63})_{16,63}$.
2. $Pb^{2+}_{1,00}(Mn^{4+}_{7,22}Pb^{4+}_{0,17}Al_{0,38}Fe^{2+}_{0,13}Cu_{0,10})_{8,00}(O_{16,00}OH_{0,58})_{16,58}$.
3. $(Pb_{0,67}K_{0,31})_{0,98}(Mn^{4+}_{6,28}Al_{0,67}Fe^{2+}_{1,01}Cu_{0,06})_{8,02}(O_{15,93}OH_{0,07})_{16,00}3H_2O$.
4. $Pb^{2+}_{1,00}(Mn^{4+}_{7,12}Pb^{4+}_{0,20}Fe^{3+}_{0,35}Mg_{0,11}Si_{0,08}Ca_{0,14})_{8,00}(O_{16,00}OH_{0,57})_{16,57}$.

Микроскопическое изучение коронадита, находящегося в срастании с цезаролитом в пустотах среди кварца (Арылахское месторождение, глубина 80 м), выявило зональность его строения. Она обусловлена содержанием Pb, доля которого в центральной части выделения чуть больше (см. табл. 20, ан.1), чем в краях (ан. 2), а содержания Fe и Mn подчиняются обратной зависимости. Необходимо обратить внимание на факт несколько повышенного содержания Cu в этом образце и во многих других гипергенных минералах именно на глубинном горизонте зоны гипергенеза Арылахского месторождения и отсутствие Cu в них у поверхности, что свидетельствует о высокой миграционной способности Cu в зоне окисления. Коронадит, развивающийся в виде каймы вокруг гётита в агрегате слюдисто-глинистых минералов (с глубины 10 м), содержит существенную примесь K, и замещение $Pb^{2+} \leftrightarrow K^{+}$достигает 32% составляющей криптомелана (ан. 3). В этом случае минерал относится к промежуточному члену ряда коронадит—криптомелан. Кроме того, в его составе присутствует значительная примесь Fe, меньше Al, несомненно унаследованных от свежеосажденного алюмосодержащего гётита. Наличие воды в коронадите возможно объясняется сорбцией вследствие его тонкодисперсного состояния. Для сравнения приведен анализ гипогенного коронадита из дайки карбонатитов своеобразной глобулярной текстуры в районе Мандал-Обо на юге Монголии (см. табл. 20, ан. 4); его формула — $Pb_{1,16}(Mn_{7,04}Fe_{0,50}Ca_{0,18}Mg_{0,12})_{7,84}O_{16}$ — приведена по первоисточнику по усредненному анализу из трех точек [43]. Автором данной работы предложен свой вариант пересчета на формулу по Ф.В. Чухрову [127] (см. табл. 20).

Для коронадита из Дукатского месторождения по полученным энергодисперсионным спектрам также характерны примеси Al и Fe, причем для колломорфных разновидностей содержание их значительно больше, чем для кристаллических. По результатам полуколичественного спектрального анализа в нем отмечены примеси (%) Fe (>1), Cu, Zn, Ba, Cd, Co, Ti (0,06), Ag, Be, Mo, Ni, Sc, Sr, Y, Yb (0,00n). Атомно-абсорбционный анализ показал содержания Au от 0,1 до 0,30 г/т и Ag от 50 до 150 г/т (по 4 пробам). В коронадите из Арылахского месторождения также фиксируется примесь Ag в количестве до 200 г/т (по результатам лазерного спектрального микроанализа).

Для коронадита из Дукатского и Арылахского месторождений по микродифракционным картинам рассчитаны межплоскостные расстояния:

d...	0,347	0,310	0,240	0,220
I....	60	100	40	30

и параметры ячейки (нм): *a*=0,990, *c*=0,286, что согласуется с ранее известными данными [43; 127].

Расчетная плотность коронадита из Арылахского месторождения, равная 5,50 (см. табл. 20, ан. 2) и 5,65 г/см^3 (ан. 1), оказалась выше (из-за большего содержания Pb) указанной в справочной литературе — 5,44 г/см^3[18].

Кривая нагревания коронадита (см. рис. 7) из Дукатского месторождения имеет эндотермические пики: при 140°С (соответствует удалению воды), 580; 820–850 и 930°С (∑п.в.=8% — полное разложение коронадита, образование промежуточных продуктов и переход в гаусманит). Аналогичные эндопики (815, 870, 910, 970°С) отмечаются у коронадита из зоны окисления свинцово-цинкового месторождения Кургашинкан в Узбекистане [34]. Минерал из марганцевого месторождения Имини в Марокко характеризуется эндотермическими эффектами при 740 и 1000°С; между 500–700°С он теряет 1,7% всей массы, при 900°С — 4,3%, при 1000°С — 8,4% [75].

Коронадит — редкий гипергенный минерал. Результаты экспериментов по синтезу минералов марганца показывают, что в нормальных условиях может быть получен только криптомелан, в то время как коронадит (и голландит) кристаллизуется в условиях гидротермального процесса [233]. Однако известны выделения коронадита в значительных количествах в зоне окисления месторождения Кургашинкан [34]. Минерал отмечается и в зонах окисления полиметаллических месторождений Майское и Ушкатын в Казахстане, Коронадо в Аризоне, Донгри-Бузур в Индии [59].

В зоне гипергенеза серебряных месторождений коронадит в основном встречается среди продуктов выветривания первичных родонит-родохрозит-кварцевых руд, реже хлорит-адуляр-кварцевых. Минерал фиксируется практически по всему профилю зоны гипергенеза, но преимущественно концентрируется в наиболее окисленных участках. Коронадит постоянно ассоциирует с криптомеланом, тодорокитом, гётитом, опалом, реже с малахитом, азуритом, церусситом и слюдисто-глинистыми минералами. Источником его образования служат продукты окисления галенита и марганецсодержащие карбонаты и силикаты. В схеме последовательности гипергенной минерализации коронадит отлагается при увеличении щелочности по предлагаемой схеме: галенит → англезит → церуссит + ион Mn → коронадит. На месторождениях Ушкатын и Кургашинкан коронадит развивается за счет браунита, кентролита, манганита. Однако сам коронадит — соединение неустойчивое и в поверхностных условиях карбонатной среды высвобождающийся свинец служит основным элементом для кристаллизации цезаролита. Конечный продукт изменения марганцевых минералов — вернадит, что наблюдается и в зоне окисления изученных серебряных месторождений.

Г О Л Л А Н Д И Т — $Ba(Mn^{4+},Mn^{3+})_8(O,OH)_{16}$ (сингония: тетрагональная и моноклинная) [127]. Цвет серебристо-серый, серый до черного. Блеск полуметаллический. Твердость 6. Плотность 4,95 г/см^3 [18].

Голландит в зоне гипергенеза Асгатского месторождения находится в тонких рыхлых смесях с гётитом и гематитом; при исследовании электронно-микроскопическими методами установлено, что он является тонкодисперсным и едва окристаллизованным. Однако на полиметаллических месторождениях Кургашинкан в Узбекистане и Кызыл-Эспе в Казахстане известны и его кристаллические разновидности в виде короткопризматических и волокнистых кристаллов [151].

Голландит из Асгатского месторождения по понятным причинам в аншлифах практически не встречается. В ходе наших изучений минерал был отмечен только однажды, имел серый цвет с желтоватым оттенком, сильную анизотропию, но без заметных цветных эффектов, умеренное отражение (почти как у магнетита) и отчетливое двуотражение.

Химический состав голландита серебряных месторождений не исследован. Для информации о составе приведен анализ минерала из марганцевых месторождений группы Саусар в Индии (табл. 21, формулы приведены по [198]). Расчет результатов анализов свидетельствует об изоморфном замещении $Ba^{2+} \leftrightarrow K^{+}$, которое составляет от 1,40 до 32,5% криптомелановой компоненты.

Таблица 21

Химический состав голландита, %

Анализ	MnO_2	CaO	Na_2O	K_2O	BaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	∑
1	72,51	0,08	0,13	0,09	18,90	1,04	7,06	0,12	0,30	100,23
2	75,43	0,09	0,34	1,99	11,52	0,78	7,52	0,08	0,46	98,21

Кристаллохимические формулы:

1. $(Ba_{1,001}Ca_{0,011}Na_{0,034}K_{0,015})_{1,061}(Mn^{4+}{}_{6,772}Fe^{3+}{}_{0,718}Al_{0,166}Ti_{0,031}Si_{0,016})_{7,703}O_{16}$.
2. $(Ba_{0,596}Ca_{0,013}Na_{0,088}K_{0,335})_{1,032}(Mn^{4+}{}_{6,881}Fe^{3+}{}_{0,747}Al_{0,122}Ti_{0,046}Si_{0,011})_{7,807}O_{16}$.

Микродифракционные картины показали, что для голландита из Асгатского месторождения параметры тетрагональной элементарной ячейки равны (нм): a=0,965; c=0,287. Они аналогичны приведенным в монографии [127]. Кроме того, для этого минерала были рассчитаны межплоскостные расстояния (нм):

d...	0,70	0,49	0,31	0,24	0,22	0,165
I....	10	20	100	80	70	10

Получены также энергодисперсионные спектры отдельных микрокристаллов, на которых четко отмечаются пики Mn и Ba. Результаты термического анализа приведены в работе [223].

Голландит — редкий гипергенный минерал. В осадочных месторождениях он встречается достаточно часто. Например, на месторождении Фунакозава (Япония) наряду с другими марганцевыми минералами он является основным промышленным минералом [224]. В зоне гипергенеза Асгатского месторождения выявлено несколько находок голландита в ассоциации с криптомеланом, тодорокитом и гётитом. Источником его образования служат манганосидерит, содержащий до 8% MnO, и тонкопрожилковый барит, изредка встречающийся в данном сидерите. Поэтому голландит обычно находится в агрегатах с оксидами железа и развивается в основном по карбонатам.

Т О Д О Р О К И Т — $(Ca,K, Na,Mn^{2+})_2Mn_5^{+4}O_{12}3H_2O$ (сингонии: ромбическая и моноклинная) [127]. Цвет серо-стальной в зоне окисления серебряных месторождений. Блеск металлический. Напоминает «фольгу» самородного серебра, но отличается более темным тоном. На марганцевом карьере Яныш-Такиль (Керченский полуостров) — золотисто-бронзовый, на руднике Аадилабад (Индия) — белый [244], а по справочным сведениям [100] — коричневый или черный. Твердость около 3. Растворяется в HCl.

Тодорокит в зоне окисления месторождения Лунное образует розетковидные сростки пластинчатых кристаллов или сложенные уплощенными кристаллами ромби-

ческого облика сферолитоподобные сростки на поверхности мелкозернистых родонит-родохрозитовых агрегатов (фото 32; 33). На Асгатском месторождении отмечается в виде тонких пленочных скоплений и длинных волосовидных выделений на гребенчатом кварце (фото 34). На Дукатском и Арылахском — представлен хаотично расположенными микропрожилками, колломорфными выделениями среди гипергенных минералов или узкими каймами вокруг гидрогётита. При электронно-микроскопических исследованиях с помощью суспензионных препаратов были выявлены игольчатые микромонокристаллы тодорокита и редкие двойниковые или тройниковые сростки кристаллов (фото 35). Известны подобные кристаллы тодорокита на марганцевом руднике Аадилабад [244].

В отраженном свете тодорокит из месторождения Лунное от светло- до темно-серого цвета с едва заметным коричневатым оттенком. Отражение умеренное (R=20–25%). Двуотражение заметное. Четко анизотропен с эффектами в сероватых тонах.

Для тодорокита в справочной литературе приведены разные кристаллохимические формулы: $(Mn^{2+},Ca,Mg)\ Mn^{3+}{}_4\ O_7H_2O$ [118]; $Ca(Mn^{4+},Mn^{2+})_8O_{16}4H_2O$ [133]; $(Na,Ca,K,Mn^{2+})x\ (Mn^{4+},Mg^{2+})_6O_{12}3H_2O$ [127]; $(Mn^{2+},Ca,Mg,Ba)_2Mn^{5+}{}_4O_{12}3H_2O$ [75]. Последняя формула взята нами за основу при расчете анализа тодорокита из зоны гипергенеза Лунного месторождения и др. Расчет проводился на суммарное количество металла в ячейке, равное 7 при балансе валентностей, равных 24 (исходя из суммарного заряда катионов).

Химический состав тодорокита, образованного по Са-криптомелану из месторождения Лунное, представлен в табл. 22 (ан. 1). В дополнение дана информация о составе минерала из осадочных марганцевых месторождений Тодороки в Японии (ан. 2) [96], Аадилабад в Индии (ан. 3) [244] и Австралии (см. ан. 4) [230]. Наиболее распространенный тодорокит (с параметром a=0,975нм) из экваториальной части Мирового океана, исследованный китайскими учеными, имеет широкие вариации вхождения Mn^{2+} и Mn^{4+} в состав минерала; при этом отсутствует вода (ан. 5, 6) [280].

Для тонкодисперсного тодорокита из Дукатского месторождения характерны примеси Al и Zn, а из Асгатского — Cu, на что указывают пики на энергодисперсионных спектрах.

Известны четыре структурные разновидности тодорокита с одинаковыми параметрами b и c, но разным параметром a: 0,975; 1,46; 1,95 и 2,44 нм [127]. Наиболее широко распространен в природе тодорокит со следующими параметрами (нм): a=0,975; b=0,284; c=0,959. При изучении нами тодорокита из месторождений Дукатского рудного района установлено, что он характеризуется предельно неупорядоченной структурой и лишь намечается тенденция к упорядочению. Вместе с тем анализ дифракционных картин позволил определить параметры ромбической элементарной ячейки, равные (нм): a=0,975; b=0,284; c=0,959. На Асгатском месторождении обнаружен редко встречающийся тодорокит с более высокой периодичностью структуры с параметром ячейки a=1,95 нм при тех же b=0,284 нм и c=0,959 нм. Рассчитанные межплоскостные расстояния тодорокита из Дукатского района — стандартные (нм):

d...	0,96	0,48	0,32	0,24	0,239	0,222
I....	100	80	20	20	40	20

У тодорокита из рудников Тодороки и Урицукуры в Японии выявлен дополнительный дифракционный пик 1,93 нм, указывающий на существование больших межплоскостных расстояний по оси c его кристаллической структуры [197].

Таблица 22

Химический состав тодорокита, %

Анализ	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	NiO	CaO	CuO	MnO	MnO_2	Na_2O	BaO	MgO	H_2O	∑	Местонахождение, месторождение
1	—	—	—	—	—	3,40	—	17,50	69,22	—	—	0,30	8,87	99,60*	Лунное
2	0,20	0,28	—	0,54	—	3,28	—	12,37	65,59	0,21	2,05	1,01	9,72	95,25	Тодороки
3	2,00	1,57	—	0,65	—	2,00	0,31	10,93	71,29	1,70	—	0,33	9,65	100,43	Аадилабад
4	—	—	—	1,00	—	1,80	0,40	15,62	65,25	0,40	1,60	0,20	10,82	97,09	Австралия
5	—	0,50	1,56	0,80	1,92	1,96	—	8,32	78,43	2,32	—	2,21	1,62	99,64	Осадки из Тихого океана
6	—	1,16	1,97	1,40	0,25	6,97	—	—	74,39	5,98	0,82	5,41	—	98,35	

* Включает 0,31% FeO.

Кристаллохимические формулы: 1. $(Ca_{0,38}Fe_{0,03}Mg_{0,05}\,Mn^{4+}{}_{1,54})_{2,00}Mn^{4+}{}_{5,00}\,O_{12}3H_2O$.

2. $(Ca_{0,39}K_{0,08}Na_{0,04}Ba_{0,09}Fe_{0,02}Mg_{0,16}Al_{0,04}\,Mn^{2+}{}_{1,16})_{1,98}\,Mn^{4+}{}_{5,02}O_{12}3H_2O$.

3. $(Ca_{0,21}K_{0,08}Na_{0,33}Fe_{0,15}Mg_{0,05}Al_{0,18}Cu_{0,02}\,Mn^{2+}{}_{0,97})_{1,99}\,Mn^{4+}{}_{5,00}O_{12}3H_2O$. 4. $(Ca_{0,21}K_{0,14}Na_{0,09}Mg_{0,03}Ba_{0,07}Cu_{0,03}\,Mn^{2+}{}_{1,43})_{2,00}\,Mn^{4+}{}_{5,00}O_{12}4H_2O$.

5. $(Ca_{0,20}K_{0,09}Na_{0,42}Mg_{0,30}Al_{0,05}Si_{0,14}Ni_{0,14}\,Mn^{2+}{}_{0,65})_{1,99}\,Mn^{4+}{}_{5,00}O_{12}0{,}5H_2O$. 6. $(Ca_{0,62}K_{0,15}Na_{0,96}Mg_{0,67}Al_{0,11}Si_{0,16}Ni_{0,02}Ba_{0,03})_{2,72}\,Mn^{4+}{}_{4,28}O_{12}$.

Таблица 23

Химический состав вудраффита, %

Анализ	MnO_2	MnO	FeO	CaO	Fe_2O_3	BaO	MgO	Na_2O	K_2O	SiO_2	Al_2O_3	ZnO	H_2O	∑	Месторождение
1	66,25	13,73	0,65	1,80	—	—	—	—	—	—	—	5,75	10,97	99,15	Лунное
2	64,92	14,62	0,50	1,20	—	—	—	—	—	—	—	5,20	12,09	98,53	“
3	68,29	8,46	—	—	0,89	0,62	0,48	0,04	0,08	1,28	0,96	9,42	9,31	98,83	Сандур
4	64,27	7,88	—	—	0,26	0,12	0,62	0,06	0,55	0,86	0,14	13,89	10,49	99,14	Стерлинг-Хилл

Кристаллохимические формулы: 1. $(Mn^{2+}{}_{1,27}Zn_{0,46}Ca_{0,21}Fe_{0,06})_{2,00}\,Mn^{4+}{}_{5,00}O_{12}4H_2O$.

2. $(Mn^{2+}{}_{1,38}Zn_{0,42}Ca_{0,14}Fe_{0,05})_{1,99}\,Mn^{4+}{}_{5,00}O_{12}4{,}5H_2O$. 3. $(Mn^{2+}{}_{0,77}Zn_{0,74}Fe_{0,07}Mg_{0,07}Ba_{0,03}K_{0,01}Al_{0,12}Na_{0,01}Si_{0,14})_{1,96}\,Mn^{4+}{}_{5,04}O_{12}3H_2O$.

4. $(Mn^{2+}{}_{0,73}Zn_{1,11}Fe_{0,02}Mg_{0,10}Ba_{0,01}K_{0,08}Al_{0,02}Na_{0,01}Si_{0,09})_{2,17}Mn^{4+}{}_{4,83}O_{12}4H_2O$.

Расчетная плотность тодорокита из месторождения Лунное равна 3,9 г/см^3; в справочной литературе — 3,67 г/см^3 [45] или 3,3–3,8 г/см^3 [75]. Сведения по термическому анализу и ИК-спектроскопии тодорокита имеются в работах [189; 237].

Тодорокит — типичный минерал марганцевых осадочных месторождений. В зоне гипергенеза он встречается относительно редко и тем не менее обнаружен практически во всех окисленных серебряных рудах Дукатского района и Асгатского месторождения, где не образует заметных скоплений.

Тодорокит преимущественно развивается на поверхности в сильно выветрелых участках родонит-родохрозитовых руд, где источником марганца являются первичные марганцевые минералы, и ассоциирует в основном с другими марганцевыми минералами (криптомелан, бернессит, коронадит, вудраффит, рансьеит) и гётитом, малахитом, азуритом, сепиолитом. На Арылахском месторождении отмечаются единичные находки тодорокита во вмещающих Mn-содержащих песчаниках и алевролитах. На Асгатском месторождении, где тодорокит встречается достаточно часто, источником марганца служат манганосидерит и породы осадочного комплекса.

По мнению Л.К Яхонтовой [151], тодорокит — продукт глубоко зашедших процессов окисления руд и вмещающих пород. Образуется он на конечных стадиях формирования зоны окисления в щелочной среде.

В У Д Р А Ф Ф И Т — $(Zn,Mn^{+2})_2Mn_5^{+4}O_{12}4H_2O$ (моноклинная сингония). Цвет минерала на серебряных месторождениях черный. Твердость 4,5. Плотность 3,71 [64].

Вудраффит в зоне окисления Дукатского и Лунного месторождений наблюдается в виде тонких пленок, часто похожих на сажистые массы, а также хаотично расположенных прожилков, заполняющих многочисленные трещины в тонкозернистых выделениях родонит-родохрозитового состава. Известны гроздевидные, плотные и почковидные агрегаты [95]. С помощью микроскопа установлены тонкие прожилки мощностью до 0,03 мм, состоящие из тонкопластинчатых кристаллов.

В отраженном свете вудраффит из рассматриваемых месторождений серый, отражение ниже, чем у акантита, но выше, чем у сфалерита. Отражение среднее (R=20–25%). Эффекты анизотропии в серо-белых и синевато-серых тонах. Двуотражение отчетливое.

В химическом составе вудраффита из месторождения Лунное (табл. 23, ан. 1, 2) при сопоставлении с составом минерала из марганцевого месторождения Сандур в Индии (ан. 3) [220] отмечается значительная примесь Ca, что объясняется развитием вудраффита по родохрозиту. Минерал из марганцевого месторождения Стерлинг-Хилл (США) характеризуется повышенным содержанием Zn (ан. 4) [182]. Межплоскостные расстояния, параметры элементарной ячейки и термическая кривая вудраффита приведены в работе [220], ИК-спекроскопия — [237].

Вудраффит — редкий марганцевый минерал. Впервые в Дукатском районе гипергенный вудраффит обнаружен в зоне гипергенеза месторождения Лунное, где отмечены единичные находки в сильноокисленных участках родонит-родохрозитовых руд. Минерал ассоциирует с гётитом, тодорокитом, криптомеланом, рансьеитом, вернадитом, гипсом. Вудраффит из марганцевого месторождения Стерлинг-Хилл в Нью-Джерси — продукт выветривания франклинита и гемиморфита [182]. Обычно вудраффит образуется на конечных стадиях формирования зоны окисления в щелочной среде при глубоком гипергенном преобразовании первичных руд.

Р А Н С Ь Е И Т — $(Ca,Mn^{2+})Mn_4^{4+}O_9 3H_2O$ (гексагональная сингония). Цвет рансьеита черный, фиолетовый, в тонкодисперсном состоянии коричневый. Блеск сильный металлический. Твердость 2–3. Плотность 3,3–4,4 г/см^3. Чрезвычайно хрупок. [18].

В зоне окисления месторождения Лунное рансьеит представлен плотными мелкозернистыми агрегатами, развивающимися по манганокальциту. Известны псевдоморфозы по кальцитовым створкам раковин из зоны окисления оолитовых марганцево-железных руд месторождения Яныш-Такиль в Керченском районе [127]. При исследовании на электронном микроскопе установлено, что индивиды рансьеита имеют форму вытянутых пластинок размером до 4 мкм [93].

В отраженном свете рансьеит из месторождения Лунное серого цвета, слабоанизотропен. Отражение умеренное ($R \approx 30\%$).

Химический состав рансьеита представлен в табл. 24. Рансьеит из зоны окисления месторождения Лунное, являющийся продуктом замещения манганокальцита, полностью отвечает теоретическому составу (см. табл. 24, ан. 1). Для минерала из месторождения Яныш-Такиль характерно высокое содержание Mg, обусловленное примесью этого элемента в кальците, и наличие примесей щелочных элементов (ан. 2, 3, рассчитаны нами по формуле [133]; приведен второй вариант расчета формул по [127]). Рансьеит из зоны гипергенеза марганцевых месторождений Ориенте на Кубе (ан. 4) [96] и Белогорского в Приморье, кроме K содержит еще и примесь Na (ан. 5, формула по [93]). Полученный ан. 1, а также ан. 4 рассчитаны нами также по формуле [133].

Результаты рентгеноструктурного и термического анализов рансьеита приведены в работах [12; 126], а ИК-спектроскопия — [93; 237].

Рансьеит первоначально был встречен в пустотах среди оксидов железа на марганцевом месторождении Рансье во Франции. На месторождении Лунное минерал обнаружен на глубине 60 м от поверхности в локальном участке сильноокисленных родонит-родохрозитовых руд в ассоциации с вернадитом, бузеритом, криптомеланом, бернесситом, гётитом. Аналогичная минеральная ассоциация отмечается в зоне окисления оолитовых марганцево-железных руд месторождения Яныш-Такиль и в зоне гипергенеза месторождения Белогорское.

Образование рансьеита в зоне гипергенеза серебряных месторождений происходит в растворах, богатых кальцием, и в среде, близкой к щелочной, на поздней стадии гипергенного процесса.

Ц Е З А Р О Л И Т — $PbMn^{4+}_3O_7H_2O$ (сингония не установлена). Цвет минерала на рассматриваемых месторождениях серо-стальной. Блеск тусклый до полуметаллического. Твердость 4,5. Плотность 5,29 г/см^3. Растворим в HCl [45].

В зоне окисления серебряных месторождений цезаролит образует рыхлые массы в агрегате гипергенных минералов, сходных с наблюдаемыми на месторождении Сидиамор-бен-Салем (Тунис), где характеризуемый минерал был впервые обнаружен. Там он формирует в жеодах галенита сосцевидные корки и ячеистые массы, напоминающие кокс [45]. Цезаролит из Дукатского месторождения под микроскопом имеет вид колломорфно-зональных стяжений величиной 0,08–0,3 мм, внутренние зоны которых сложены малахитом. На Арылахском месторождении цезаролит развивается среди гётита в виде неоднородных колломорфно-зональных агрегатов с сильно кавернозной поверхностью.

В отраженном свете цезаролит из изученных месторождений серый с желтовато-коричневым оттенком и похож на коронадит. Отражение умеренное (R=22–27%). Слабоанизотропный, двуотражение заметное.

По имеющимся анализам химического состава цезаролит из Дукатского месторождения характеризуется значительной примесью меди (табл. 25, ан. 1, 2), несомненно унаследованной от малахита, на контакте с которым он находится. На Арылахском месторождении цезаролит по составу неоднородный: обогащен Pb и Mn в центральной

Таблица 24

Химический состав рансьеита, %

Анализ	CaO	MnO	MnO_2	K_2O	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	H_2O	∑	Месторождение
1	5,22	8,39	74,48	—	—	—	—	—	11,41	99,50	Лунное
2	5,03	3,18	78,94	0,51	3,28	0,15	—	—	8,91	100,00	Яныш-Такиль
3	5,95	1,89	71,76	0,40	2,52	0,23	1,50	—	15,77	100,02	“
4	8,10	3,31	75,04	0,26	0,16	0,12	0,62	0,12	12,62	100,47*	Ориенте
5	9,19	2,71	78,02	0,32	—	—	—	0,07	9,62	99,93	Белогорское

* Включает 0,12% Al_2O_3.

Кристаллохимические формулы : 1. $(Mn^{2+}_{0,56}Ca_{0,44})_{1,00}\,Mn^{4+}_{4,00}O_9 3H_2O$.

2. $(Mn^{2+}_{0,20}Ca_{0,40}Mg_{0,36}K_{0,03}Fe_{0,01})_{1,00}\,Mn^{4+}_{4,00}O_9 2H_2O$. 3. $(Mn^{2+}_{0,04}Ca_{0,51}Mg_{0,30}K_{0,03}Fe_{0,01}Si_{0,12})_{1,01}\,Mn^{4+}_{3,99}O_9 3,5H_2O$.

4. $(Mn^{2+}_{0,21}Ca_{0,67}Mg_{0,02}K_{0,03}Na_{0,02}Si_{0,04}Al_{0,01})_{1,00}Mn^{4+}_{3,99}O_9 3H_2O$. 5. $(Mn^{2+}_{0,17}Ca_{0,73}K_{0,03}Na_{0,01})_{0,94}\,Mn^{4+}_{4,05}O_{8,93} 2,4H_2O$.

Кристаллохимические формулы по [127]: 2. $Mn^{2+}_{0,70}Ca_{0,64}Mg_{0,58}\,Fe^{3+}_{0,01}\,K_{0,08}\,Mn^{4+}_{6,00}\,O_{13,97} 6H_2OnH_2O$.

3. $Mn^{2+}_{0,70}Ca_{0,83}Mg_{0,49}\,Fe^{3+}_{0,02}\,K_{0,06}\,Mn^{4+}_{6,00}O_{13,98} 6H_2OnH_2O$.

Таблица 25

Химический состав цезаролита, %

Анализ	MnO_2	Fe_2O_3	FeO	CuO	Na_2O	Al_2O_3	PbO	H_2O	∑	Месторождение
1	50,88	—	0,58	8,20	—	—	34,70	3,90	98,26	Дукатское
2	51,98	—	0,33	7,28	—	—	35,74	3,87	99,20	“
3	53,62	—	0,53	1,27	—	1,80	36,56	3,78	97,56	Арылахское
4	43,22	14,35	—	1,26	—	1,63	30,57	7,69	98,72	“
5	60,80	—	—	—	—	—	28,66	1,11	97,69*	Pb-Zn м-ние в Аризоне
6	52,27	—	0,63	—	0,18	1,49	39,09	3,30	98,07**	Сиди-амор-бен-Салем

Включает * 7,12% MnO, ** 0,36% других металлов и 0,75% нерастворимого остатка [45].

Кристаллохимические формулы: 1. $Pb_{0,73}(Mn^{4+}_{2,75}\,Cu^{2+}_{0,48}Fe^{2+}_{0,04})_{3,27}O_7H_2O$.

2. $Pb_{0,75}(Mn^{4+}_{2,80}Cu^{2+}_{0,43}Fe^{2+}_{0,02})_{3,25}O_7H_2O$. 3. $Pb_{0,78}(Mn^{4+}_{2,94}Cu^{2+}_{0,08}Fe^{2+}_{0,03}Al_{0,17})_{3,22}O_7H_2O$.

4.$Pb_{0,64}(Mn^{4+}_{2,31}Cu^{2+}_{0,07}\,Fe^{3+}_{0,83}Al_{0,15})_{3,36}O_7 2H_2O$. 5. $Pb_{0,56}(Mn^{4+}_{3,01}Mn^{4+}_{0,43})_{3,44}O_7H_2O$.

6.$Pb_{0,86}(Mn^{4+}_{2,94}\,Fe_{0,04}Al_{0,14}Na_{0,04})_{3,16}O_7H_2O$.

части (ан. 3) и Fe — в краевой (ан. 4). Для дополнительных сведений по химическому составу приведены анализы цезаролита из зоны окисления полиметаллических месторождений в Аризоне (ан. 5) [272] и Сиди-амор-бен-Салем в Тунисе (ан. 6) [45].

Цезаролит — слабоизученный минерал. В справочниках и монографиях либо приведены скудные сведения о нем [45; 75; 140; 159; 272], либо он только упомянут [64; 118; 133], либо вовсе не указан [96; 100]. К сожалению, полученные анализы не очень прояснили химический состав данного минерала. Необходимо продолжить дальнейшие исследования минерала.

Цезаролит — редкий гипергенный минерал. Кроме месторождения Сиди-амор-бен-Салем отмечен в зоне окисления полиметаллических месторождений в Аризоне [272], Мехдиабад в Иране в ассоциации с коронадитом [159] и в рудопроявлениях хр. Каратау в Казахстане в ассоциации с церусситом [140]. В зоне окисления Дукатского и Арылахского месторождений цезаролит встречается на верхних горизонтах (до 20 м от поверхности), ассоциируя с малахитом, коронадитом, гётитом, штольцитом, церусситом, англезитом, кальцитом, кварцем.

Источник образования минерала — первичные родонит-родохрозит-кварцевые руды, содержащие галенит. В зоне окисления серебряных месторождений цезаролит кристаллизуется при pH≥8 по предполагаемой схеме последовательности минералообразования: галенит → англезит → церуссит → коронадит → цезаролит.

Х А Л Ь К О Ф А Н И Т — $ZnMn_3^{4+}O_7 3H_2O$ (тригональная сингония). Цвет минерала черный с синеватым отливом. Блеск металлический. Спайность совершенная. Плотность 4,0 г/см^3. В тонких пластинах гибкий [45].

Халькофанит из Гольцового месторождения представлен тонкими (до 1 мм) прожилками, состоящими из игольчатых или тонкопластинчатых кристаллов, ориентированных поперек прожилков. Наряду с этим известны октаэдрические кристаллы данного минерала [45].

В аншлифах халькофанит из Гольцового месторождения от чисто-белого до матово-серого цвета. Эффекты анизотропии сильные в белых, серовато-белых и темно-серых тонах. Отражение среднее (R=10,5–30%). Двуотражение очень сильное, сходное с таковым молибденита.

Халькофанит из зоны гипергенеза Гольцового месторождения характеризуется отсутствием H_2O (причина не установлена на данном этапе исследования) и повышенным содержанием Al (табл. 26, ан. 1–3). Механизм изоморфного вхождения Al, а также Si в структуру халькофанита, по-видимому, может быть объяснен гибридным характером составляющих ее слоев — смешением четко выделяющихся слоев из оксидов Mn^{4+} с одним или серией «островков» других структур [229].

Для дополнительной информации о составе приведены анализы гипергенного халькофанита из зоны окисления месторождения Санни-Корнер в Австралии [179], которые соответствуют теоретическому составу (см. табл. 26, ан. 4, 5). Халькофанит из осадочного марганцевого месторождения Норсеман (ан. 6) [228] и из осадков соленого оз. Макуори в Австралии (см. табл. 26, ан. 7) [231] характеризуется также примесью Si и Al. При этом для халькофанита из рудника Норсеман типично крайне низкое содержание Zn. Уточненная структура халькофанита и результаты термического анализа приведены в работах [236] и [272] соответственно.

Халькофанит — редкий гипергенный минерал. Он обнаружен А.П. Епифановой на средних горизонтах зоны окисления серебро-полиметаллического Гольцового месторождения. В этой единственной находке минерал ассоциирует с манганитом и гётитом. Источником его образования является манганосидерит. Халькофанит развивается в ще-

лочной среде на заключительных этапах формирования зоны окисления подобно другим оксидам и гидроксидам Mn.

Таблица 26

Химический состав халькофанита, %

Анализ	MnO_2	ZnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	H_2O	∑	Месторождение
1	73,79	20,98	0,89	4,26	—	—	99,92	Гольцовое
2	72,67	20,57	0,78	4,50	—	—	98,52	“
3	69,83	19,65	0,54	4,15	—	5,05	99,22	“
4	69,70	18,70	0,60	—	—	11,00	100,00	Санни-Корнер
5	68,30	18,20	0,20	—	—	13,30	100,00	“
6	70,40	9,60	0,30	0,40	1,20	18,10	100,0	Норсеман
7*	67,50-72,40	12,80-18,30	0,10-0,60	0,10-1,30	0,10-1,60	11,80-14,20	— —	Донные осадки оз. Макуори

* по 10 точкам.

Кристаллохимические формулы: 1. $(Zn_{0,80}Fe_{0,03}Al_{0,16})_{0,99}Mn^{4+}{}_{3,01}O_7$. 2. $(Zn_{0,80}Fe_{0,03}Al_{0,17})_{1,00}Mn^{4+}{}_{3,00}O_7$.
3. $(Zn_{0,81}Fe_{0,02}Al_{0,17})_{1,00}Mn^{4+}{}_{3,00}O_7H_2O$. 4. $(Zn_{0,89}Fe_{0,01})_{0,90}Mn^{4+}{}_{3,10}O_72{,}3H_2O$. 5. $Zn_{0,87}Mn^{4+}{}_{3,13}O_7H_2O$.
6. $(Zn_{0,51}Fe_{0,01}Al_{0,02}Si_{0,08})_{0,62}\ Mn^{4+}{}_{3,38}O_74H_2O$.

Оксиды и гидроксиды железа

Оксиды железа — продукты окисления не только сульфидов, но и сидерита. Они представлены *гематитом*, *гётитом* и *лепидокрокитом*, среди которых самым распространенным является *гётит*. Практически все обнаруженные гипергенные минералы в той или иной степени контактируют с ним и в ряде случаев окрашиваются. Например, тонкие желтые пленки гётита на поверхности самородного серебра придают последнему цвет высокопробного золота, а в случае развития колломорфного гётита по самородному серебру оно выглядит черным. Для гётита наиболее характерна парагенетическая связь с акантитом.

Г Е М А Т И Т — Fe_2O_3 (тригональная сингония). Цвет железно-черный, но в тончайших пластинках просвечивает густо-красным. Блеск полуметаллический, иногда наблюдается синеватая побежалость. Твердость 5–6. Хрупок, спайность отсутствует.

Гематит в окисленных рудах серебряных месторождений имеет разные формы выделения, обусловленные способом образования — замещения или отложения. В первом случае гематит развивается по микротрещинкам магнетита или по спайности сидерита и придает им красно-вишневую окраску. Гематит, сформировавшийся в процессе отложения, встречается в кавернах и трещинах в виде рыхлых и слабосцементированных агрегатов, состоящих из ярозита, церуссита, гипса, гётита. Электронно-микроскопические исследования выявили форму выделений гематита — оолитоподобную и удлиненно-пластинчатую.

В отраженном свете гематит из рассматриваемых месторождений голубоватого цвета. Отражение среднее (R=25%); у гидрогематита ниже среднего (R=18%). Сильноанизотропный, цветной эффект в синих, коричневых, блеклых тонах. Двуотражение очень слабое на воздухе. В иммерсионных препаратах отчетливое с голубоватым оттенком. Внутренние рефлексы ярко-красные.

Химический состав гематита из месторождения Лунное близок к теоретическому и характеризуется содержаниями Fe_2O_3: 97,43; 97,46; 97,86 и 98,89%. На Арылахском месторождении выявлена разновидность гидрогематита с содержаниями (%):

Fe_2O_3 – 87,68, Al_2O_3 – 0,86 и остальное — вода. На Асгатском месторождении в гематите отмечена незначительная примесь Mn, вероятно, унаследованная от сидерита.

Приведенные ниже межплоскостные расстояния, рассчитанные по порошкограмме, и параметры элементарной ячейки — по электронограммам (нм), гематита из Асгатского месторождения сопоставимы с ASTM-13-534:

d.....	0,363	0,2682	0,2501	0,2198	0,1832	0,1681	0,1481	0,1450
I.....	9	10	7	7	7	6	7	5

a=0,501, c=1,371

Расчетная плотность гематита из названного месторождения 5,35 г/см^3, по справочным данным 5,0–5,3 г/см^3 [18].

При нагревании на термической кривой гематита из Гольцового месторождения отмечается характерный эндотермический эффект при 660°С.

Гематит — широко распространенный гипергенный минерал. Однако в зоне гипергенеза серебряных месторождений встречается относительно редко и крупных скоплений не образует. Преимущественно развит на верхних горизонтах зоны окисления. На золото-серебряных объектах иногда содержит вкрапленность акантита и сечется микропрожилками самородного серебра. Минерал также ассоциирует с гётитом, минералами семейства ярозита, гипсом. Для Асгатского месторождения характерна его ассоциация с самородной медью, гётитом, халькозином, ковеллином.

Гематит образуется при окислении сидерита и магнетита и замещает их частично или полностью как в начале гипергенного процесса, так и на завершающих стадиях при активности щелочных растворов. Сам гематит в зоне окисления слабо устойчив и, насыщаясь водой, легко замещается гидроксидами железа. При изменении окислительной обстановки на восстановительную гематит переходит в магнетит с развитием псевдоморфоз магнетита по гематиту—мушкетовиту.

Г Ё Т И Т — α-FeOOH (ромбическая сингония). Цвет гётита (гидрогётита) на изученных месторождениях самый разнообразный в желто-коричнево-бурых тонах, у плотных образований окраска более темная, у рыхлых — светлая (желтая и бурая). Содержание воды также отражается на окраске — чем больше воды, тем она светлее. Свежеосажденные агрегаты гётита имеют красный цвет. Блеск плотных скоплений смолистый, металловидный, стеклянный; охристых — матовый. Твердость от 2 до 6,5. Спайность совершенная.

В окисленных серебряных рудах гётит представлен несколькими морфологическими разновидностями. Одна из наиболее распространенных разновидностей — псевдоморфозы гётита по железосодержащим карбонатам, сульфидам (фото 36, *а*) и минералам семейства ярозита. Обычно внутренняя часть зерен гётита выщелачивается и остается лишь футляр (фото 36, *б*, *в* и 37). Нередко гётит служит цементом в брекчиях, где обломки представлены сульфидами, сульфосолями, самородными элементами и другими гипергенными минералами (фото 38, *а*). Часто гётит представлен рыхлыми агрегатами в смеси с ярозитом, англезитом и густовкрапленным акантитом микронных размеров. Помимо кристаллических разновидностей гётита, встречаются и рентгеноаморфные образования, часто ритмично-зональные в срастании с опалом в виде «ряби» и без связи с серебряными минералами (фото 38, *б*, *в*). Кроме того, гётит отмечается в виде почковидных, натечных стяжений диаметром до 3 см с гладкой блестящей поверхностью — «стеклянные головы» на поверхности гребенчатого кварца; встречается и обратная картина — кварц нарастает на черные блестящие сферолиты гётита, заполняющие плоские трещины; гётит также обнаружен и на проволоковидном самородном

серебре (фото 39, 40). Изредка среди криогенного акантита наблюдаются колломорфно-натечные сталактиты с самыми причудливыми очертаниями, иногда с тонким радиально-лучистым строением на изломе и полые внутри (фото 41).

Электронограммы, полученные при электронно-микроскопических исследованиях гётита из окисленных руд (особенно Арылахского и Асгатского месторождений — наиболее представительных по обилию этого минерала и разнообразию его форм), подтверждают различную степень кристаллизации минерала (фото 42). Микрочастицы обладают типичной для гётита формой выделения и представлены тонкоигольчатыми тройниковыми сростками, звездчатыми (трехлучевыми) агрегатами, пучками субпараллельных иголок, округлыми кристаллитами, тонкодисперсными образованиями, тонкими пластинками. Аналогичный вид частиц описан для гётита в латерите из Камеруна [164], где также установлено эпитаксическое нарастание этого минерала на каолинитовые агрегаты, причем гётитовые слои могут замещать октаэдрические в каолините.

Способность к полированию у гётита из рассматриваемых месторождений (как и обычно) совершенно различна в зависимости от морфологических разновидностей, величины зерен, пористости, характера срастаний и сопровождающих минералов. Отражение низкое (R=13–17%). Двуотражение слабое. Внутренние рефлексы от светло-желтого до красновато-коричневого цвета, анизотропия от слабой до заметной.

Химический состав гётита (гидрогётита) представлен в табл. 27. Содержание Fe_2O_3 изменяется в широких пределах и в первую очередь зависит от количества воды. В случае замещения — примеси являются индикатором минерала, за счет которого он образовался. Гётит, непосредственно замещающий тетраэдрит, характеризуется значительной примесью Sb и Cu (см. табл. 27, ан.1), а гётит, являющийся цементом в брекчиях с обломками тетраэдрита, халькопирита, бурнонита, содержит те же примеси, но в меньшем количестве (ан. 2–4). Гётит, развивающийся по манганосидериту, наследует от него существенную примесь Mn (ан. 5). При его более глубоком окислении сохраняется лишь каркас, состоящий из гётита с незначительным содержанием Mn (ан. 6, 7). Кроме того, в составе гётита, обнаруженного среди сульфат-кристаллогидратов, отмечается примесь Mg (ан. 8, 9). Для гётита, представленного колломорфными или свежеосажденными агрегатами, наиболее характерна примесь Al, изменяющаяся в широких пределах от 0,40 до 8,65%, где замещение $Fe^{3+} \leftrightarrow Al^{3+}$ достигает 18% Al-компоненты (ан. 10–26). Повышенное содержание Al в гётите обусловлено его образованием на поздних стадиях гипергенеза, когда разрушению подвергались алюмосодержащие минералы вмещающих пород. Алюмосодержащий гётит относится к типоморфным минералам зоны гипергенеза месторождений Дукатского района. На Асгатском месторождении подобный гётит не обнаружен. Из литературных источников также известно о замещении $Fe^{3+} \leftrightarrow Al^{3+}$ (4–13 % Al-компоненты), например в гётите из почв Европы и Новой Зеландии [167]. В прожилковом гётите из Доронинского месторождения, кроме примеси Al, отмечены Zn и Si (ан. 27–31). Примесь Si в гётите не редкость. Si-содержащий гётит встречается и среди продуктов окисления магнетита золото-серебряных месторождений Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса [55].

Для гётита из месторождений Дукатского района, находящегося в рыхлых агрегатах в смеси с англезитом и акантитом, характерны примеси Pb и Cu (PbO и CuO в сумме составляет до 1%). Рудные залежи родонит-родохрозитового состава характеризуются значительным количеством Mn-содержащего гётита (Mn до 20%), о чем свидетельствуют его энергодисперсионные спектры. По результатам экспериментальных работ, на основе близости структур гётита и гроутита (α-MnOOH) делается вывод о вхождении в гётит Mn^{3+} в виде изоструктурного гроутита [257].

Известен случай, когда гётит из зоны окисления скарново-шеелитового месторождения содержал W до нескольких десятков процентов, но при этом W не являлся изоморфной примесью гётита, а находился в форме тетраэдрических комплексов WO_4^{2-} и представлял соединение, идентичное вольфрамовой кислоте [115].

Таблица 27

Химический состав гётита (гидрогётита), %

Анализ	CuO	Fe_2O_3	Al_2O_3	ZnO	SiO_2	Sb_2O_5	MnO	MgO	H_2O	∑	Месторождение
1	1,44	76,92	—	—	—	11,15	—	—	9,61	99,12	Асгатское
2	—	86,23	—	—	—	1,06	—	—	10,06	97,35	“
3	0,95	86,58	—	—	—	1,55	—	—	10,05	99,13	“
4	0,24	88,49	—	—	—	—	—	—	10,13	98,86	“
5	—	75,50	—	—	—	—	2,62	1,65	20,31	100,08	“
6	—	83,02	—	—	—	—	0,47	—	14,62	98,11	“
7	—	83,52	—	—	—	—	0,17	0,08	14,66	98,43	“
8	—	83,30	—	—	—	—	—	0,10	14,60	98,00	“
9	—	76,50	—	—	—	—	—	0,30	23,06	99,86	“
10–26	— —	61,00–70,98	0,40–8,65	— —	— —	— —	— —	— —	20,22–30,14	— —	Арылахское, Дукатское
27–31	0,03–0,05	66,82–71,01	1,17–6,53	2,63–8,66	0,77–7,10	— —	— —	— —	15,86–18,42	— —	Доронинское

Кристаллохимические формулы: 1. $(Fe_{0,91}Cu_{0,02}Sb_{0,07})_{1,00}OOH$. 2. $(Fe_{0,99}Sb_{0,01})_{1,00}OOH$.
3. $(Fe_{0,98}Cu_{0,01}Sb_{0,01})_{1,00}OOH$. 4. FeOOH. 5. $(Fe_{0,92}Mg_{0,04}Mn_{0,04})_{1,00}OOH0,6H_2O$. 6. $(Fe_{0,99}Mn_{0,01})_{1,00}OOH$.
7, 8. FeOOH. 9. $(Fe_{0,99}Mn_{0,01})_{1,00}OOH0,8H_2O$. 10–26. $(Fe_{0,82\text{-}0,99}Al_{0,01\text{-}0,18})OOH0,7–1,0H_2O$.
27–31. $(Fe_{0,75\text{-}0,86}Al_{0,02\text{-}0,12}Si_{0,02\text{-}0,10}Zn_{0,03\text{-}0,10})OOH0,3–0,5H_2O$.

Лазерным спектральным микроанализом в гётите из Асгатского месторождения установлены следующие примеси (%): Mn 0,2; Mg 0,1; Cu 0,3; Bi 0,05; Zn 0,5; Si 0,3 и Ag 3,5 г/т, а в гётите из Доронинского месторождения — Cu 0,02; Zn 0,1–0,7; Pb 1,0; Mn 0,01; Mg 0,01; Sn 0,01 и Au 0,01 г/т, Ag 100–150 г/т. По результатам полуколичественного спектрального анализа по 8 пробам в гётите из Арылахского месторождения отмечены такие примеси (%): As 0,4; Ga 0,001; Cu 0,02; Mn 0,3; Mo 0,001; Pb 0,3; Sb 0,04; Ti 0,04; V 0,001; Zn 0,1; Al 1,0; Mg <0,1, а в гётите из Дукатского месторождения по 10 пробам — Ag >0,1; Pb 0,2–0,8; Sb 0,01–0,08; Sn 0,2–0,8. В свежеосажденном гётите выявлены те же элементы, но в более низких концентрациях. Кроме того, в нем обнаружены (%): Y 0,003–0,008; Yb 0,001; Ti 0,006; Zr 0,004–0,06 (20 проб). Атомно-абсорбционным анализом в 15 пробах гётита из Дукатского месторождения определены Ag 160–2800 г/т и Au 0,05–28,4 г/т, что обусловлено примесью золото-серебряных минералов.

Приведенные ниже межплоскостные расстояния (нм), рассчитанные по порошкограмме, и параметры элементарной ячейки (нм) — по электронограмме гётита из Асгатского месторождения сопоставимы с ASTM-17-536:

d...	0,500	0,419	0,270	0,259	0,253	0,245	0,2306	0,2250	0,2190	0,2014
I....	2	10	8	2	4	9	7	8	9	10
d...	0,1925	0,1803	0,1776	0,1722	0,1692	0,1664	0,1606	0,1565	0,1507	0,1452
I....	2	5	1	8	5	1	3	4	3	4

a=0,46 ; b=1,00 c=0,30

Расчетная плотность гётита из указанного месторождения равна 4,5 г/см^3; в справочной литературе — 4,0–4,4 г/см^3 [18].

Кривая нагревания гётит-гидрогётита (см. рис. 7) из Дукатского месторождения имеет эндотермические эффекты при 120–160, 280–350, 440–450 и 640°С. Первый пик характеризует удаление молекулярной H_2O, остальные — потерю гидроксильной группы с разрушением структуры гётита. Эндоэффекты, показанные на графике 810–820 и 870–880°С, — принадлежат реликтам минералов семейства ярозита.

ИК-спектры гётита отчетливо показывают степень его кристаллизации. Кристаллический гётит имеет четкие сильные пики (рис. 8, *18*) по сравнению с колломорфным (см. рис. 8, *17*) при одинаковых числовых характеристиках (табл. 28). Кроме указанных полос поглощения на ИК-спектрах в колломорфном гётите отмечаются пики 1020 и 1090 см$^{-1}$, а в кристаллическом — 1010 и 1080 см$^{-1}$. Подобные полосы поглощения 1100–1106 и 870–895 см$^{-1}$ фиксируются у гётита из латеритного профиля месторождений Шеваройе и Колли-Хиллс в Индии [219]. Приведенные спектры гётита аналогичны ранее известным [20]. На указанных ИК-спектрах колломорфного и кристаллического гётита наблюдаются полосы поглощения, свидетельствующие о наличии примеси кварца (см$^{-1}$): 460, 580, 715, 1150 и 475, 585, 715, 1150.

Гётит — самый распространенный гипергенный минерал. В зоне окисления серебряных месторождений он образуется в течение всего периода ее развития, что позволяет относить его к сквозным минералам. Практически все обнаруженные гипергенные минералы в той или иной степени контактируют (ассоциируют) с ним. В зоне окисления месторождений Дукатского района наиболее важным моментом для гётита является его тесная связь с акантитом и самородным серебром, что отражается на технологии обогащения окисленных руд.

Таблица 28

Характеристические частоты ИК-спектра (см$^{-1}$) гётита Дукатского месторождения

ν H-O-H	δ H-O-H	ν Fe-O-H	δ Fe-O-H
К о л л о м о р ф н ы й			
3630 сл. 3400 оч.с.	1625 сл.	3200 сл.	800 с. 895 с.
К р и с т а л л и ч е с к и й			
3450 сл.	1650 ср.	3280 сл.	790 с. 890 с.

Примечание. Здесь и далее в подобных таблицах: о. сл. — очень слабые, сл. — слабые, ср. — средние, с. — сильные, оч. с. — очень сильные, с. ш. — сильные широкие.

Эти минералы накапливаются в пустотах выщелачивания пород и руд и концентрируются преимущественно в верхних горизонтах зоны окисления. Ассоциация акантита и самородного серебра с гётитом, по-видимому, сформировалась в условиях гидролиза сульфатов (серебро-биверит-ярозитовой ассоциации). Свежеосажденные агрегаты гётита распространены относительно равномерно по всему профилю зоны окисления, характеризуются отсутствием связи с серебряными минералами и постоянным наличием изоморфной примеси Al. На Асгатском месторождении гётит образуется в основном за счет сидерита, реже при окислении сульфидов. Здесь связь гётита с серебряными минералами в большинстве случаев отсутствует или проявляется спорадически.

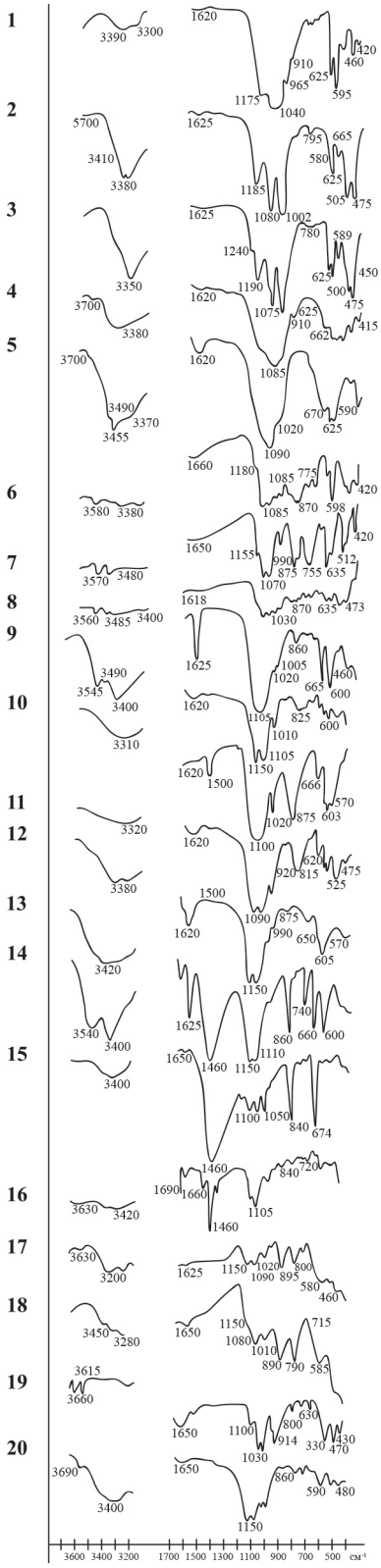


Рис. 8. ИК-спектры гипергенных минералов Дукатского месторождения:
1 — англезит; *2* — ярозит; *3* — плюмбоярозит; *4* — биверит; *5* — осаризаваит; *6* — брошантит; *7* — антлерит; *8* — атакамит; *9* — гипс; *10* — медистый сидеротил; *11* — ганнингит; *12* — роценит; *13* — гослярит; *14* — смитсонит; *15* — церуссит; *16* — азурит; *17, 18* — гётит; *19* — каолинит; *20* — сепиолит

На фото 43 показаны взаимоотношения гётита с минералами основных полезных компонентов: Ag, Au, Sn.

В поверхностных условиях гётит развивается при окислении минералов, содержащих Fe^{2+}, в первую очередь сульфидов, карбонатов (сидерита) и различных силикатов. Гётит возникает в широком интервале pH (2,0–9,0) из вод, богатых кислородом, в результате окислительно-гидролизной реакции: $Fe^{2+}+2H_2O \rightarrow FeOOH+3H^{+}+e^{-}$ [151]. При этом чем кислее среда, тем сильнее окристаллизован гётит. Характерными промежуточными продуктами окисления Fe^{2+} часто являются неустойчивые ферроксигит, лепидокрокит и ферригидрит.

Экспериментально доказано, что зарождение двойниковых кристаллов гётита происходит главным образом в начальной стадии окисления сульфида в ферригидрите, а зародышеобразование игольчатых кристаллов — в растворе в течение длительного периода [170]. Также известно, что гётит может выделяться в глеевых водах на кислородном барьере и не являться продуктом современной коры выветривания [53].

Л Е П И Д О К Р О К И Т — γ-FeOOH (ромбическая сингония). Цвет лепидокрокита из Дукатского месторождения рубиново-красный. Блеск полуметаллический. Твердость 4. Плотность 4,09 г/см^3. Спайность совершенная [18].

В зоне гипергенеза Дукатского месторождения лепидокрокит встречается в виде тонкочешуйчатых агрегатов радиально-лучистого строения, находящихся в смеси со слюдисто-глинистыми минералами и кварцем. Электронно-микроскопические исследования показывают, что минерал представлен игольчатыми индивидами.

Качество полировки различно и зависит от величины зерен и пористости, но обычно хорошее. В полированных шлифах лепидокрокит из Дукатского месторождения по цвету сходен с гематитом. Отражение относительно низкое (R=10–19%). Двуотражение отчетливое. Внутренние рефлексы коричневато-красные, реже красновато-желтые.

Лепидокрокит и гётит не различаются по химическому составу. Из справочной литературы известно, что лепидокрокит содержит Fe_2O_3 в количестве от 82 до 88% и H_2O от 11 до 12%. Характерные примеси те же, что и у гётита [33; 45].

Межплоскостные расстояния (нм) лепидокрокита из Дукатского месторождения, рассчитанные по дебаеграмме, аналогичны ASTM-8-98:

d.....	0,626	0,3290	0,2470	0,1933	0,1730	0,1521
I.....	10	8	8	6	6	3

На термограммах лепидокрокита из Дукатского месторождения имеется эндотермический эффект при 350°С, соответствующий дегидратации минерала, и экзотермический эффект при 480°С (образование гематита).

Для лепидокрокита из Дукатского месторождения типичны следующие характеристические частоты ИК-спектра (см$^{-1}$): узкие сильные 1575, 1600 (деформационные колебания O-H-O), широкие сильные 1145–1100, слабые и средние 1013, 730, 465 (валентные колебания Fe-O-H).

В зоне гипергенеза серебряных месторождений лепидокрокит встречается крайне редко, поскольку в поверхностных условиях он малоустойчив и переходит в гётит. Этот минерал претерпевает изменения даже в процессе измельчения [213]. Известны его единичные находки в приповерхностных частях зоны окисления. Образование лепидокрокита происходит на начальной или промежуточной стадии гипергенных преобразований, связано с медленным окислением Fe^{2+} при повышенной щелочности и идет через промежуточный, чаще аморфный продукт — протолепидокрокит с Fe^{2+} и Fe^{3+} в

его составе [125]. Возможно также развитие лепидокрокита за счет изменения ферригидрита при pH 6,0, что доказано экспериментальным путем [171].

Оксиды меди

Среди оксидов меди установлен единственный минерал — *спертиниит.* Характеризуется широким распространением в зоне окисления Асгатского месторождения и тесной связью с акантитом.

С П Е Р Т И Н И И Т — $Cu(OH)_2$ (ромбическая сингония). Цвет от голубого до голубовато-зеленого, ультрамариновый, отдельные индивиды бесцветные и прозрачные. Блеск стеклянный. Твердость 2. Плотность 3,93 г/см^3 [187].

В зоне окисления Асгатского месторождения спертиниит и его железистая разновидность представлены прожилками или сложнопостроенными каймами, преимущественно вокруг тетраэдрита и бурнонита, реже сфалерита, пирита и халькопирита (фото 44). В случае привноса иона серебра вокруг рудного минерала сначала образуется кайма акантита (иногда с самородным серебром), а затем — ритмично-зональные каймы, состоящие из спертиниита и его железистой разновидности (фото 45, *а*). Обычно к ним присоединяются монимолит и партцит. Достаточно часто спертиниит содержит густую вкрапленность ультратонкозернистого акантита. Величина индивидов спертиниита изменяется от 0,01 до 0,5 мм (фото 45, *б*).

Спертиниит впервые обнаружен в зоне окисления сульфидного месторождения Джеффри в Канаде [187]. Там он представлен лейстообразными кристаллами (<10 мкм), собранными в мелкие колломорфные агрегаты. В окисленных медных рудах рудника Фирнеберг в Германии минерал встречается в виде столбчатых и игольчатых кристаллов в пустотах среди кварца [253].

В отраженном свете цвет спертиниита из Асгатского месторождения серый. Отражение низкое, но заметно выше, чем у малахита. У железистого спертиниита отражение выше, чем у обычного. Минерал сильноанизотропный с рефлексами.

Химический состав спертиниита из Асгатского месторождения (табл. 29) отличается от состава минерала, впервые найденного. В нем было зафиксировано содержание 83,74% CuO и 0,01% Cl (16,25% OH определено по разнице), что соответствует формуле $Cu_{1,000}(OH)_{1,997}Cl_{0,003}$ [187]. Содержание основного компонента в изученном нами минерале варьирует в широких пределах (см. табл. 29, ан. 1–9). Кроме того, отмечается значительная примесь Fe, меньше Sb, что прямо отражает состав окисляющихся минералов, в частности тетраэдрита. В двух последних анализах (ан. 10, 11) соотношение Cu и Fe обратное (при том же количестве Sb), что вызывает предположение о непрерывном ряде $Cu(OH)_2$—$Fe(OH)_2$.

Действительно, в литературе известен минерал с такой формулой под названием амакинит, впервые обнаруженный в кимберлитовой трубке Якутии И.Т. Козловым [61] на глубине 300 м в ксенолите известняка и связанный с гидротермальной фазой минералообразования. Он имеет тригональную сингонию, относится к группе брусита $Mg(OH)_2$ — пирохроита $Mn(OH)_2$. Амакинит содержит (%): FeO — 30,40; Fe_2O_3 — 31,58; MgO — 10,10; MnO — 3,63; Al_2O_3 — 0,32; SiO_2 — 0,43; CO_2 — 0,32; CaO — сл.; H_2O^+ — 23,04; H_2O — 0,09; Σ=99,91 и имеет формулу $(Fe_{0,730}Mg_{0,224}Mn_{0,046})_{1,00}(OH)_2$. Однако данная формула не совсем отражает фактический состав, поскольку в этом минерале содержится разновалентное Fe. В нашем случае состав минерала (см. табл. 29, ан. 10, 11) более соответствует формуле $Fe(OH)_2$, и, возможно, дальнейшее изучение его позволит установить существование предполагаемого изоморфного ряда, но на данном

этапе условно отнесем (см. ан. 10, 11) к железистой разновидности спертиниита. Результаты рентгеноструктурного анализа спертиниита указаны в работах [27; 187].

Таблица 29

Химический состав спертиниита, %

Анализ	CuO	FeO	ZnO	Sb_2O_3	H_2O	∑
1	71,98	5,32	—	2,04	18,46	97,80
2	69,55	8,26	—	1,47	18,52	97,80
3	64,03	9,48	1,14	3,25	18,40	96,30
4	64,02	13,54	0,30	1,53	18,73	98,12
5	62,63	15,38	—	0,99	18,65	97,65
6	62,50	11,12	0,39	6,26	18,25	98,52
7	56,51	15,85	1,29	5,52	18,33	97,50
8	51,36	26,34	0,74	1,35	18,87	98,66
9	43,37	33,09	0,54	2,56	18,77	98,33
10	13,66	58,52	0,50	6,27	19,17	98,12
11	13,37	61,20	0,60	3,08	19,46	97,71

Кристаллохимические формулы: 1. $(Cu_{0,91}Fe_{0,08}Sb_{0,01})_{1,00}(OH)_2$.
2. $(Cu_{0,87}Fe_{0,12}Sb_{0,01})_{1,00}(OH)_2$. 3. $(Cu_{0,85}Fe_{0,12}Sb_{0,02}Zn_{0,01})_{1,00}(OH)_2$.
4. $(Cu_{0,80}Fe_{0,19}Sb_{0,01})_{1,00}(OH)_2$. 5. $(Cu_{0,78}Fe_{0,21}Sb_{0,01})_{1,00}(OH)_2$.
6. $(Cu_{0,80}Fe_{0,16}Sb_{0,04})_{1,00}(OH)_2$. 7. $(Cu_{0,72}Fe_{0,22}Sb_{0,04}Zn_{0,02})_{1,00}(OH)_2$.
8. $(Cu_{0,62}Fe_{0,36}Sb_{0,01}Zn_{0,01})_{1,00}(OH)_2$. 9. $(Cu_{0,52}Fe_{0,45}Sb_{0,02}Zn_{0,01})_{1,00}(OH)_2$.
10. $(Fe_{0,78}Cu_{0,17}Sb_{0,04}Zn_{0,02})_{1,01}(OH)_2$. 11. $(Fe_{0,81}Cu_{0,16}Sb_{0,02}Zn_{0,01})_{1,00}(OH)_2$.

Спертиниит в зоне гипергенеза Асгатского месторождения относится к наиболее широко распространенным минералам, что неслучайно. Связано это с составом руд, в которых присутствует большое количество сульфидов, а основной жильный минерал сидерит. Экспериментальные работы по электрохимическому окислению сульфидных руд показали, что подвижность элементов контролируется pH раствора и количеством железа в сульфидах. При низких pH на поверхности окисляющихся сульфидов образуется пленка чистого $Fe(OH)_3$, а при переходе к щелочной среде формируется $Fe(OH)_2$ с примесями Zn, Cu, Mg, Sb, Mn, причем адсорбция элементов возрастает с ростом pH [266]. Поскольку основными сульфидами являются халькопирит, пирит, арсенопирит, а также тетраэдрит, бурнонит и другие, находящиеся в массе сидерита, то при их окислении возникает мощный источник Fe, что приводит к образованию $Fe(OH)_2$, а жильный минерал сидерит способствует созданию щелочной среды, в которой незначительно мигрирует Sb и интенсивнее — Cu. Именно эта обстановка благоприятна для кристаллизации спертиниита и его железистого аналога. Таким образом, участки интенсивного окисления сульфидов и сидерита в верхних горизонтах зоны гипергенеза наиболее богаты этими минералами. Однако резкая смена окислительно-восстановительной обстановки обычно приводит к различиям в гипергенных преобразованиях. Например, на фото 44, *б*, отчетливо видно, что вверху от прожилка гётита по тетраэдриту развиваются халькогениды меди, внизу эти минералы отсутствуют, а находятся прожилки монимолита и спертиниита.

Спертиниит и его железистый аналог (условно назван) ассоциируют в основном с атакамитом, халькозином, самородной медью, акантитом, партцитом. Подобная ассоциация отмечается и в зоне окисления месторождения Джеффри [187]. На медноколче-

данных месторождениях в Германии спертиниит находится совместно с дундазитом, шуленбергитом и арагонитом [235].

ОКСИДЫ ВИСМУТА

Представлены *бисмитом* — минералом хорошо известным по справочной литературе и широко распространенным на Асгатском месторождении.

Б И С М И Т — Bi_2O_3 (моноклинная сингония). Цвет бисмита соломенно- и зеленовато-желтый, серовато-зеленый. Твердость 4,5 и плотность 8,64 г/см^3 — показатели плотных агрегатов; у землистых — они соответственно снижаются до 1 и 4,36 г/см^3. Блеск полуалмазный до матового. Прозрачен в тонких обломках. Излом неровный, раковистый [74].

В зоне окисления Асгатского месторождения бисмит образует каймоподобные агрегаты вокруг самородного висмута и висмутина. Практически всегда от основных скоплений бисмита отходят радиально-лучистые прожилки, проникающие в рудные минералы (фото 46, *а*).

Бисмит из Асгатского месторождения характеризуется хорошей полировкой. В отраженном свете серый. Отражение намного выше, чем у оксидов железа (R=16%). Изотропный, реже слабоанизотропный. Рефлексы сильные в желтоватых и зеленоватых тонах.

В химическом составе бисмита из Асгатского месторождения постоянно содержится примесь Sb (табл. 30), что является прямым отражением состава родительского минерала — висмутина, содержащего от 3 до 18% Sb. Максимальное содержание висмута в бисмите приходится на минерал, образованный в поверхностных условиях.

Таблица 30

Химический состав бисмита Асгатского месторождения, %

Анализ	Bi_2O_3	PbO	Sb_2O_5	As_2O_5	∑
1	95,68	–	2,09	–	97,77
2	95,93	0,26	0,55	1,03	97,77
3	97,08	–	2,34	–	99,42
4	97,58	0,21	–	1,20	98,99
5	97,65	0,36	0,60	0,92	99,53
6	98,76	–	1,29	–	100,05
7	99,39	–	0,87	–	100,26

Кристаллохимические формулы:
1. $(Bi_{1,93}Sb_{0,07})_{2,00}O_3$. 2. $(Bi_{1,93}As_{0,05}Sb_{0,02})_{2,00}O_3$.
3. $(Bi_{1,93}Sb_{0,07})_{2,00}O_3$. 4. $(Bi_{1,94}As_{0,06})_{2,00}O_3$.
5. $(Bi_{1,93}As_{0,04}Sb_{0,02}Pb_{0,01})_{2,00}O_3$.
6. $(Bi_{1,96}Sb_{0,04})_{2,00}O_3$. 7. $(Bi_{1,97}Sb_{0,03})_{2,00}O_3$.

Бисмит — широко распространенный гипергенный минерал в окисленных висмутовых рудах. Он является одним из основных гипергенных минералов в зоне окисления Асгатского месторождения, где главным источником Bi служат самородный висмут и висмутин. Бисмит постоянно ассоциирует с бисмутитом, гётитом, спертиниитом, кераргиритом, акантитом и самородным серебром; характеризует средние стадии гипергенного минералообразования при pH=7–8 и ЭП=0,15–0,25 и кристаллизуется по предполагаемой реакции $4Bi_2S_3+13H_2O+22O^{2-}\rightarrow 6BiO^{+}+Bi_2O_3+12H_2SO_4+4H^{+}+10e^{-}$, практически оставаясь на месте, что связано со слабой миграцией Bi [149].

Оксиды сурьмы

Широко развиты на Асгатском месторождении и рудопроявлении Терем, где основным их источником являются тетраэдрит и бурнонит. Оксиды Sb представлены как простыми соединениями — *валентинитом* и *сенармонтитом,* так и сложными — минералами группы стибиконита: *партцитом*, *Fe-Cu-монимолитом* и *Cu-биндгеймитом* (два последних названы условно); в таком порядке и дано их описание.

В А Л Е Н Т И Н И Т — Sb_2O_3 (ромбическая сингония). Минерал снежно-белый, иногда желтоватый, красноватый или пепельно-серый до коричневатого. Прозрачен. Блеск алмазный, на поверхности спайности часто перламутровый. Хрупкий. Твердость 2,5–3,0. Спайность весьма совершенная [74].

В зоне окисления Асгатского месторождения валентинит представлен каймоподобными выделениями вблизи Sb-содержащих минералов. Электронно-микроскопические исследования показали, что минерал имеет вид пластинок-лепестков. По имеющимся кольцевым электронограммам (фото 46, *б*) рассчитаны основные межплоскостные расстояния (нм):

d...	0,447	0,246	0,211	0,192	0,133
I....	8	10	8	7	4

что идентично справочным данным [74]. На энергодисперсионном спектре отмечен сильный пик Sb и слабые — Fe и As. Согласно теоретическому составу содержание Sb в валентините примерно 83%.

В отраженном свете серый. Отражение низкое (R=15–20%), но выше чем у сенармонтита. Двуотражение слабое. Отчетливо анизотропен. Имеет сильные бесцветные и желтые внутренние рефлексы. ИК-спектроскопия валентинита охарактеризована в работе [215].

Валентинит — редкий и малоизученный минерал, несмотря на то, что давно известен. Отмечены его единичные находки в ассоциации с сенармонтитом, акантитом, партцитом, монимолитом, спертиниитом в самых верхних горизонтах зоны гипергенеза Асгатского месторождения. Валентинит характеризует начальные стадии формирования зоны окисления. Источником его образования являются широко распространенные на указанном месторождении Sb-содержащие первичные минералы: антимонит, самородная сурьма, кермезит, тетраэдрит и др. При их окислении формируется подвижный комплекс $[SbSO_4]^+$, который в дальнейшем подвергается гидролизу. Сам минерал в поверхностных условиях достаточно устойчив. Известно, что валентинит типичный гипергенный минерал. Однако имеются сведения, свидетельствующие и об его гипогенном происхождении, например на свинцово-цинковом месторождении Бестюбе (Атасуйский горно-рудный район) [78].

С Е Н А Р М О Н Т И Т — Sb_2O_3 (кубическая сингония). Цвет сенармонтита из Асгатского месторождения серовато-белый. Блеск стеклянный, полуалмазный до жирного, а также шелковистый. Твердость 2–2,5. Спайность несовершенная. Плотность 5,22–5,78 г/см^3. Прозрачен или просвечивает. Очень хрупкий. Растворим в HCl [74].

В зоне гипергенеза Асгатского месторождения сенармонтит образует рыхлые налеты на поверхности тетраэдрита и антимонита. На других объектах, например на месторождении Хаммимат (Алжир), минерал представлен кристаллами октаэдрической формы величиной до 1 см [1]. Также известны скелетные формы сенармонтита. Грани часто вогнутые. На них наблюдается штриховка по трем направлениям, параллельным ребрам октаэдра, реже по двум [74]. При исследовании на просвечивающем электрон-

ном микроскопе у сенармонтита из Асгатского месторождения обнаружен габитус кристаллов кубической формы.

В отраженном свете минерал темно-серый. Отражение низкое (*R*=13%). Изотропен. Внутренние рефлексы сильные бесцветные.

Химический состав сенармонтита нами не изучался в силу его ничтожного количества. Для информации о составе приведем анализ сенармонтита из месторождения Хаммимат в Алжире (%): Sb 79,68; As 3,96; O 16,96; ∑=100,60; его кристаллохимическая формула — $Sb_{1,85}As_{0,15}O_3$. Другие примеси (Pb, Bi, Zn) установлены в количестве не более 0,001%. При использовании метода ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) определено, что в сенармонтите изоморфно замещаются как единичные атомы Sb, так и целые молекулы Sb_4O_6 соответственно на As и As_4O_6 [1].

Полученные электронограммы сенармонтита из Асгатского месторождения показали, что он имеет кубическую сингонию с параметром решетки *a*=1,1157 нм и следующие (фото 46, *в*) основные межплоскостные расстояния (нм), идентичные указанным в ASTM-5-0534:

d...	0,640	0,320	0,280	0,196	0,167
I....	4	10	5	6	5

Сенармонтит — типичный минерал зоны окисления сурьмяных месторождений, но встречается значительно реже валентинита. В то же время известно уникальное месторождение Хаммимат в Алжире, где сенармонтит образует промышленные скопления. В зоне гипергенеза серебряных месторождений сенармонтит редкий минерал. Отмечаются единичные находки в самых верхних горизонтах Асгатского месторождения в ассоциации с валентинитом, кермезитом, сервантитом и другими гипергенными Sb-минералами, а также с партцитом, акантитом, гётитом, спертиниитом. Сенармонтит кристаллизуется на ранних стадиях гипергенного минералообразования при окислении тех же минералов и в ходе тех же процессов, что и валентинит.

Сложные оксиды сурьмы — минералы стибиконитовой группы (партцит, монимолит, биндгеймит) — плохо изучены. В справочной литературе о них приведены скудные и противоречивые сведения, а также разные кристаллохимические формулы (табл. 31).

Таблица 31

Кристаллохимические формулы минералов стибиконитовой группы

Биндгеймит	Монимолит	Партцит	Источник
$Pb_2Sb_2O_6(O,OH)$	$(Pb,Ca)_3Sb_2O_8$?	–	[47]
$(Pb,Ca)_{2-x}Sb(O,OH)_{6-7}nH_2O$	$(Pb,Ca,Fe)_3Sb_2O_8$?	$Cu_ySb_{2-x}(O,OH,H_2O)_{6-7}$?	[75]
$Pb_2Sb_2O_6(O,OH)$	–	$Cu_2Sb_2O_6(O,OH)$	[64]
$Pb_2Sb_2O_72H_2O$	$Pb_2(Sb,Fe)_2O_7$	–	[100]
$Pb_2Sb(O,OH,F,H_2O)_7$	Синоним биндгеймита	$Cu_2Sb_2(O,OH)_7$	[133]
$(Pb,Ca)_{<2}Sb_2(O,OH)_7$	–	$Cu_2Sb_2O_6$	[151]
$Pb_2Sb_2O_6(O,OH)$	$(Pb,Ca)_3Sb_2O_8$?	$Cu_2Sb_2(O,OH)_7$?	[118]

Например, партцит, впервые обнаруженный как продукт изменения сурьмяно-сульфидных руд в районе Блинд-Спринг в Калифорнии А. Партцитом в 1867 г., был охарактеризован как минерал со следующим составом (%): Sb_2O_4 47,65; CuO 32,11;

Ag_2O 6,12; PbO 2,01; FeO 2,33; H_2O 98,51 ∑=98,51. Однако согласно В. Блэку и А. Рэмсону, он представлял собой смесь окисленных минералов, но позже Б. Мэйсон и С. Виталиано на основании рентгеновских исследований показали, что в исследованном материале преобладающим был минерал, по структуре и параметру решетки [ASTM-7-303] идентичный стибиконите. Что касается монимолита, то по мнению Б. Мэйсона и С. Виталиано он должет быть исключен из списка минералов как идентичный биндгеймиту, но в отличие от последнего монимолит не содержит воды [75]. Минералы этой группы слабо исследованы и по сей день. Полученные характеристики минералов из зоны гипергенеза серебряных месторождений, возможно, дополнят имеющиеся сведения о них.

П А Р Т Ц И Т — $Cu_2Sb_2(O,OH)_7$ (кубическая сингония). Цвет от оливково-зеленого до черного. Твердость 3–4. Плотность 3,8 г/см^3 [133].

Партцит из зоны окисления Асгатского месторождения находится в составе сложнопостроенной зональной каймы вокруг тетраэдрита. Он образует не первую (ближнюю к тетраэдриту) кайму, а вторую или третью (ритмично-зональную со спертиниитом, монимолитом) и размещается после халькозина или акантита. Толщина кайм партцита от 0,001 до 0,3 мм (фото 46, *г*).

Партцит из Асгатского месторождения хорошо полируется. В отраженном свете серый. По отражению близок к оксидам марганца (*R*=20%). Характеризуется ярко-желтыми рефлексами. Практически изотропен.

Химический состав партцита приведен в табл. 32. В основу расчета кристаллохимической формулы положено соотношение M^{2+}:Sb^{5+}=2:2, что отвечает стехиометрии партцита. Минерал содержит существенную примесь Fe. Замещение $Cu^{2+}\leftrightarrow Fe^{2+}$ составляет 39% (молекулярное содержание), что позволяет отнести его к железистой разновидности партцита (см. табл. 32, ан. 1). В двух последних образцах (ан. 2 и 3) замещение $Cu^{2+}\leftrightarrow Fe^{2+}$ настолько велико (58 и 61%), что в этом случае минерал условно назван железистым аналогом партцита. Кроме этого, для партцита и его Fe-аналога характерен изоморфизм полуметаллов. В наибольшей степени проявлено изоморфное замещение $Sb^{5+}\leftrightarrow As^{5+}$ (до 23 %, см. табл. 32, ан. 1), в меньшей степени — $Sb^{5+}\leftrightarrow Bi^{3+}$ (до 7 %, ан. 3).

Партцит — один из наиболее редких минералов группы сложных оксидов сурьмы. Он обнаружен в верхних горизонтах зоны гипергенеза серебро-сурьмяного Асгатского месторождения. Встречается часто, но распределен крайне неравномерно, и обычно ассоциирует со спертиниитом, халькозином, гётитом и акантитом.

Таблица 32

Химический состав партцита Асгатского месторождения, %

Анализ	CuO	FeO	Sb_2O_5	As_2O_5	Bi_2O_3	∑
1	20,97	11,80	55,67	11,20	–	99,64
2	14,17	17,36	56,08	7,82	3,12	98,55
3	13,27	18,40	51,08	9,51	7,41	99,67

Кристаллохимические формулы:
1. $(Cu_{1,21}Fe_{0,76})_{1,97}(Sb_{1,58}As_{0,45})_{2,03}O_7$.
2. $(Fe_{1,14}Cu_{0,84})_{1,98}(Sb_{1,64}As_{0,32}Bi_{0,06})_{2,02}O_7$.
3. $(Fe_{1,20}Cu_{0,78})_{1,98}(Sb_{1,48}As_{0,39}Bi_{0,15})_{2,02}O_7$.

В зоне окисления сурьмяных месторождений партцит является продуктом окисления тетраэдрита, бурнонита, халькостибита и других Cu-Sb-содержащих минералов. Его формирование происходит так же как и других оксидов Sb (см. валентинит). Парт-

цит в процессе дальнейшего развития зоны окисления устойчив и не претерпевает изменений.

Fe-Cu-М О Н И М О Л И Т – назван условно. Минерал образует прожилки или кайму в составе сложнопостроенной зональной каймы вместе с халькозином, спертиниитом, Fe-аналогом спертиниита, акантитом вокруг тетраэдрита. Обычно он формирует не первую (ближнюю) зону каймы, а вторую или третью и размещается после уже названных минералов. Толщина зон монимолита от 0,001 до 0,3 мм (фото 44; 45; 46, *г*) .

Минерал из Асгатского месторождения хорошо полируется. В отраженном свете светло-серый. Отражение низкое (примерно *R*=12%). Характеризуется ярко-желтыми рефлексами, практически изотропен.

Химический состав монимолита приведен в табл. 33. Расчет кристаллохимической формулы при принятом соотношении M^{2+}:Sb^{5+}=3:2 (при условии, что все железо Fe^{2+}) показал, что минерал удовлетворительно рассчитывается на формулу монимолита. Однако для рассматриваемого минерала основными металлами являются Fe и Cu, а по справочным данным — Pb и Ca (см. табл. 31). Поэтому исследуемый минерал условно назван монимолитом. В нем помимо Fe и Cu отмечаются примеси Zn (до 5%), Pb (до 2%) и Ca (до 3 %) — молекулярное замещение в ан. 1 (см. табл. 33). Следует подчеркнуть, что вхождение такого двухвалентного металла, как Zn, для минералов стибиконитовой группы отмечено впервые. Установлен изоморфизм и в анионной части минерала. В наибольшей степени выражено замещение $Sb^{5+} \leftrightarrow As^{5+}$. Последний присутствует практически постоянно, максимальное замещение его достигает 29% (см. табл. 33, ан. 5). Слабее проявлен изоморфизм между Sb^{5+} и Bi^{3+}, в большинстве случаев замещение составляет 1–3% (ан. 4, 5). Связи, корреляции между замещением металлов и полуметаллов не обнаружено. Для одного из анализов (см. табл.33, ан. 7) отношение Fe^{2+}:Sb^{5+} превышает максимально допустимое для стибиконитовой группы соотношение 3:2, если все Fe считать двухвалентным. В этом случае сделано предположение о наличии Fe^{3+} при компенсации валентности замещением $O^{2-} \rightarrow (OH)^{-}$. Тогда рассчитанное по стехиометрии содержание Fe^{2+}, Fe^{3+} и (OH)-группы дает в сумме 99,63%. Теоретически такая схема замещения возможна, практически она подтверждается балансом валентности и суммарным расчетным значением, близким к 100%.

Таблица 33

Химический состав монимолита Асгатского месторождения, %

Анализ	CuO	FeO	ZnO	PbO	CaO	Sb_2O_5	As_2O_5	∑
1	5,00	31,74	2,23	2,56	1,04	49,11	7,37	99,05
2	6,05	33,24	1,25	2,09	0,76	48,36	7,98	99,73
3	1,98	36,06	–	–	–	59,20	–	97,24
4	5,31	37,78	–	–	–	39,90	12,39	98,01
5	8,34	33,27	–	–	–	43,54	12,75	99,00*
6	18,50	21,64	–	–	–	55,11	1,42	96,67
7	41,09	4,78	0,56	–	–	28,70	2,37	99,63**

Включает *1,10% Bi_2O_3, **15,48% Fe_2O_3 и 6,65% H_2O.

Кристаллохимические формулы: 1 $(Fe_{2,38}Cu_{0,34}Zn_{0,15}Pb_{0,06}Ca_{0,10})_{3,03}(Sb_{1,63}As_{0,34})_{1,97}O_8$.
2. $(Fe_{2,46}Cu_{0,40}Zn_{0,08}Pb_{0,03}Ca_{0,07})_{3,04}(Sb_{1,59}As_{0,37})_{1,96}O_8$. 3. $(Fe_{2,81}Cu_{0,14})_{2,95}Sb_{2,05}O_8$.
4. $(Fe_{2,74}Cu_{0,35})_{3,09}(Sb_{1,29}As_{0,56}Bi_{0,06})_{1,91}O_8$. 5. $(Fe_{2,43}Cu_{0,55})_{2,98}(Sb_{1,41}As_{0,58}Bi_{0,03})_{2,02}O_8$.
6. $(Fe_{1,70}Cu_{1,31})_{3,01}(Sb_{1,92}As_{0,07})_{1,99}O_8$. 7. $(Cu_{2,63}Zn_{0,03}Fe_{0,34})_{3,00}(Fe_{0,99}Sb_{0,91}As_{0,10})_{2,00}O_8(OH)_2$.

Полученные энергодисперсионные спектры нескольких образцов указывают на присутствие основных пиков Sb, Fe, Cu и иногда слабых Bi, Pb, Ca. Имеющиеся электронограммы этого минерала позволили рассчитать межплоскостные расстояния (нм), которые практически не соотносятся с данными эталонного монимолита (ASTM-7-224).

d...	0,414	0,326	0,246	0,223	0,163	0,151
I....	10	100	80	30	50	20

Монимолит в зоне окисления Асгатского месторождения является одним из характерных гипергенных минералов. Развит на поверхности в самых верхних горизонтах зоны гипергенеза совместно с другими гипергенными минералами: халькозином, спертиниитом, амакинитом, акантитом, партцитом. Монимолит образуется в начальные и средние стадии формирования зоны гипергенеза при окислении Sb-содержащих минералов в щелочной среде и устойчив в поверхностных условиях.

Cu-Б И Н Д Г Е Й М И Т. Минерал образует колломорфно-зональные выделения совместно с малахитом и гётитом. Часто этот агрегат содержит как ультратонкую вкрапленность акантита, так и его крупные выделения (см. фото 19, *а*).

В отраженном свете минерал из рудопроявления Терем серого цвета, отражение низкое (*R*=12%). Внутренние рефлексы серые, желто-бурые.

Химический состав исследуемого минерала достаточно сложный (табл. 34). Он характеризуется высоким содержанием Cu (молекулярное замещение изменяется от 24 до 42%) и Fe ($Sb^{5+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ в среднем 30%), что и заставляет называть минерал биндгеймитом условно. В природе существует биндгеймит с высоким содержание Cu на месторождении Благодатном [145], а биндгеймит со значительной долей железа автору не известен.

Таблица 34

Химический состав биндгеймита рудопроявления Терем, %

Анализ	FeO	Fe_2O_3	CuO	Sb_2O_5	ZnO	PbO	CaO	H_2O	∑
1	1,52	6,72	5,80	36,73	1,91	35,02	2,08	9,91	99,69
2	0,62	8,00	8,51	36,12	2,39	29,69	2,60	10,57	98,50
3	0,55	7,85	10,98	37,98	2,00	26,95	2,36	10,80	99,47

Кристаллохимические формулы:

1. $(Pb_{1,01}Cu_{0,47}Ca_{0,24}Zn_{0,15}Fe_{0,13})_{2,00}(Sb_{1,46}Fe_{0,54})_{2,00}[O_{5,92}(OH)_{1,08}]_{7,00}3H_2O$.
2. $(Pb_{0,82}Cu_{0,66}Ca_{0,29}Zn_{0,18}Fe_{0,05})_{2,00}(Sb_{1,38}Fe_{0,62})_{2,00}[O_{5,76}(OH)_{1,24}]_{7,00}3H_2O$.
3. $(Pb_{0,72}Cu_{0,83}Ca_{0,25}Zn_{0,15}Fe_{0,05})_{2,00}(Sb_{1,41}Fe_{0,59})_{2,00}[O_{5,82}(OH)_{1,18}]_{7,00}3H_2O$.

Минерал широко распространен в зоне гипергенеза на рудопроявлении Терем Дукатского рудного поля, где он постоянно ассоциирует с гипергенным акантитом, цинкистым малахитом и гётитом. Биндгеймит — продукт окисления сульфоантимонитов, в частности бурнонита, тетраэдрита, пираргирита. Минерал в поверхностных условиях неустойчив и преобразуется в массикот.

Оксиды кремния

Представлены *халцедоном* и *кварцем.* Типоморфным признаком халцедона является его парагенетическая связь с алюмогётитом, образующим ритмично-полосчатые агрегаты.

Х А Л Ц Е Д О Н — SiO_2. Цвет халцедона на месторождениях Дукатского рудного района белый, молочно-серый или серый, на Асгатском, при наличии примесей Fe и

Mn — обычно черный. Блеск тусклый до воскового, просвечивает до прозрачного. Твердость 7. Плотность 2,5–2,8 г/см^3. Хрупкий [18].

Халцедон в зоне гипергенеза Асгатского месторождения представлен колломорфными агрегатами, часто в виде сталактитов радиально-лучистого строения длиной до 1–2 см (фото 47). Иногда он встречается на поверхности других гипергенных минералов, особенно карбонатов (фото 48, *а*). На месторождениях Дукатского рудного района халцедон находится в ритмично-зональных агрегатах в основном с гётитом, реже с оксидами марганца, малахитом и азуритом, изредка с англезитом и церусситом (фото 48, *б*).

В проходящем свете халцедон из рассматриваемых месторождений серый, иногда бурый. Погасание волнистое. Двуосный отрицательный. Оптические константы: *Ng*=1,536; *Np*=1,530.

В химическом составе халцедона из зоны окисления месторождений Дукатского района присутствуют примеси Al и Fe, (Al_2O_3 и Fe_2O_3 в сумме не более 5%), по данным рентгеноспектрального микроанализа пяти образцов. В минерале из Асгатского месторождения установлены следующие примеси (%): Mn >0,3; Fe >1; Mg <1; Cu 0,2; Zn <0,1 (по результатам спектрального лазерного микроанализа в 4 пробах). Примеси в халцедоне расположены в порах и каналах между волокнами, между зернами, сферолитами, их слоями. В зависимости от внешних условий примеси могут выщелачиваться или поглощаться. Поглощением объясняется переменное содержание воды и возможность искусственного окрашивания халцедона путем пропитывания его различными соединениями [33].

При нагревании халцедона из Арылахского месторождения на термической кривой отмечаются эндотермические пики при 100, 400, 700°С, что согласуется со сведениями Г.П. Барсанова [16].

Гипергенный халцедон характеризуется как поздний минерал зоны гипергенеза. По отношению к кварцу он более ранний, так как кварц формируется на халцедоновой подложке. Концентрируется рассматриваемый минерал в верхних горизонтах зоны окисления серебряных месторождений и образуется при выветривании силикатов из рудных тел или вмещающих пород.

К В А Р Ц — SiO_2 (тригональная сингония). Цвет кварца на изученных месторождениях светло-серый. Блеск стеклянный. Твердость 7. Спайность отсутствует. Излом раковистый. Плотность 2,5–2,8 г/см^3. Хрупок [18].

В зоне окисления серебряных месторождений наблюдаются интересные и разнообразные формы выделений кварца, обусловленные спецификой образования в гипергенных условиях. В окисленных рудах Асгатского месторождения кварц имеет вид плоских шестигранников, в центральной части которых на поверхности возвышаются пирамиды того же состава (фото 49). Некоторые кристаллы кварца имеют дипирамидальный габитус, а все грани призмы развиты незначительно. Нередко эти кристаллы срастаются под углом (японские двойники) и получается «крест». Отмечаются участки зарождения новых кварцевых фаз на гранях дипирамидальных кристаллов кварца. Иногда поверхности граней недостроены, как бы пережаты параллельными поясками в нескольких местах. Кварц нарастает на черные блестящие сферолиты гётита («стеклянные головы»), заполняющие плоские трещины и обычно бывает прозрачным, но может быть и окрашен оксидами железа.

Гипогенный кварц — основной жильный минерал на ряде серебряных месторождений, как правило, в зоне гипергенеза становится кавернозным, разъеденным с поверхности зерен (фото 50).

В отраженном свете кварц из изученных месторождений слабоанизотропен, прозрачен. Отражение низкое (*R*=4%). Внутренние рефлексы бесцветные, белые с радужным оттенком. В проходящем свете кварц прозрачен, одноосный положительный. Оптические константы: *Ng*=1,544; *Np*=1,553, двупреломление низкое — 0,009.

По данным энергодисперсионных спектров в кварце из Асгатского месторождения присутствуют незначительные примеси Fe и Mn.

Приведенные ниже межплоскостные расстояния (нм) кварца из зоны окисления Дукатского месторождения сопоставимы с ASTM-11-252:

d.....	0,334	0,270	0,228	0,223	0,216	0,208	0,203	0,1975	0,1818	0,1798
I.....	10	4	5	3	3	4	3	4	9	2

При нагревании кварца из Арылахского месторождения отмечается характерный эндотермический эффект при 570°С.

Кварц из Дукатского месторождения, находящийся в смеси с гётитом, на ИК-спектре (см. рис. 8) имеет полосы поглощения в области низких и средних частот: 1150, 715, 585–580, 475–460 $см^{-1}$.

Кварц в зоне окисления серебряных месторождений распространен повсеместно, без ощутимых концентраций и приурочен к верхним горизонтам зоны гипергенеза. Несмотря на устойчивость кварца, в поверхностных условиях отмечается его выщелачивание и заполнение образованных пустот рыхлыми агрегатами гипергенных минералов.

Данные И.М. Голованова [34] и личные наблюдения автора свидетельствуют о том, что гипергенный кварц (и халцедон) характеризуется как поздний минерал зоны гипергенеза, а отложение его подтверждает практическое отсутствие в гипергенных растворах рудообразующих элементов и смену щелочной обстановки, в которой мигрирует кремнезем, на кислую.

Сульфаты

Сульфатные соединения в окисленных серебряных рудах распространены весьма широко и характеризуются многообразием минеральных видов. На Дукатском, Тидидском, Гольцовом и Лунном месторождениях они определяют внешний облик зоны гипергенеза, которая отнесена нами к оксидно-сульфатному типу. Выявлены такие сульфаты как *англезит*, минералы семейства ярозита (*ярозит*, *биверит*, *осаризаваит*, *плюмбоярозит*), группы брошантита (*брошантит*, *антлерит*), *гипс* и водорастворимые соединения — сульфаты железа (*ссомольнокит*, *роценит*, *сидеротил*, *мелантерит*), цинка (*ганнингит*, *госларит*), магния (*кизерит*, *гексагидрит*), меди (*бонаттит*, *халькантит*). Описание минералов этого класса приведено в следующем порядке: безводные (англезит), содержащие группу-ОН (минералы семейства ярозита и минералы группы брошантита) и водные (гипс и водорастворимые минералы).

А Н Г Л Е З И Т — $PbSO_4$ (ромбическая сингония). Цвет в кристаллах водянопрозрачный. За счет механических микропримесей может быть темно-серым (в контакте с галенитом) и светло-серым, а также желтоватым или буроватым. Блеск алмазный. Твердость 2,5–3. Спайность несовершенная, весьма хрупок. В H_2O слабо растворим. При нагревании растворяется в H_2SO_4 и КОН.

Англезит в зоне окисления серебряных месторождений Дукатского рудного района представлен наиболее характерной для него формой “англезит-рубашка”, т.е. псевдоморфозами по гексаоктаэдрическим и кубическим кристаллам галенита (фото 51, *а*).

В разрезе каймы нередко имеют зональное строение (фото 51, *б*, *в*), что обусловлено сменой физико-химических условий. На электронно-микроскопических снимках отчетливо видна микроструктура замещения галенита англезитом (фото 52). Нередко прожилки англезита проникают в сульфиды (арсенопирит, сфалерит, фрейбергит и др.), контактирующие с галенитом (фото 53, *а*).

При описании акантита отмечалась его тесная связь с англезитом, но поскольку такое явление типично для рассматриваемых серебряных месторождений, то еще раз обратим внимание на этот факт. Каймы акантита с англезитом вокруг галенита (реже вокруг других сульфидов) образуют парагенетическую ассоциацию (фото 53, *б*, *в*). При разрастании акантит-англезитовых кайм сульфиды постепенно исчезают. Поэтому часто встречаются концентрически-зональные или петельчатые выделения указанного состава в массе церуссита, более позднего по образованию, чем англезит (фото 53, *г*, *д*). Для англезита характерна и мелкозернистая разновидность, содержащая тонкую вкрапленность акантита и находящаяся среди колломорфного гётита (фото 53, *е*). Изредка на поверхности окисленных рудных образований или в пустотках встречаются прозрачные идиоморфные кристаллы англезита (фото 54).

Англезит из рассматриваемых серебряных месторождений хорошо полируется. Отражение низкое (R=8%). Двуотражения нет. Внутренние рефлексы бесцветные или отсутствуют. В проходящем свете отдельные кристаллические индивиды бесцветные, колломорфные агрегаты грязно-матовые. Минерал имеет низкую интерференционную окраску и высокий показатель преломления $Ng \geq 1{,}78$.

Химический состав англезита из изученных месторождений представлен в табл. 35. Расчет производился на суммарный формульный коэффициент 2. В составе англезита выявлены незначительные примеси Cu, Sb и Fe.

Таблица 35

Химический состав англезита, %

Анализ	PbO	FeO	CuO	Sb_2O_5	SO_3	∑	Месторождение
1	74,91	–	–	–	25,48	100,39	Дукатское
2	74,52	–	–	–	25,79	100,31	“
3	74,41	–	0,52	–	23,98	98,89	Терем
4	74,12	–	–	–	25,48	99,60	“
5	73,87	–	–	–	26,38	100,25	Доронинское
6	72,32	–	–	–	25,94	98,26	Гольцовое
7	72,72	0,64	–	–	26,44	99,78	“
8	71,74	–	0,59	0,72	26,65	99,70	Тидидское

Кристаллохимические формулы: 1. $Pb_{1,03}[SO_4]_{0,97}$. 2. $Pb_{1,02}[SO_4]_{0,98}$.
3. $(Pb_{1,04}Cu_{0,02})_{1,06}[SO_4]_{0,94}$. 4. $Pb_{1,02}[SO_4]_{0,98}$. 5. $Pb_{1,00}[SO_4]_{1,00}$.
6. $Pb_{1,00}[SO_4]_{1,00}$. 7. $(Pb_{0,99}Fe_{0,01})_{1,00}[SO_4]_{1,00}$. 8. $(Pb_{0,97}Cu_{0,02}Sb_{0,01})_{1,00}[SO_4]_{1,00}$.

Ниже приведены результаты исследований англезита из Дукатского месторождения. По результатам спектрального полуколичественного анализа (15 проб) в англезите обнаружены следующие примеси (%): Ag 0,1; Cd 0,001–0,004; Cu 0,08–0,2; Mn 0,01; Sb >1; Ti 0,001; Zn 0,08–0,1; Mg 0,01. В этих же пробах атомно-абсорбционный анализ показал присутствие Au от 0,1 до 1,2 г/т и Ag от 300–7000 г/т, обусловленное примесью собственных Ag- и Au-минералов.

Рентгеноструктурное изучение англезита (см. ниже) показало идентичность межплоскостных расстояний (нм) с приведенными в ASTM-5-0577:

d.....	0,43	0,382	0,362	0,348	0,334	0,322	0,301	0,276	0,270	0,261
I.....	10	9	7	7	10	10	10	5	6	7
d.....	0,228	0,213	0,207	0,203	0,1970	0,1901	0,1793	0,1740	0,1702	0,1620
I.....	8	5	10	6	6	5	8	6	5	8

Рассчитанная плотность англезита 6,3 г/см^3; по сведениям А.Г. Бетехтина, 6,1–6,4 г/см^3 [18].

Для термической кривой англезита (см. рис. 7) типичен эндотермический (десульфатизационный) эффект при 890°С. Эндопик при 450°С обусловлен примесью ярозита.

В мономинеральных агрегатах минерал имеет обычные для него полосы поглощения в ИК-спектре. В случае содержания примесей (обычно минералов семейства ярозита) появляются дополнительные полосы поглощения в области валентных и деформационных колебаний молекул воды и ОН-группы (см. рис. 8, табл. 36).

Таблица 36

Характеристические частоты ИК-спектра (см$^{-1}$) англезита Дукатского месторождения

νOH	νH_2O	δH_2O	SO_4-анион				Me-OH
			ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
3700 сл.	3390 ср. 3300 ср.	1620 о.сл.	965 ср.	460 ср.	1175 с. 1040 с.	625 с. 595 с.	910 о.сл.

Англезит — широко распространенный минерал в зоне гипергенеза серебряных месторождений Дукатского рудного района. Часто образует значительные скопления. Многократная кристаллизация минерала на протяжении всей истории формирования зоны гипергенеза (домерзлотной и криогенной) позволяет отнести его к “сквозным” минералам. Главная особенность англезита — тесная связь с минералами семейства ярозита и серебряными минералами, в основном с акантитом, реже с гипергенными сульфосолями серебра. На нижних горизонтах зоны гипергенеза постоянный спутник “каемочного” англезита — ковеллин, формирующий акантит-ковеллин-англезитовую парагенетическую ассоциацию. Для верхних горизонтов характерны каймы англезита (с акантитом) вокруг галенита и комковатые слабосцементированные или рыхлые выделения с тонковкрапленным акантитом в составе колломорфного гётита, в кавернах среди кварца. Названные разновидности являются домерзлотными, а кристаллические корочки, состоящие из идиоморфных кристаллов на окисленных рудных агрегатах при полном отсутствии акантита, — криогенными разновидностями межледникового периода.

Англезит выделяется в самом начале гипергенного минералообразования домерзлотного или криогенного этапа, представляет собой первый продукт окисления галенита. В случае воздействия сульфатного комплекса серебра на галенит развивается парагенетическая акантит-англезитовая ассоциация, типичная для окисленных серебряных месторождений. Подобные преобразования протекают по схеме $PbS+2[AgHSO_4]^0 \rightarrow PbSO_4+Ag_2S+2H^++SO_4^{2-}$. В поверхностных условиях англезит, несмотря на плохую растворимость, замещается другими сульфатами, главным образом минералами семейства ярозита.

МИНЕРАЛЫ СЕМЕЙСТВА ЯРОЗИТА

Минералы этого семейства по распространенности образуют следующий ряд: *ярозит, биверит*, *осаризаваит* и *плюмбоярозит*. Они встречаются в тесных срастаниях друг с другом, имеют одну пространственную группу и близкие параметры элементарной ячейки (кроме *c* у плюмбоярозита), характеризуются широким диапазоном изоморфизма катионов, реже анионов.

Выделены две разновидности этих минералов: домерзлотные и криогенные, часто находящиеся в смесях друг с другом. Различаются по двум признакам: 1) домерзлотная генерация содержит 6 групп (OH), а криогенная еще и 2–3 молекулы H_2O; 2) домерзлотная генерация, как правило, характеризуется постоянной связью с гипергенным тонковкрапленным акантитом (микронные выделения), находящимся в тонких рыхлых агрегатах, и заполняет каверны среди кварца и других минералов; криогенная генерация не обнаруживает связи с серебром и представлена идиоморфными кристаллами, подобными домерзлотным, но на порядок, а то и на два более крупными. Минералы семейства ярозита играют огромную роль в процессе обогащения руд, поскольку они не флотируются, и содержащееся в них серебро теряется в “хвостах”. Описание дано в порядке их распространенности.

Я Р О З И Т — $KFe_3[SO_4]_2(OH)_6$ (тригональная сингония). Цвет ярозита на серебряных объектах от соломенно-желтого до темно-коричневого. Блеск часто матовый, реже стеклянный. Твердость 3. Спайность совершенная. Хрупкий. Излом неровный, до раковистого. Жирный на ощупь в мономинеральных агрегатах, слабо магнитный. Сильно проявлены пироэлектрические свойства. В H_2O нерастворим. Растворяется в HCl.

В зоне гипергенеза серебряных месторождений Дукатского района, как отмечалось, выделены две разновидности ярозита. Первая (домерзлотная) представлена рыхлыми агрегатами в смеси с мелкими зернами акантита, самородного серебра, англезита, гётита, церуссита и других гипергенных минералов, которые заполняют пустоты выщелачивания (диаметр до 10 см). Вторая — более поздняя (мерзлотная), для нее типичны кристаллы ромбоэдрического и псевдокубического габитуса с преобладанием структур замещения по англезиту или пириту (фото 55; 56).

В аншлифах ярозит из серебряных месторождений темно-серый, отражение низкое (*R*=8–9%). Двуотражение и анизотропия слабые. Внутренние рефлексы сильные бесцветные, желтые и бурые. В прозрачных шлифах цвет желтый, плеохроизм слабый. Минерал одноосный отрицательный. Интерференционная окраска четвертого порядка. Показатели преломления: *Ng*=1,82; *Np*=1,72. Двупреломление *Ng–Np*=0,10.

Химический состав ярозита описываемых месторождений приведен в табл. 37. Исследования состава методом локального рентгеноспектрального анализа в сочетании с растровой электронной микроскопией показали, что главная особенность ярозита — изменчивость состава, характеризующаяся широким диапазоном изоморфизма катионов; реже отмечено замещение основного аниона $[SO_4]^{2-}$ на $[PO_4]^{3-}$, $[SbO_4]^{3-}$, $[AsO_4]^{3-}$. Максимально такое замещение достигает (см. табл. 37, ан. 5, 6, 7) 7,81 (P), 1,52 (Sb) и 5,50% (As). Примеси Sb и As (ан. 3, 6), обнаруженные в ярозите Гольцового месторождения, вероятно, унаследованы при псевдоморфном развитии по пириту. Более заметная примесь As (ан. 7) выявлена в минерале Арылахского месторождения и, по-видимому, обусловлена его образованием по бёдантиту. Впервые для Дукатского рудного поля на месторождении Лунное в ярозите обнаружена примесь P (ан. 2, 5), что свидетельствует о гипергенном преобразовании вмещающих осадочных пород, богатых фосфором.

Таблица 37

Химический состав криогенного ярозита, %

Анализ	K_2O	PbO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CuO	SO_3	As_2O_5	P_2O_5	Sb_2O_5	H_2O	∑	Месторождение
1	8,40	0,36	36,10	5,02	–	29,36	–	–	–	20,03	99,27	Дукатское
2	8,37	0,66	43,11	–	–	26,72	–	1,26	–	19,58	99,70	Лунное
3	8,55	0,75	38,28	3,75	0,28	28,70	0,48	–	0,60	18,37	99,76	Гольцовое
4	8,31	0,69	43,35	0,36	–	29,21	–	–	–	16,68	98,60	Арылахское
5	7,83	1,90	42,18	0,38	–	24,60	–	1,83	–	19,48	98,20	Лунное
6	7,49	2,94	39,99	0,72	0,17	26,62	0,44	–	0,77	19,05	98,19	Гольцовое
7	6,99	5,79	39,65	1,34	–	26,47	2,17	–	–	15,98	98,39	Арылахское
8	5,90	8,14	38,63	–	–	27,09	–	–	–	17,94	97,70	“
9	5,95	9,00	38,30	0,81	1,01	26,83	–	–	–	18,21	100,11	Дукатское
10	5,14	12,12	35,17	2,52	–	26,11	–	–	–	17,95	99,01	Арылахское

Кристаллохимические формулы:
1. $K_{0,98}(Fe_{2,47}Al_{0,54})_{3,01}[SO_4]_{2,01}(OH)_6 3H_2O$. 2. $(K_{1,00}Pb_{0,02})_{1,02}Fe_{3,05}[SO_4]_{1,89}[PO_4]_{0,04}(OH)_6 3H_2O$.
3. $(K_{0,98}Pb_{0,02})_{1,00}(Fe_{2,60}Al_{0,40}Cu_{0,02})_{3,02}[SO_4]_{1,94}[AsO_4]_{0,02}[SbO_4]_{0,02}(OH)_6 2{,}5H_2O$.
4. $(K_{0,97}Pb_{0,02})_{0,99}(Fe_{2,98}Al_{0,03})_{3,01}[SO_4]_{2,00}(OH)_6 2H_2O$.
5. $(K_{0,96}Pb_{0,05})_{1,01}(Fe_{3,03}Al_{0,04})_{3,07}[SO_4]_{1,77}[PO_4]_{0,15}(OH)_6 3H_2O$.
6. $(K_{0,93}Pb_{0,08})_{1,01}(Fe_{2,91}Al_{0,08}Cu_{0,01})_{3,00}[SO_4]_{1,93}[AsO_4]_{0,02}[SbO_4]_{0,03}(OH)_6 3H_2O$.
7. $(K_{0,85}Pb_{0,15})_{1,00}(Fe_{2,85}Al_{0,15})_{3,00}[SO_4]_{1,89}[AsO_4]_{0,11}(OH)_6 2H_2O$. 8. $(K_{0,77}Pb_{0,22})_{0,99}Fe_{2,94}[SO_4]_{2,07}(OH)_6 3H_2O$.
9. $(K_{0,75}Pb_{0,24})_{0,99}(Fe_{2,85}Cu_{0,08}Al_{0,09})_{3,02}[SO_4]_{1,99}(OH)_6 3H_2O$.
10. $(K_{0,67}Pb_{0,33})_{1,00}(Fe_{2,70}Al_{0,30})_{3,00}[SO_4]_{2,00}(OH)_6 3H_2O$.

Среди катионов выявлено два независимых друг от друга (не связанных между собой) взаимозамещения: $Pb^{2+} \leftrightarrow K^+$ и $Fe^{3+} \leftrightarrow Al^{3+}$. Замещение $Pb^{2+} \leftrightarrow K^+$ характерно не только для ярозита, но и для другого минерала этого семейства — биверита. Такой гетеровалентный изоморфизм ($Pb^{2+} \leftrightarrow K^+$) компенсируется, по-видимому, $Fe^{2+}(Cu^{2+})$, т.е. реализуется схема $K^+ + Fe^{3+} \leftrightarrow Pb^{2+} + Fe^{2+}(Cu^{2+})$. Баланс валентности, рассчитанный с учетом такой схемы замещения, не противоречит данным количественного анализа. Непрерывное замещение $K^+ \rightarrow Pb^{2+}$ для ярозита составляет от 0 до 33% (см. табл. 37, ан. 1–10), а $Pb^{2+} \rightarrow K^+$ для биверита от 0 до 13% (см. табл. 39, ан. 1–5 и 8). Эти данные позволяют предположить существование изоморфного ряда биверит—ярозит с разрывом смесимости от Pb:K=13:87 (см. табл. 39, ан. 8) до Pb:K=67:33 (см. табл. 37, ан. 10). На близость этих двух минералов указывает и примесь меди в некоторых ярозитах (см. табл. 37, ан. 3, 6, 9). Возможно, дальнейшее изучение химического состава позволит расширить пределы взаимозамещения K и Pb.

Одна из черт ярозита, как и всех минералов его семейства, — взаимозамещение $Fe^{3+} \leftrightarrow Al^{3+}$, что структурно обосновано октаэдрической координацией Fe и Al. Для ярозита непрерывное замещение $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ достигает 18% (см. табл. 37, ан. 1) и, следовательно, можно говорить об алунитовой компоненте в формуле минерала. Повышенные содержания Al (ан. 1, 3, 7, 10) свойственны ярозиту близповерхностных горизонтов, где в процесс гипергенеза вовлечены вмещающие породы; а незначительные содержания типичны для глубоких горизонтов.

Другой характерной чертой ярозита и минералов его семейства является присутствие в их составе, помимо рассчитанной на формулу воды ($3H_2O$), связанной с (OH)-группой, дополнительной молекулярной воды, что подтверждается данными термического анализа и ИК-спектроскопией, приведенными ниже. Вхождение молекулярной воды в состав минерала вполне объяснимо в соответствии с известной структурой

осаризаваита [184], близкой к структуре ярозита и биверита. Эти минералы обладают структурными пустотами-полостями, связанными со слоем икосаэдров из атомов K (или Pb), стягивающим тройные пачки, которые состоят из двух тетраэдрических (анионы SO_4^{2-}) и одного октаэдрического (Cu, Al, Fe) слоев. В условиях криогенеза при вымораживании водных растворов и кристаллизации минералов добавочная H_2O могла легко оказаться в подобных структурных полостях. Присутствие молекулярной H_2O в ярозите, биверите, осаризаваите можно рассматривать как типоморфный признак, подтверждающий криогенную обстановку их образования.

По результатам спектрального полуколичественного анализа (13 проб) в ярозите из Дукатского месторождения выявлены примеси (%): Ag 0,01–0,1; Be 0,0001; Cu 0,06–0,3; Mn 0,03; Pb 1; Sb 0,04–0,3; Sn 0,01–0,08; Ti 0,001; Zn 0,08–0,6; Y 0,001; Ca 0,1; Al 0,1. Для сравнения укажем, что в ярозите из уранового месторождения Казахстана выявлена примесь V и Th в [116]. Атомно-абсорбционный анализ показал наличие Au от 0,7 до 70 г/т и Ag от 300 до 8000 г/т за счет тонких включений акантита и электрума (10 проб).

Ниже приведены межплоскостные расстояния и параметры ячейки (нм) ярозита из Дукатского месторождения (см. табл. 37, ан. 1), аналогичные ASTM-22-827:

d…..	0,595	0,573	0,510	0,365	0,352	0,311	0,308	0,255	0,229	0,1979	0,1824
I.....	15	11	40	40	5	60	100	24	37	35	27
hkl....	101	003	012	110	104	021	113	024	107	033	220

a=0,732; c=1,721

Ярозит-биверит (промежуточный член изоморфного ряда ярозит—биверит) из Арылахского месторождения (см. табл. 37, ан. 10) имеет характерные линии как для ярозита, так и для биверита, кроме того параметр c ближе к биверите (ASTM-17-476):

d.....	0,594	0,574	0,504	0,365	0,352	0,312	0,307	0,299	0,297	0,286	0,281
								8	2	6	4
I.....	52	10	14	30	5	37	100	8	25	9	50
hkl....	101	003	012	110	104	021	113	015	202	006	006
d.....	0,253	0,237	0,230	0,229	0,225	0,197	0,195	0,191	0,182	0,175	0,172
	5	3	6	0	4	8	3	5	9	6	1
I.....	29	8	12	8	43	37	4	4	30	7	2
hkl....	024	211	122	107	107	033	027	009	220	208	312

a=0,732 c=1,688

Рассчитанная плотность ярозита из Дукатского месторождения (см. табл. 37, ан. 1) равна 3,37 г/см^3 и идентична справочным данным (3,15–3,26 г/см^3) [18], а из Арылахского (ан. 10), по понятным причинам, выше и составляет 3,82 г/см^3.

Ярозит из Дукатского месторождения на термической кривой (см. рис. 7) характеризуется, помимо обычных для него эндотермических пиков при 320, 480, 550, 760°C, дополнительным пиком при 120°C. Объясняется это наличием молекулярной H_2O. Суммарное содержание воды в ярозите составляет 15%.

ИК-спектр (см. рис. 8, табл. 38) ярозита из Дукатского месторождения содержит узкие сильные полосы поглощения, свидетельствующие о хорошей кристаллизации минерала, и в целом числовые характеристики частот (кроме 1185 см$^{-1}$, которая возможно, соответствует примеси кварца) совпадают с ранее известными [80; 91]. Однако в приведенном спектре имеются дополнительные валентные и деформационные колебания H_2O в областях 3350 и 1625 см$^{-1}$.

Таблица 38

Характеристические частоты ИК-спектра ($см^{-1}$) ярозита Дукатского месторождения

ν OH	νH_2O	δH_2O	SO_4-анион				Me-OH
			ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
3700 о.сл. 3620 о.сл.	3380- 3350 с.	1625 сл.	915 сл.	505 с. 475 с.	1080 с. 1002 с.	635 с. 625 с. 580 с.	795 ср.

Ярозит — один из наиболее типичных минералов, характеризующих зону гипергенеза Дукатского рудного района и особенно Дукатского месторождения. Минерал широко распространен по всему профилю зоны гипергенеза, но концентрируется преимущественно в ее верхних горизонтах. Иногда в значительном количестве выделяется в виде мелких линз, гнезд и прожилков в англезите. Наблюдается в срастании с гидроксидами железа и в виде агрегатных смесей с коркитом в кавернах кварца. Ярозит кристаллизуется одним из ранних в зоне гипергенеза серебряных месторождений, что отмечается и на многих других объектах, например на Майкаинском [123]. Известно и более позднее выделение ярозита, например по отношению к скородиту, и более раннее по сравнению с арсенатами меди, брошантитом, гипсом, каламином, как это имеет место в горах Карамазар [87]. Отдельными авторами отмечено более позднее выделение ярозита даже по сравнению с гётитом [35].

Ранее считалось [18], что ярозит образуется в зоне окисления колчеданных месторождений преимущественно в условиях сухого полупустынного климата, а в умеренном климате при значительных атмосферных осадках он проявляется редко, так как сульфиды железа разлагаясь, переходят непосредственно в гидроксиды. Однако ярозит не столь уж редкая находка и в гумидных условиях [88]. Кроме того, он может выделяться в результате воздействия на глинистые породы серной кислоты, возникающей при окислении самородной серы [111].

Ярозит на месторождениях Дукатского рудного района, как и другие минералы семейства ярозита (биверит, осаризаваит), сформировался как в домерзлотной, так и в криогенной обстановке в условиях кислых вод (pH≤3) и высокого окислительного потенциала среды при гидролизе комплекса $[FeHSO_4]$, являющегося продуктом окисления сульфидов железа (пирит, марказит) по схеме: $3[FeHSO_4]^{2+}+K^{+}+6H_2O \rightarrow KFe_3[SO_4]_2(OH)_6+[SO_4]^{2-}+9H^{+}$, что подтверждается и другими исследованиями [214].

Б И В Е Р И Т — $Pb(CuFe^{3+}Al)_3[SO_4]_2(OH)_6$ (тригональная сингония). Цвет биверита в зоне окисления серебряных месторождений канареечно-зеленый; в смеси с гётитом, ярозитом и другими гипергенными минералами становится зеленовато-буроватым. Твердость 4. Спайность отсутствует. Растворяется в HCl.

В окисленных рудах Дукатского месторождения биверит (домерзлотный) в смеси с осаризаваитом, ярозитом, англезитом, гётитом образует рыхлые крупные (до 10 см) скопления в пустотах выщелачивания и полостях с друзовидным кварцем, в трещинах среди вмещающих пород. С помощью микроскопа в биверите установлена густая тонкая (3–5 мкм) вкрапленность акантита (фото 57, *а*). На Арылахском месторождении минерал в виде игольчатых кристаллов также накапливается в пустотах. Криогенный биверит на обоих месторождениях формирует типичные структуры замещения. Электронно-микроскопическими исследованиями в массе англезита были выявлены зональные метакристаллы криогенного происхождения в виде шестигранных призм, у которых ядра обычно осаризаваитовые, нередко с реликтовым англезитом, а периферие-

ская зона — биверитовая или ярозит-биверитовая. Реже встречаются кристаллы ромбоэдрической формы (фото 57, *б, в*).

В отраженном свете биверит из указанных месторождений темно-серый. Отражение низкое (*R*=8,5–9%). Двуотражение едва заметное. Анизотропия слабая. Внутренние рефлексы сильные бесцветные или желтые. В прозрачных шлифах зеленовато-желтый с едва заметным плеохроизмом. Минерал одноосный отрицательный. Показатели преломления: *Ng*=1,869, *Np*=1,813. Интерференционная окраска ниже, чем у ярозита.

Химический состав биверита приведен в табл. 39. При исследовании биверита серебряных месторождений выявлена его тесная ассоциация (срастание) с осаризаваитом, что не случайно. При близком количестве в них свинца и меди и незначительном содержании калия они различаются главным образом обратным соотношением железа и алюминия. Замещение $Al^{3+}\leftrightarrow Fe^{3+}$, как уже отмечалось, типично для всех минералов семейства ярозита, что структурно обусловлено близостью октаэдрических позиций Fe^{3+} и Al^{3+}. Таким образом, в биверите постоянно присутствует примесь Al, а в осаризаваите Fe. Содержание примеси колеблется в широком диапазоне. Так, молекулярное содержание при замещении Al^{3+} в биверите изменяется от 6 до 29% (см. табл. 39, ан. 1, 6), что соответствует Fe:Al от 94:6 до 71:29, а замещение Fe^{3+} в осаризаваите — от 3 до 40% (см. табл. 41, ан. 1–5), т.е. Fe:Al от 3:97 до 38:62. Эти данные свидетельствуют о наличии изоморфного ряда, крайними членами которого являются собственно биверит и осаризаваит, а разрыв смесимости (Fe:Al от 71:29 до 38:62), возможно, определяет видовую границу данных двух минералов [152].

Таблица 39

Химический состав биверита, %

Анализ	PbO	CuO	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	SO_3	H_2O	Σ	Cu:Fe:Al	Месторождение
Домерзлотный										
1	31,88	11,52	21,59	0,94	–	23,10	8,01	97,04	33:63:4	Арылахское
2	30,84	12,64	21,75	1,11	–	23,73	8,15	98,22	35:60:5	Дукатское
3	32,50	10,74	19,13	4,03	–	23,60	10,00	100,00	30:53:17	Бивер
4	31,69	12,40	19,08	3,72	–	24,32	8,79	100,00	33:51:16	“
5	33,04	10,67	19,22	4,80	–	24,17	7,55	99,45	29:51:20	Учкотлы-мискан
Криогенный										
6	29,42	8,97	16,91	4,46	0,46	22,80	15,46	98,48	28:51:21	Дукатское
7	28,13	7,91	23,02	1,32	0,69	22,31	15,50	98,88	24:70:6	“
8	26,95	8,00	21,95	1,33	0,81	22,48	15,42	96,94	25:69:6	“

Кристаллохимические формулы: 1. $Pb_{0,99}(Fe_{1,88}Cu_{1,00}Al_{0,13})_{3,01}[SO_4]_{2,00}(OH)_6$.
2. $Pb_{0,93}(Fe_{1,84}Cu_{1,08}Al_{0,15})_{3,07}[SO_4]_{2,00}(OH)_6$. 3. $Pb_{0,98}(Fe_{1,61}Cu_{0,91}Al_{0,53})_{3,05}[SO_4]_{1,97}(OH)_6$.
4. $Pb_{0,93}(Fe_{1,57}Cu_{1,02}Al_{0,48})_{3,07}[SO_4]_{2,00}(OH)_6$. 5. $Pb_{0,97}(Fe_{1,57}Cu_{0,88}Al_{0,61})_{3,06}[SO_4]_{1,97}(OH)_6$.
6. $(Pb_{0,94}K_{0,07})_{1,01}(Fe_{1,52}Cu_{0,81}Al_{0,63})_{2,96}[SO_4]_{2,04}(OH)_6 4H_2O$.
7. $(Pb_{0,91}K_{0,10})_{1,01}(Fe_{2,08}Cu_{0,72}Al_{0,19})_{2,99}[SO_4]_{2,00}(OH)_6 4H_2O$.
8. $(Pb_{0,90}K_{0,13})_{1,03}(Fe_{2,04}Cu_{0,75}Al_{0,19})_{2,98}[SO_4]_{1,99}(OH)_6 3{,}5H_2O$.

Состав домерзлотных разностей биверита (см. табл. 39, ан. 1, 2) из Дукатского и Арылахского месторождений сопоставим по количеству воды с некоторыми ранее известными находками этого минерала из месторождений Бивер, США [166; 218] и Учкотлы-мискан в Средней Азии [48] (ан. 3–5). Вода составляет от 8 до 10%, что отвечает содержанию шести ОН-групп в формуле. В отличие от указанных, криогенные мета-

кристаллы из Дукатского месторождения (ан. 6–8) содержат дополнительную молекулярную воду, что в сумме составляет от 10 до 16%, и примесь калия, возможно, сохранившуюся при замещении (перекристаллизации) домерзлотного ярозита, по которому развивался биверит.

В биверите из Дукатского месторождения по результатам спектрального полуколичественного анализа (15 проб) отмечаются следующие примеси (%): Ag 0,01–0,1; Be 0,0003; Cd 0,003–0,02; Cu >1; Mn 0,06–0,08; Pb >1; Sb 0,001–0,3; Sn 0,003–0,03; Ti 0,001–0,02; Zn 0,06–1,0; Zr 0,006–0,02; Y 0,003; Ca 0,1; Al 10,0; Mg 0,1. Атомно-абсорбционный анализ (24 пробы) показал в домерзлотном биверите содержания Au от 5 до 200 г/т и Ag от 530 до 14860 г/т, обусловленные микровключениями золото-серебряных минералов.

Межплоскостные расстояния и параметры ячейки (нм) биверита из Дукатского месторождения (см. табл. 39, ан. 2) приведены ниже; они аналогичны ASTM 17-476:

d.....	0,585	0,426	0,358	0,330	0,304	0,2928	0,2868	0,2520	0,2287	0,2245
I.....	75	32	27	13	95	15	30	23	46	13
hkl...	101	–	110	–	113	202	006	024	122	116

a=0,720; c=1,694

С учетом указанных параметров решетки и химического состава (см. табл. 39, ан. 2) рассчитанная плотность домерзлотного биверита равна 4,34 г/см^3, в справочной литературе 4,36 г/см^3 [18].

Биверит названного месторождения на термической кривой (см. рис. 7) имеет обычные эндотермические пики в области 440, 550°С, что соответствует выделению 10% воды, и при 780, 850°С, что свидетельствует о десульфатизации. Кроме того, отмечаются разновидности минерала с дополнительным пиком 140°С, что указывает на присутствие в них молекулярной H_2O в количестве 4–5%.

ИК-спектр биверита (см. рис. 8, табл. 40) из Дукатского месторождения снят впервые. Для него типично наличие разреженных широких полос поглощения, свидетельствующих о большом структурном несовершенстве минерала. Необходимо обратить внимание на присутствие в спектре полос, связанных с наличием в сульфате молекулярной H_2O. Сульфатный анион минерала характеризуется заниженной симметрией (до $C_2\nu$-$C_3\nu$), что выразилось в активности частот ν_1 и ν_2 спектров и в расщеплении полос ν_3 и ν_4 на три-четыре компоненты [80].

Таблица 40

Характеристические частоты ИК-спектра (см$^{-1}$) биверита Дукатского месторождения

νOH	νH_2O	δH_2O	SO_4-анион				Me-OH
			ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
3700 ср. 3625 ср.	3465 с.ш. 3380 с.ш.	1620 ср.	910 сл.	465 с. 415 ср.	1085- 1020 с.	662 сл. 620-585- 545 с. ш.	810 сл.

Биверит широко распространен в верхних горизонтах зоны гипергенеза и сформирован как в домерзлотных, так и криогенных условиях. Он образуется за счет англезита или непосредственно галенита в кислой среде, преимущественно на начальной стадии гипергенного процесса.

О С А Р И З А В А И Т — $Pb(CuAl)_3[SO_4]_2(OH)_6$ (тригональная сингония). Цвет осаризаваита зеленовато-желтый в зоне гипергенеза изученных месторождений, матово-зеленый — на месторождении в Брокен-Хилл (Австралия) [226], голубой — в Шварцвальде (Германия) [252]. Блеск стеклянный. Хрупкий. В воде и HNO_3 не растворяется, а в концентрированных HCl и H_2SO_4 растворяется при нагревании [264].

В зоне гипергенеза месторождений Дукатского района осаризаваит совместно с другими гипергенными минералами образует крупные (до 5–12 см) скопления рыхлого землистого, возможно переотложенного, материала. Под микроскопом минерал представляет собой гексагональные кристаллы величиной от 0,008 до 0,03 мм, развивающиеся по англезиту. При электронно-микроскопическом исследовании обнаружены специфические сростки типа “розы”, состоящие из гексагональных тонких пластин — кристаллов (фото 58). Характерна тесная связь осаризаваита с биверитом. Отмечены тонкие, часто зональные срастания, центральная часть которых представлена осаризаваитом, а края — биверитом. Осаризаваит из месторождения Брокен-Хилл также встречается в виде псевдогексагональных кристаллов, но в отличие от вышеописанных — с выщелоченным ядром [226]. На месторождении Шварцвальд наблюдались корки почковидных срастаний и ромбоэдрических кристаллов диаметром до 1 мм [252].

Осаризаваит хорошо полируется. В отраженном свете минерал из рассматриваемых месторождений темно-серый. Отражение низкое, такое, как и у биверита (*R*=8,5–9%). Двуотражение едва заметное. Анизотропия слабая. Внутренние рефлексы сильные бесцветные или желтые. В проходящем свете бледный травяно-зеленый с едва заметным плеохроизмом. Один из показателей преломления равен 1,682, что резко отличается от значений, указывавшихся для ранее известных находок: *N*ср.=1,712 [218] и *N*ср.=1,735–1,757 [264].

Химический состав осаризаваита приведен в табл. 41. Как отмечалось ранее, осаризаваиту свойственна тесная связь с биверитом. При этом он образует зональные кристаллы, которые различаются в основном обратным содержанием железа и алюминия, и поэтому осаризаваит можно рассматривать как алюминиевый аналог биверита. Такого же мнения придерживается и С. Столбург [258] после изучения минерала из месторождения Силвер-Хилл в Аризоне. Исследование отечественных находок биверита и осаризаваита с привлечением уже известных данных [48; 166; 218; 232; 264] позволяет рассматривать оба сульфата в качестве самостоятельных минеральных типов с выделением в виде разновидности железистого осаризаваита, впервые обнаруженного в нашей стране.

Таблица 41

Химический состав осаризаваита, %

Анализ	PbO	CuO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	H_2O	∑	Cu:Fe:Al	Местонахождение
Домерзлотный									
1	33,15	11,85	0,77	17,51	26,02	10,51	99,81	30:2:68	Западная Австралия
2	35,41	12,20	4,79	13,36	24,80	9,20	99,76	32:13:55	Япония
3	35,74	9,53	4,22	14,61	25,36	10,54	100,0	26:12:62	Чили
Криогенный									
4	32,66	10,77	6,88	10,87	23,23	15,71	100,12	31:20:49	Дукатское месторождение
5	31,80	10,75	8,80	9,13	22,11	15,57	98,16	32:26:42	

Кристаллохимические формулы: 1. $Pb_{0,86}(Al_{1,99}Cu_{0,86}Fe_{0,06})_{2,91}[SO_4]_{2,23}(OH)_6$.
2. $Pb_{1,01}(Al_{1,67}Cu_{0,97}Fe_{0,38})_{3,02}[SO_4]_{1,97}(OH)_6$. 3. $Pb_{1,02}(Al_{1,84}Cu_{0,77}Fe_{0,34})_{2,95}[SO_4]_{2,03}(OH)_6$.
4. $Pb_{1,00}(Al_{1,47}Cu_{0,93}Fe_{0,60})_{3,00}[SO_4]_{2,00}(OH)_6 3H_2O$. 5. $Pb_{1,00}(Al_{1,27}Cu_{0,95}Fe_{0,78})_{3,00}[SO_4]_{2,00}(OH)_6 3H_2O$.

В отличие от ранее известных находок в Западной Австралии [218], Японии [264] и Чили [232] (см. табл. 41, ан. 1–3) в осаризаваите из Дукатского месторождения количество воды достигает 15–17% (см. табл. 41, ан. 4, 5), что позволяет отнести его к криогенной разновидности.

В мономинеральных пробах осаризаваита из вышеназванного месторождения спектральный полуколичественный анализ показал присутствие таких примесей (%): Ag 0,03–0,08; Be 0,0003; Cu >1; Mn 0,008–0,02; Pb >1; Sb 0,03; Sn 0,003–0,02; Y 0,003; Al 10; Mg 0,1. По результатам атомно-абсорбционного анализа в осаризаваите домерзлотной разновидности содержание Au варьирует от 5 до 10 г/т и Ag от 2100 до 2300 г/т (5 определений). Минерал содержит микровключения гипергенных акантита и самородного золота.

Ниже приведены межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки (нм) осаризаваита из Дукатского месторождения. Они полностью совпали с ASTM-15-178 [218] и известными для этого минерала другими данными [172; 258; 264].

d.....	0,577	0,353	0,3008	0,2881	0,2493	0,2288	0,2231	0,1920	0,1764	0,1685	0,1503
I.....	90	80	100	54	26	70	42	43	30	20	28
hkl..	101	110	021; 113	202	024	211	122	303	220	131; 223	042; 0111

a=0,706; c=1,725

Расчетная плотность осаризаваита из названного месторождения (см. табл. 41, ан. 4, 5) оказалась выше (за счет примеси Fe), чем у эталонного образца, и составила 4,60–4,64 против 4,037 и 4,167 г/см^3 (тоже расчетная) [218].

Для осаризаваита из того же месторождения на термической кривой (см. рис. 7) характерны эндотермические пики при 460 (дегидратация, 10% H_2O), 730 и 820°C (десульфатизация). Как и в случае с криогенной разновидностью биверита (или ярозита), у осаризаваита отмечен дополнительный эндоэффект в области 80°C, указывающий на наличие молекулярной H_2O.

ИК-спектр осаризаваита (см. рис. 8, табл. 42) из Дукатского месторождения сходен с приведенными в литературе [172], но проявляет некоторую индивидуальность, выражающуюся в наличии валентных колебаний H_2O в области 3400 см$^{-1}$. ИК-спектр осаризаваита во многом похож на спектр биверита.

Таблица 42

Характеристические частоты ИК-спектра (см$^{-1}$) осаризаваита Дукатского месторождения

νOH	νH_2O	δH_2O	SO_4-анион				Me-OH
			ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
3700 сл.	3490 сл. 3455 с. 3370 сл.	1620 ср.	910 сл.	470 о.сл. 460 сл.	1130- 1090 ш.с 1020 сл.	670 ср. 625- 590 с.	850 о.сл.

Осаризаваит — редкий гипергенный минерал. В настоящее время известно 7 находок минерала: Япония [264], Австралия [218; 226], Аргентина [172], Чили [232], Германия [252], Россия [38], США [258]. В России он впервые обнаружен на Дукатском месторождении. Позднее осаризаваит был встречен на Тидидском и Доронинском объектах в верхних горизонтах зон гипергенеза.

Осаризаваит характеризует домерзлотные и криогенные условия минералообразования. Минерал из домерзлотных скоплений ассоциирует с биверитом, англезитом, гётитом, ярозитом, кварцем, а также с самородным серебром и акантитом. В криогенных метакристаллах осаризаваита с биверитом, развитых по англезиту, отсутствует связь с серебряными минералами.

П Л Ю М Б О Я Р О З И Т — $PbFe_6[SO_4]_4(OH)_{12}$ (тригональная сингония). Цвет плюмбоярозита из Дукатского месторождения каштановый. Блеск стеклянный до полуалмазного. Твердость 3. Спайность по ромбоэдру.

Плюмбоярозит в зоне гипергенеза Дукатского месторождения, подобно другим минералам семейства ярозита, образует рыхлые землистые массы в ассоциации с самородным серебром, акантитом, англезитом, гётитом, находящимися в пустотах выщелачивания руд и пород (фото 59). Криогенный плюмбоярозит представлен кристаллами, формирующимися по англезиту — с периферии в виде каймы шириной до 2 см, к центру — в виде отдельных кристаллов величиной до 0,02 мм. Электронно-микроскопические снимки указывают на псевдокубическую форму кристаллов плюмбоярозита с гладкой или кавернозной поверхностью и с развивающимся по спайности гётитом (фото 60).

Плюмбоярозит из Дукатского месторождения полируется хорошо. В отраженном свете темно-серый. Отражение низкое (*R*=8–9,5%). Отмечается слабая анизотропия с желтовато-коричневыми рефлексами. В проходящем свете буроватый с заметным плеохроизмом. Одноосный отрицательный. Оптические константы: *Ng*=1,875; *Np*=1,785. Двупреломление *Ng–Np*=0,090. Интерференционная окраска зеленая четвертого порядка.

Домерзлотный плюмбоярозит из Дукатского месторождения рентгеноспектральным микроанализом не исследовался. Химический состав криогенного плюмбоярозита из указанного месторождения приведен в табл. 43. Следует обратить внимание на отсутствие каких-либо изоморфных замещений как для Pb^{2+}, так и для Fe^{3+}, столь характерных для других описанных минералов данного семейства — ярозита, биверита и осаризаваита. Теоретически, исходя из подобия структур, возможность взаимозамещения основных элементов равновероятна для каждого из них. Поэтому можно предположить, что такая “чистота” состава плюмбоярозита связана с отличием условий его образования. Возможно, имела место перекристаллизация, которая сопровождалась “очищением” от примесей, о чем свидетельствует форма выделений исследуемого минерала — самостоятельные кристаллы квадратного сечения величиной до 0,02 мм.

Таблица 43

Химический состав плюмбоярозита Дукатского месторождения, %

Анализ	PbO	Fe_2O_3	SO_3	H_2O	∑
1	18,11	38,80	25,94	16,22	99,07
2	19,71	38,60	25,87	16,22	100,40
3	19,25	38,31	25,87	16,22	99,65

Кристаллохимические формулы: 1. $Pb_{1,00}Fe_{6,00}[SO_4]_{4,00}(OH)_{12}6H_2O$. 2. $Pb_{1,09}Fe_{5,94}[SO_4]_{3,97}(OH)_{12}6H_2O$. 3. $Pb_{1,06}Fe_{5,94}[SO_4]_{4,00}(OH)_{12}6H_2O$.

Другая особенность состава плюмбоярозита — повышенное содержание воды (относительно приходящейся по формуле на OH-группу), что видно в отклонении суммы от 100% при практически идеально рассчитанной стехиометрии. Дополнительное количество воды в минерале обусловлено спецификой его структуры [262] — межслоевое

распределение Pb характеризуется резкой неравномерностью: в одном слое плотность заселения составляет 96%, в другом — всего лишь 4% [262]. В связи с этим в структуре плюмбоярозита имеется практически пустая структурная полость Pb-слоя, которая в состоянии вместить существенно больше молекул воды. Из-за повышенной гидратированности минерала можно отнести его к криогенной разновидности.

В плюмбоярозите из Дукатского месторождения по результатам спектрального полуколичественного анализа отмечены примеси (%): Ag 0,04–0,1; Be 0,0002; Cu 0,08; Mn 0,006–0,01; Sb 0,06–0,1; Ti 0,003; Y 0,001; Al 0,1; Ca 0,1; Zn 0,2. По результатам атомно-абсорбционного анализа (6 проб) в домерзлотном плюмбоярозите содержится от 0,8 до 70 г/т Au и от 300 до 7800 г/т Ag. Примеси Au и Ag неструктурные.

Показанные ниже межплоскостные расстояния и параметры ячейки (нм) плюмбоярозита из названного месторождения аналогичны ASTM -18-698:

d.....	1,127	0,627	0,595	0,507	0,464	0,384	0,366	0,348	0,312	0,307
I.....	12	25	94	10	3	4	27	20	28	100
hkl...	003	101	012	104	015	107	110	113	202	116
d.....	0,297	0,281	0,253	0,2375	0,2308	0,2254	0,2084	0,1980	0,1956	0,1833
I.....	24	9	20	10	11	25	12	50	9	29
hkl...	024	00<u>12</u>	208	122	214	00<u>15</u>	303	036	21<u>10</u>	220

a=0,731–0,733; c=3,368–3,376

Рассчитанная плотность криогенного плюмбоярозита составляет 3,95 г/см^3, в справочной литературе — 3,67 г/см^3 [18].

Плюмбоярозит того же месторождения на термической кривой (см. рис. 7) имеет эндотермические пики при 120°С (связано с наличием 6% молекулярной H_2O), 490°С (дегидратация 10% H_2O) и 760°С (десульфатизация). Экзотермические эффекты при 590 и 880°С соответствуют образованию и разрушению англезита [52].

ИК-спектр плюмбоярозита (см. рис. 8, табл. 44) из Дукатского месторождения характеризуется наличием узких полос поглощения (возможна примесь кварца, фиксирующаяся полосой в области 1190 см$^{-1}$) и, помимо стандартных деформационных и валентных колебаний в области низких частот [80], имеет дополнительные полосы поглощения, указывающие на наличие молекулярной H_2O. По ИК-спектру плюмбоярозит более сходен с ярозитом, чем с биверитом или осаризаваитом.

Таблица 44

Характеристические частоты ИК-спектра (см$^{-1}$) плюмбоярозита Дукатского месторождения

νOH	νH_2O	δH_2O	SO_4-анион				Me-OH
			ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
3700 о.сл.	3350 с.	1625 сл.	1000-1020 с.	500 с. 475 с.	1240 сл. 1115-1075 с.	640-625 с. 585 с.	780 ср.

Плюмбоярозит в окисленных рудах полиметаллических месторождений в России и за рубежом относится к широко распространенным гипергенным минералам. Однако для описываемых месторождений он нехарактерен и обнаружен лишь на Дукатском месторождении, где ограниченно распространен по сравнению с другими минералами семейства ярозита. Минерал не создает крупных скоплений и приурочен к верхним и

средним горизонтам зоны гипергенеза. Криогенные кристаллы плюмбоярозита развиваются по англезиту. Домерзлотный плюмбоярозит ассоциирует с англезитом, биверитосаризаваитом, гётитом, брошантитом, антлеритом и акантитом, что имеет место, например, и на золото-полиметаллическом Береговском месторождении [36].

Кристаллизация плюмбоярозита осуществляется исключительно за счет англезита с привносом ионов Fe^{3+} в кислой среде. В то же время в поверхностных условиях он слабоустойчив и подобно ярозиту замещается гётитом. При этом внутренняя часть его кристаллов иногда выщелачивается с образованием каркасных текстур замещения.

Минералы группы брошантита

Представителями минералов данной группы являются *брошантит* и *антлерит*. Это широко распространенные минералы, выделяющиеся на поверхности халькогенидов меди на протяжении всего криогенного этапа и, вероятно, преимущественно на его современной стадии. Есть данные о существовании нескольких генераций этих минералов, образованных на начальном этапе формирования зоны окисления. Брошантит более распространенный минерал, чем антлерит, поэтому он описан первым.

Б Р О Ш А Н Т И Т — $Cu_4[SO_4](OH)_6$ (моноклинная сингония). Цвет брошантита на Дукатском месторождении от изумрудно- до темно-зеленого. Черта бледно-зеленая. Блеск алмазный. Твердость 3,5–4. Спайность весьма совершенная. Излом неровный. Плотность 3,8–3,9 г/см^3. В H_2O нерастворим, легко растворяется в кислотах [18].

На Дукатском месторождении брошантит представлен радиально-лучистыми кристаллами (иногда ступенчатыми на гранях), образующими щеточки в пустотах выщелачивания, или тонкими корками на поверхности гипергенных минералов (фото 61, *а*, *б*). На других объектах, например медно-оловянном месторождении Фестивальное в Приморье, отмечались кристаллы призматического габитуса величиной до 0,5 см или крупнокристаллические индивиды, состоящие из уплощенных кристаллов размером до 1 см [92]. На Удоканском месторождении брошантит был выявлен в виде мелких сферолитовых агрегатов и натеков [117].

В отраженном свете брошантит из Дукатского месторождения темно-серый. Отражение крайне низкое (*R*=8%). Двуотражения нет. Слабоанизотропен. Имеет сильные изумрудно-зеленые внутренние рефлексы. В прозрачных шлифах — зеленого цвета, с отчетливой спайностью. Оптически двуосный отрицательный, с большим 2V. Плеохроизм слабый. Показатели преломления: *Ng*≥1,780, *Np*~1,726. В.П. Постникова [92] отмечает у тонкодисперсного брошантита *N*ср.=1,737–1,754.

Сведения по химическому составу брошантита из серебряных месторождений отсутствуют; приведем химический состав (%) брошантита из зоны окисления месторождения Фестивальное [92]: CuO 66,05; MgO 0,18; CaO 0,28; Al_2O_3 1,60; Fe_2O_3 1,14; SO_3 15,68; SiO_2 2,16; H_2O 12,71; Σ=99,80. Рассчитанная по этим данным кристаллохимическая формула $(Cu_{3,87}Al_{0,15}Mg_{0,10})_{4,12}[S_{0,96}O_4](OH)_6 0{,}2H_2O$ (по первоисточнику). При расчете часть CuO (по SiO_2) и Fe_2O_3 отнесена к механической примеси хризоколлы (7%) и гётита (около 1%), а Al и Mg к изоморфным примесям. Аналогичный состав отмечается у минерала из месторождений степной части Казахстана [123].

В брошантите из Дукатского месторождения по результатам лазерного спектрального микроанализа также отмечается примесь Al, кроме того, присутствуют и другие: Zn, Ca, Mn, Fe ~1 и Pb 0,1. В рудах Удоканского месторождения установлен гидроброшантит с формулой $Cu[SO_4]_4(OH)_2 24H_2O$ [138].

Брошантит из Дукатского месторождения исследовался рентгеновским, термическим и ИК-спектроскопическим методами. Межплоскостные расстояния (нм) брошантита, аналогичные ASTM-13-398 и приведены ниже:

d....	0,61	0,52	0,382	0,312	0,289	0,264	0,258	0,249	0,243	0,236
I....	6	7	9	7	6	8	4	10	6	5
d....	0,228	0,216	0,212	0,206	0,1998	0,1961	0,1870	0,1813	0,1732	0,1664
I....	4	6	5	5	5	4	4	6	8	5

Для брошантита в смеси с халькантитом на термической кривой (см. рис. 7) характерны эндоэффекты при 490 (выделение ~ 12% конституционной H_2O) и 880°С (десульфатизация). Пик 880°С может принадлежать и халькантиту, для него также типичны указанные на графике эндоэффекты 180 и 220°С. Для брошантита Удоканского месторождения установлены эндоэффекты при 180, 460, 740 и 1000°С [81].

ИК-спектр брошантита (см. рис. 8, табл. 45) характеризуется наличием разреженных относительно узких полос поглощения, свидетельствующих о структурном совершенстве минерала. Для сульфатного аниона минерала типично расщепление полос спектров на четыре компоненты. Положение полос поглощения в области частот 3500–4000 $см^{-1}$ отвечает валентным колебаниям ОН-группы, вблизи 775 $см^{-1}$ – воде, координационно связанной с атомами металла — Cu-OH; это соответствует ранее известным данным [80]. В интервале частот 1400–1430 $см^{-1}$ отмечается «пилообразная» линия, на которой пики четко не выделяются; на известных спектрах — отчетливо фиксируются [20].

Таблица 45

Характеристические частоты ИК- спектра ($см^{-1}$) брошантита Дукатского месторождения

νOH	SO_4-анион			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
3680 сл. 3580 сл. 3380 сл.	990 сл. 940 сл.	505 сл. 470-465- 420 ср.	1120- 1085 с.ш.	628 ср. 603- 598 с.

Брошантит — широко распространенный гипергенный минерал. На серебряном Дукатском и оловянном Фестивальном месторождениях он распространен на самых верхних горизонтах зоны гипергенеза, но иногда прослеживается до глубины 70 м. На медно-молибденовом Коунрадском месторождении прямо противоположное распределение минерала, т. е. брошантит встречается в нижних частях зоны окисления, тогда как вблизи поверхности не наблюдается [123].

На Дукатском месторождении брошантит формируется раньше антлерита малахита, атакамита, гётита и позже англезита, ярозита, биверита, осаризаваита. На месторождении Фестивальном он развивается по халькозину и куприту, ассоциирует с антлеритом, малахитом и позднякитом, гидроксидами железа, азуритом. Среди них брошантит является более ранним [92].

Брошантит образуется в начальной стадии формирования зоны гипергенеза в слабокислой среде при pH=5–6 и Eh=0,4–0,5 в результате гидролизной реакции $4[CuHSO_4]^+ + 6H_2O \rightarrow Cu_4SO_4(OH)_6 + SO_4^{2-} + 10H^+$ [151] или путем непосредственного за-

мещения сульфидных минералов, обычно халькозина или ковеллина [123]. На более поздних стадиях, преимущественно в областях с сухим, полупустынным климатом или в северных районах, он кристаллизуется на протяжении всего криогипергенного этапа развития с преобладающей концентрацией в современной мерзлотной зоне.

А Н Т Л Е Р И Т — $Cu_3[SO_4](OH)_4$ (ромбическая сингония). Цвет минерала на Дукатском месторождении ярко-зеленый (подобен цвету "медицинской зеленки"), на Асгатском — яблочно- и темно-зеленый. Блеск стеклянный. Твердость 3,5. Плотность 3,88 г/см^3. Слабо просвечивает, на воздухе быстро тускнеет [18].

Антлерит в зоне окисления серебряных месторождений встречается в виде землистых, тонкозернистых агрегатов, мелкокристаллических корочек и мелких прожилков, иногда развивающихся непосредственно по халькозину и халькопириту. Аналогичные формы отмечаются и на других месторождениях, например оловянном Фестивальном и медном Удоканском [92; 117]. Микроскопическое изучение показало, что на Асгатском месторождении минерал представлен прожилками (мощность 0,2 мм) тонкокристаллического строения с ультрамелкими включениями самородного серебра, на Дукатском — хорошо ограненными короткопризматическими кристаллами размером <1 мм, образованными в пустотах выщелачивания руд (фото 61, *в*).

Антлерит из изученных месторождений полируется хорошо. В отраженном свете темно-серый. Коэффициент отражения низкий (*R*=8%). Двуотражения нет. Слабоанизотропен. Имеет сильные изумрудно-зеленые внутренние рефлексы. В проходящем свете светло-зеленый с отчетливым плеохроизмом. Оптически двуосный положительный. Угасание прямое. Показатели преломления: *Ng*=1,780–1,789, *Np*=1,730–1,734. Дисперсия сильная.

В составе антлерита из Асгатского месторождения отмечено незначительное количество Fe, а также примесь Sb (табл. 46, ан. 1). Если предположить изоморфизм $[SO_4]^{2-} \leftrightarrow [SbO_4]^{3-}$, то замещение составляет 31%. Для установления достоверности такого замещения необходимо продолжить изучение состава этого минерала. Источником сурьмы мог быть тетраэдрит, по которому развивался антлерит. Для сравнения приведем состав антлерита из Фестивального месторождения; в нем выявлены достаточно "традиционные" примеси Fe и Al (см. табл. 46, ан. 2), а также (%): ZnO 0,03; MgO 0,02 и CaO 0,01 [92]. Кроме того, на месторождении Брокен-Хилл известны разновидности антлерита с повышенным содержанием Pb (4,02%) и Zn (0,31%) [163].

Таблица 46

Химический состав антлерита, %

Анализ	CuO	FeO	SO_3	Al_2O_3	Sb_2O_5	H_2O	∑	Месторождение
1	59,14	3,56	12,81	–	11,65	9,89	97,05	Асгатское
2	65,63	2,33	21,02	1,09	–	10,66	100,73	Фестивальное

Кристаллохимические формулы: 1. $(Cu_{2,91}Fe_{0,19})_{3,10}[SO_4]_{0,62}[SbO_4]_{0,28}(OH)_4$.
2. $(Cu_{2,90}Fe_{0,10}Al_{0,08})_{3,08}[SO_4]_{0,92}(OH)_4$.

В антлерите из Дукатского месторождения по результатам спектрального полуколичественного анализа отмечаются примеси (%): Ag 0,003; Pb 0,02; Zn 0,01; Ca 0,1; Al 0,1; Ti 0,004; V 0,001. В антлерите из Удоканского месторождения, кроме перечисленных, в незначительном количестве присутствуют W, Ni, Be [81]. По результатам атомно-абсорбционного анализа по трем образцам антлерита из Дукатского месторождения установлено содержание Au от 0,09 до 0,13 г/т и Ag от 270 до 300 г/т за счет механической примеси.

Приведенные ниже межплоскостные расстояния (нм) антлерита из Дукатского месторождения аналогичны ASTM-7-407.

d.....	0,68	0,60	0,54	0,49	0,382	0,360	0,341	0,278	0,269	0,258
I.....	4	7	7	9	4	8	6	4	10	10
d.....	0,250	0,245	0,227	0,213	0,207	0,204	0,1943	0,1843	0,1818	0,1640
I.....	5	4	4	10	4	4	4	5	5	7

Уточненная структура минерала приведена в работе [192].

На термической кривой (см. рис. 7) у антлерита из указанного месторождения отмечаются два эндотермических эффекта — в области 500 (выделение ~10% H_2O) и 840°С, из Удоканского — дополнительный эффект в интервале 1050–1070°С [117].

В ИК-спектре антлерита (см. рис. 8, табл. 47) положение полос поглощения в области низких частот характеризует сильно расщепленные валентные колебания SO_4-аниона и (в области 788 $см^{-1}$) пары Me–OH, что соответствует известным данным [80]. При сравнении ИК-спектра антлерита с подобным брошантита видно, что у антлерита более сильные полосы поглощения, свидетельствующие о его хорошей кристаллизации.

Таблица 47

Характеристические частоты ИК- спектра ($см^{-1}$) антлерита Дукатского месторождения

νOH	SO_4-анион			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
3570 ср. 3480 ср.	990 с. 875- 850 с.	512-495с. 455 ср. 420 с.	1155 ср. 1110- 1070 с.	665 сл. 635-610- 600 с.

Антлерит — широко распространенный гипергенный минерал, встречается практически во всех окисленных медных рудах. Наиболее крупным месторождением антлерита считается Чукикамата в Чили, где он является основным медным минералом. Крупные кристаллы антлерита, хорошо известные в музеях мира, — образцы из месторождения Бисби, Аризона. В зоне окисления серебряных месторождений антлерит хотя и широко распространен, но уступает подобному минералу — брошантиту. На Дукатском месторождении антлерит встречается главным образом на средних горизонтах, реже на верхних, на Асгатском — преимущественно на верхних. Антлерит ассоциирует с брошантитом, ковеллином, англезитом, ярозитом, гидроксидами Fe, малахитом, редко с самородным серебром. В зоне окисления минерал достаточно устойчив, но иногда замещается брошантитом и атакамитом.

Антлерит — типичный минерал аридного климата, в том числе криогенного, чем и объясняется его широкое распространение в полупустынных и высокогорных областях. По мнению Л.К. Яхонтовой [151], он образуется в начальную “сульфатную” стадию окисления сульфидов меди в слабокислой среде при pH=5–6 и Eh=0,4–0,5 в результате гидролизной реакции $3[CuHSO_4]^+ + 4H_2O \rightarrow Cu_3[SO_4](OH)_4 + 2SO_4^{-2} + 7H^+$. Антлерит описываемых серебряных месторождений формируется в основном в процессе криогенеза с преимущественным развитием на современном этапе.

Г И П С — $Ca[SO_4]2H_2O$ (моноклинная сингония). Цвет гипса на изученных месторождениях белый. Отдельные кристаллы часто водяно-прозрачные и бесцветные. В зависимости от цвета примесей окрашен в серый, медово-желтый, красный, бурый и черный цвет. Блеск стеклянный, жирный до перламутрового. Твердость 1,5. Спайность весьма совершенная. Растворяется в H_2O.

В зоне окисления серебряных месторождений гипс встречается в виде тонкозернистых и пластинчатых агрегатов, слагающих корки на породах или рудных образованиях. Иногда скопления гипса имеют форму извилистых прожилков или линз, мощность которых колеблется от первых миллиметров до 10–15 см. Под микроскопом гипс представляет собой выделения волокнистой формы.

В проходящем свете гипс из серебряных месторождений бесцветный, характерна низкая интерференционная окраска. Оптически двуосный положительный. Показатели преломления: *Ng*=1,530; *Nm*=1,523; *Np*=1,520.

В химическом составе гипса из Тидидского месторождения отмечаются незначительные примеси Mg и Fe (табл. 48).

Таблица 48

Химический состав гипса, %

Анализ	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	H_2O	∑
1	30,35	0,19	0,49	49,44	19,50	99,97
2	31,48	0,15	0,50	47,45	20,02	99,60

Кристаллохимические формулы:
1. $(Ca_{0,98}Fe_{0,01}Mg_{0,01})_{1,00}[SO_4]_{1,00}1,8H_2O$. 2. $(Ca_{0,97}Fe_{0,01}Mg_{0,01})_{0,99}[SO_4]_{1,01}1,9H_2O$.

По результатам спектрального полуколичественного анализа (10 проб) гипс из Дукатского месторождения характеризуется многообразием примесей (%): Ag 0,0001–0,001; Be 0,0002; Cd 0,002; Cu 0,001–0,04; Mn 0,006–0,2; Pb 0,008–0,2; Sn 0,003; Ti 0,003; V 0,001; Zn 0,01–01; Zr 0,004–0,01; Y 0,003; Al 0,5–1,0; Mg 0,001–0,2. Атомно-абсорбционный анализ показал содержание Au от 0,1 до 0,7 г/т и Ag от 0,10 до 34,0 г/т.

Межплоскостные расстояния (нм) гипса из Тидидского месторождения (см. ниже) аналогичны ASTM-21-816:

d.....	0,760	0,428	0,380	0,306	0,287	0,268	0,222	0,2085	0,1898	0,1812
I.....	80	100	66	30	100	23	20	16	20	25

Расчетная плотность гипса из названного месторождения составляет 2,1 г/см^3; в справочной литературе — 2,3 г/см^3 [18].

Для гипса из Дукатского месторождения получена типичная для этого минерала термическая кривая (см. рис. 7) с эндотермическими эффектами при 180 (дегидратация до полугидрита, выделилось 15% H_2O) и 220°С (полное обезвоживание, еще 6% H_2O), а также экзотермическим при 380°С (превращение в нерастворимый ангидрит).

ИК-спектр гипса (см. рис. 8, табл. 49) из того же месторождения имеет обычные [80] для него полосы поглощения, характеризующие валентные и деформационные колебания молекул воды, а также полосы колебаний SO_4^{2-}-группы.

Гипс — широко распространенный минерал, но как гипергенный относительно редок. На Асгатском и Дукатском месторождениях в зоне гипергенеза зафиксирован во всех рудных зонах преимущественно на верхних горизонтах в виде мелких выделений в смеси с ярозитом, гётитом, гематитом, церусситом, малахитом и монтмориллонитом.

Значительные, но редкие, скопления гипса (практически мономинерал) обнаружены на Тидидском месторождении; кроме того, гипс в ассоциации со смитсонитом и гётитом цементирует минералы ранних стадий гипергенеза.

Таблица 49

Характеристические частоты ИК-спектра ($см^{-1}$) гипса Дукатского месторождения

Me-OH	νH_2O	δH_2O	SO_4-анион			
			ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
860 ср.	3545 сл. 3490 сл. 3400 с.	1625 о.с.	1005 сл.	460 сл. 415 сл.	1145- 1105 с.	665 с. 600 с.

На Асгатском месторождении основным источником Са для гипса является сидерит, в котором содержится около 1% CaO, на Дукатском — родонит и родохрозит, на Тидидском и Гольцовом, скорее всего, вмещающие осадочные породы. Гипс образуется на средних стадиях формирования зоны окисления. Значительные массы его возникают в результате гидратации ангидрита [18].

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СУЛЬФАТ-КРИСТАЛЛОГИДРАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Представлены сульфатами железа (*ссомольнокит*, *роценит*, *сидеротил*, *меланте-рит*), цинка (*ганнингит*, *госларит*), магния (*кизерит*, *гексагидрит*) и меди (*бонат-тит*, *халькантит*). Эти образования принадлежат к категориии минералов-эфемеров. Их формирование связано с окислением сульфидов в криогенной обстановке и в условиях техногенеза (при отработке месторождений). Описание водных сульфатов приведено по металлам, входящим в состав минерала, в порядке их распространенности, а внутри групп — по степени возрастания количества воды.

С С О М О Л Ь Н О К И Т — $Fe[SO_4]H_2O$ (моноклинная сингония). Цвет ссомольнокита на рассматриваемых месторождениях белый или нежно-кремовый, в зависимости от примесей приобретает зеленоватый, голубоватый, желтоватый или серый оттенок. Блеск стеклянный. Твердость 2,5–3,5. Плотность 3,18 г/$см^3$. Хрупкий, излом неровный. В H_2O ссомольнокит растворяется медленно, горький на вкус. Легко растворяется в HCl [18].

Ссомольнокит в зоне окисления серебряных месторождений образуется в виде корочек, налетов, различных натечных форм, рыхлых агрегатов на поверхности стенок трещин, в пустотах вмещающих пород. Часто имеет мучнистый вид — это наиболее дисперсный минерал среди других сульфат-кристаллогидратов. Необычная находка ссомольнокита обнаружена в Болгарии, где в одной из поверхностных разведочных выработок в районе г. Гоце была найдена обуглившаяся шишка, заключенная в плиоценовом кизельгуре, на чешуйках и в трещинах которой отложился ссомольнокит в виде очень тонких сталактитообразных выделений длиной 0,05 мм [114].

В проходящем свете у ссомольнокита из изученных месторождений средний показатель преломления ~1,6. Четко анизотропен.

Сведения по химическому составу ссомольнокита серебряных месторождений отсутствуют. Для информации в табл. 50 приведены данные о составе минерала из зоны окисления сульфидных месторождений Сташица, Польша [21] и Гоце, Болгария, [114], свидетельствующие об изоморфном замещении $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg^{2+}$ и в меньшем количестве $Fe^{2+} \leftrightarrow Mn^{2+}$.

Таблица 50

Химический состав ссомольнокита, %

Анализ	FeO	MgO	MnO	SO_3	H_2O	Σ	Месторождение
1	27,49	10,42	0,18	51,53	10,48	100,10	Сташица
2	35,50	5,50	–	50,50	6,70	98,20	Гоце

Кристаллохимические формулы: 1. $(Fe_{0,60}Mg_{0,40})_{1,00}[SO_4]H_2O$. 2.$(Fe_{0,78}Mg_{0,22})_{1,00}[SO_4]H_2O$.

Ссомольнокит из Дукатского месторождения по результатам лазерного спектрального анализа также содержит (%) примеси Mg и Mn (по 1,0), а кроме того, Pb, Zn, Cu (0,02–0,04); Co (0,001); Be (0,0001).

Приведенные ниже межплоскостные расстояния и параметры ячейки (нм) ссомольнокита из Дукатского месторождения сопоставимы с ASTM-21-925. Чуть увеличенный параметр решетки *b* по сравнению с эталонным (*b*=0,7468 нм) обусловлен, вероятно, присутствием изоморфного Mn, а повышенные содержания Mg не вносят изменения в элементарную ячейку [206].

d.....	0,485	0,481	0,346	0,337	0,330	0,311	0,258	0,253
I.....	7	4	10	4	6	8	6	8
hkl	011	111	111, 200	$21\bar{1}$	120	$20\bar{2}$	$12\bar{2}$	220

a=0,7666 ± 0,015; b=0,7520 ± 0,007; c=0,7079 ± 0,018;

α=γ=90°; β=115,99 ± 0,16°.

Ссомольнокит из Гольцового месторождения характеризуется эндотермическими эффектами в области 150, 320 (дегидратация, выделилось 11% H_2O), 520 и 730°C.

Ссомольнокит — типичный гипергенный минерал. Он распространен во всех минеральных типах серебряных месторождений Дукатского рудного района и Монголии. Развивается преимущественно в верхних горизонтах зоны гипергенеза в смесях с другими, относительно маловодными, кристаллогидратами: роценитом, сидеротилом и ганнингитом. Наиболее характерен для современных и техногенных процессов минералообразования. На воздухе неустойчив, в комнатных условиях через несколько месяцев переходит в роценит, через год — в мелантерит. Возможны и обратные превращения: ссомольнокит — результат высыхания (вымораживания) роценита.

Образуется ссомольнокит при окислении пирита, марказита и других сульфидов железа. Его развитие характеризует начальные стадии формирования зоны гипергенеза. Минерал выделяется в криогенной среде (процесс вымораживания) в результате кристаллизации из медленно движущихся концентрированных сернокислых растворов с pH≈3 [151].

Р О Ц Е Н И Т — $Fe[SO_4]4H_2O$ (моноклинная сингония). Цвет роценита в зоне окисления серебряных месторождений белый, желтоватый и бледно-зеленовато-голубой в смеси с ганнингитом и ссомольнокитом. Блеск тусклый. Твердость 2–3. Хорошо растворяется в H_2O, горький на вкус.

Роценит на серебряных месторождениях образует натечные формы: пленки, налеты, хлопьевидные конкреции, сахаровидные и тонковолокнистые корки мощностью от нескольких миллиметров до 5 см, покрывающие рудную массу и стенки выработок.

Изучение оптических свойств роценита затруднено дисперсностью частиц. Для роценита из Дукатского месторождения удалось измерить лишь *N*ср.=1,5. По сведениям Е. Ларсена [67], в проходящем свете минерал анизотропен, двуосный отрицательный, 2V=90°. Показатели преломления: *Ng*=1,543; *Nm*=1,535; *Np*=1,526.

Данные химического состава образца роценита из Дукатского месторождения показаны в табл. 51. Трудности расчета такого анализа обусловлены не вполне ясным количеством в пробе тех или иных фаз и возможностью присутствия в них примеси изоморфного марганца. Различные варианты расчета показали, что наиболее удачный отвечает содержанию в пробе 7% ганнингита, что согласуется с рентгеновскими данными, и отнесению всего Mn и части Zn к изоморфной примеси в роцените. Только в этом случае получается удовлетворительная стехиометрия состава Zn-Mn-роценита. Роценит из месторождений других минеральных типов не содержал изоморфной примеси Zn и Mn [2; 139; 148; 203; 207], и лишь в медно-никелевых рудах Норильского района отмечалась в нем примесь Ni до 14% [148].

Таблица 51

Результаты исследования химического состава образца роценита (с ганнингитом) из Дукатского месторождения

Компонент	%*	Молекулярное содержание	Ганнингит, молекулярное содержание	Роценит	
				Молекулярное содержание	Молекулярные отношения
FeO	22,26	309	–	309	0,81
MnO	1,91	27	–	27	0,09
ZnO	6,99	86	58	28	0,08
SO_3	34,96	437	58	379	1,00
$H_2O^{\pm}$	29,80	1655	58	1597	4,00
$\frac{\Sigma}{\%}$	95,92	$\frac{2514}{100}$	$\frac{174}{7}$	$\frac{2340}{93}$	

* Содержит примеси SiO_2, CaO и Al_2O_3 в сумме около 3%.

Кристаллохимическая формула $[\,Fe^{2+}_{0,81}Mn^{2+}_{0,09}Zn^{2+}_{0,08}\,]_{0,98}[SO_4]4H_2O$.

Полуколичественный спектральный анализ выявил примеси (%): Zn и Mn до 1; Mg до 0,2; Ca и Al до 0,1; Pb 0,04; Sb и Cu до 0,02. Атомно-абсорбционный анализ (6 проб) показал содержание Au от 0,1 до 6,0 г/т и Ag от 15 до 600 г/т (присутствуют механические примеси).

Межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки (нм) роценита из Дукатского месторождения сопоставимы с ASTM-16-699 [203] и показаны ниже:

I.....	0,681	0,544	0,511	0,473	0,445	0,396	0,360	0,338	0,329	0,323
d.....	25	70	10	20	100	60	10	50	30	50
hkl..	011; 020	110	021	101	111; 120	002	130	040	131	$\bar{1}12$
I.....	0,2980	0,2951	0,2898	0,2761	0,2718	0,2668	0,2565	0,2430	0,2369	0,2266
d.....	35	60	20	20	20	20	40	40	30	30
hkl...	032	140	210	$\bar{1}41$	220; 211	$\bar{1}32$	051; 221	$\bar{1}03$	$\bar{2}31$; $\bar{1}42$	123; 060

a=0,5957 ± 0,005; b=1,3603 ± 0,006; c=0,7951 ± 0,006;

α=γ=90°; β=90,86 ± 0,08°

Расчетная плотность роценита из указанного месторождения составляет 2,3 г/см^3, что идентично справочным данным — 2,2–2,3 г/см^3 [18].

На его термической кривой четко наблюдаются эндотермические эффекты в области 120, 330, 520, 730, 840 и 890°С (см. рис. 7). Содержание H_2O в роцените около 30%.

На ИК-спектре (см. рис. 8, табл. 52) данного минерала видны широкие размытые валентные (ν) и деформационные (δ) полосы поглощения колебаний молекул H_2O, а также низкочастотные, относительно узкие и расщепленные на две-три компоненты, полосы поглощения колебаний SO_4-группы с небольшим (до $C_3\nu$) снижением симметрии иона SO_4. Ni-роценит из медно-никелевых месторождений Норильского района характеризовался значительно большей асимметрией SO_4-группы [148].

Таблица 52

Характеристические частоты ИК-спектра (см$^{-1}$) роценита Дукатского месторождения

νH_2O	δH_2O	SO_4-анион				Me-OH
		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
3380 – 3290 с.	1620 с. 1500 сл.	1020 с.	475 ср.	1150 – 1090 с.	665 ср. 620 ср. 600 ср. 525 ср.	815 с.

Роценит — широко распространенный гипергенный минерал во всех минеральных типах серебряных месторождений. Минерал также обнаружен в угольных пластах Камбрийского угольного поля, обогащенных пиритом и марказитом [281], в лигнитовых слоях Западной Македонии [158], в пиритизированном песчанике, поднятом со дна Японского моря [113], в глинах Фридланда, Германия [277]. Обычно роценит наблюдается в ассоциации с другими водорастворимыми сульфатными минералами (копиапитом, пиккерингитом, эпсомитом, чермигитом, гипсом), а также ярозитом, сидеритом, гётитом.

На изученных серебряных объектах роценит выявлен во всем профиле зоны гипергенеза в ассоциации с другими сульфат-кристаллогидратами (медистым сидеротилом, ганнингитом, ссомольнокитом), а также англезитом, гётитом, гематитом, гипсом, однако распределен неравномерно. Кроме того, мономинеральные агрегаты роценита часто нарастают в виде корок и налетов как на окисленные руды, так и на вмещающие породы, и хорошо прослеживаются в горных выработках, при отработке месторождений.

Роценит в зоне гипергенеза серебряных месторождений — продукт преобразования сульфидов железа (пирита, марказита и др.). Минерал сохраняется в криогенной зоне гипергенеза в условиях пониженной влажности или в аридном климате.

С И Д Е Р О Т И Л — $Fe[SO_4]5H_2O$ (триклинная сингония). Цвет сидеротила белый, бледно-зеленоватый или желтоватый. Медистая разновидность сидеротила, впервые в СНГ обнаруженная в зоне гипергенеза серебряного Дукатского месторождения, имеет голубоватую окраску. Блеск стеклянный. Твердость 2–3. Хрупкий. Легко растворим в H_2O. Горький, вяжущий на вкус.

Медистый сидеротил представлен волокнистыми корочками и игольчатыми кристаллами в смеси с другими водорастворимыми сульфат-кристаллогидратными соединениями.

В проходящем свете минерал из Дукатского месторождения бледно-голубоватый. Средний показатель преломления равен 1,525, что сопоставимо со справочными данными [46].

В результате пересчета химического анализа одного из образцов из Дукатского месторождения (табл. 53) после исключения части вещества на примесь в пробе англезита (около 4%) и ганнингита (около 9%) получена формула медистого сидеротила с несколько заниженным содержанием H_2O. По составу минерал оказался полностью идентичным медистому сидеротилу $Fe_{0,55}Cu_{0,45}[SO_4]5H_2O$, впервые обнаруженному в окисленных рудах одного из месторождений в шт. Невада (США) [203] и являющемуся промежуточным членом изоморфного ряда сидеротил $FeSO_45H_2O$ — халькантит $CuSO_45H_2O$. В химическом составе собственно сидеротила содержание FeO — 30% (месторождение Идрия, Италия) [46].

Таблица 53

Результаты исследования химического состава медистого сидеротила (в смеси с англезитом и ганнингитом) из Дукатского месторождения

Компонент	%	Молекулярное содержание	Молекулярное содержание (англезит, ганнингит)	Медистый сидеротил	
				Молекулярное содержание	Молекулярные отношения
FeO	13,4	186	–	186	0,57
ZnO	5,6	69	69	–	–
CuO	10,7	134	–	134	0,43
PbO	9,0	40	40	–	–
SO_3	36,7	458	110	348	1,09
$H_2O^{\pm}$	25,5	1417	69	1348	4,20
$\frac{\Sigma}{\%}$	100,9	$\frac{2304}{100}$	$\frac{288}{13}$	$\frac{2016}{87}$	

Кристаллохимическая формула $Fe_{0,57}Cu_{0,43}[SO_4]_{1,09}4,2H_2O$.

Медистый сидеротил согласно результатам полуколичественного спектрального анализа содержит следующие примеси (%): Cu >1; Ca, Al, Mg 0,1–1,0; Zn, Pb, Mn 0,06–0,6; Sb 0,04; Bi, Cd, Co, Sn, Ti, Y 0,001–0,002; Ag 0,0006–0,003. Атомно-абсорбционный анализ отмечает Au и Ag (0,3 и 20 г/т).

Межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки (нм) медистого сидеротила из Дукатского месторождения приведены ниже; они близки к таковым у собственно сидеротила по ASTM-22-357 [203], но углы ячейки существенно отличаются (по [203] — α=97,15°; β=109,40°; γ=75,0°), что, возможно, свидетельствует о структурном различии этих сульфатов.

d.....	1,03	0,568	0,555	0,505	0,492	0,458	0,433	0,405	0,390	0,369
I.....	3	86	70	50	100	10	20	20	60	90
hkl....	010	100	110	011	101	110	120	121	021	021
d.....	0,345	0,327	0,323	0,306	0,294	0,2868	0,2762	0,2696	0,2560	0,2493
I.....	30	40	80	40	40	30	40	90	20	10
hkl....	120	130	111	121	221	200	122	012	131	230

a=0,626; b=1,063; c=0,606;
α=92, 8°; β=110,10°; γ=77,51°.

Рассчитанная плотность медистого сидеротила равна 2,15 г/см^3, что идентично справочным данным (2,2 г/см^3) [100].

Термическая кривая (см. рис. 7) данного минерала имеет эндотермические эффекты в области 120 и 330°С (выделение ~25%H_2O), а также 660, 780, 800 и 860°С, что согласуется с характером кривых дифференциального термического анализа (ДТА) для сульфат-кристаллогидратов.

ИК-спектр (см. рис. 8, табл. 54) медистого сидеротила имеет очень широкую полосу поглощения валентных (νH_2O) и слабовыраженную — деформационных колебаний (δH_2O) молекул воды. Полоса, характеризующая воду, координационно связанную с атомом металла, в отличие от халькантита (в спектре $CuSO_45H_2O$ вблизи 875 см$^{-1}$ [80]), смещена в область более низких частот. Полосы валентных колебаний SO_4-группы медистого сидеротила по сравнению с таковой роценита слабее по интенсивности и более размытые, но характер спектров практически одинаков.

Таблица 54

Характеристические частоты (см$^{-1}$) медистого сидеротила Дукатского месторождения

νH_2O	δH_2O	SO_4-анион				Me-OH
		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
3310 ср.	1620 ср. 1500 сл.	1010 ср.	465 сл.	1150 с. 1105 с.	665 сл. 615 ср. 600 с. 525 ср.	825 ш.с.

Медистый сидеротил — очень редкий гипергенный минерал. На Дукатском месторождении отмечается по всему профилю зоны гипергенеза, вплоть до глубины 250 м. Наиболее типичны смеси минерала с ссомольнокитом, роценитом, ганнингитом и англезитом. Реже встречается в ассоциации с госларитом, халькантитом, брошантитом, ярозитом, биверитом, осаризаваитом, антлеритом, гипсом и гётитом.

Медистый сидеротил образуется в современной криогенной обстановке, в том числе и при отработке месторождений как техногенный минерал. Известно, что сидеротил кристаллизуется из сернокислых рудничных вод при pH=2,4 (месторождение Мазаран) [154]. На некоторых месторождениях Калифорнии и Невады сидеротил отмечен как продукт изменения (дегидратации) мелантерита [46; 203].

М Е Л А Н Т Е Р И Т — $Fe[SO_4]7H_2O$ (моноклинная сингония). Цвет минерала на изученных месторождениях бледно-желтый и бурый, на других бывает зеленый, голубой, белый, изредка темно-серый или серовато-черный. Блеск сильный стеклянный. Твердость 2–3. Спайность совершенная и ясная. Плотность 1,8–1,9 г/см^3. Хрупкий. Легко растворяется в H_2O. Вкус кисловато-горький, вяжущий [18].

В зоне окисления серебряных месторождений мелантерит входит в состав рыхлых агрегатов или образует различные натечные формы (корки, налеты, конкреции) на стенках горных выработок. На других объектах минерал представлен кристаллами изометричной, коротко- и длиннопризматической, ромбоэдрической, игольчатой, пластинчатой и волокнистой формы или волосовидными “локонами” и кораллоподобными выделениями [64; 108; 117; 251].

В отраженном свете цвет мелантерита из Асгатского месторождения темно-серый, отражение низкое (*R*=3–4%). Анизотропен. Внутренние рефлексы бесцветны.

Сведения о химическом составе мелантерита из рассматриваемых серебряных месторождений отсутствуют. Для информации приведен состав минерала из разных месторождений. Мелантерит из лигнитовых слоев в Западной Македонии характеризуется “чистотой” состава (табл. 55, ан. 1) [158], а в мелантерите из зоны окисления пиритных бокситов Южного Урала отмечаются примеси Al и Si, обусловленные составом вмещающих пород (ан. 2) [19]. В мелантерите колчеданных месторождений провинции Саанхи (Китай) обнаружена значительная примесь Zn, что позволяет отнести данную разновидность к промежуточному члену изоморфного ряда мелантерит—госларит (ан. 3) [267]. Кроме того, для минерала известна и примесь Cu. На Змеиногорском руднике Алтая в минерале установлено до 2,21% Cu [46], а в мелантерите из отложений Керченской области выявлены такие примеси (%) как As (0,01–0,05), Mg (0,01), Ca (0,001), Si и Al [137].

Таблица 55

Химический состав мелантерита, %

Анализ	FeO	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	ZnO	H_2O	∑	Местонахождение
1	26,88	29,23	–	–	–	–	44,36	100,47	Македония
2	24,32	29,76	0,48	1,06	0,20	–	44,23	100,05	Урал
3	8,86	28,30	–	–	–	16,35	44,83	100,01*	Саанхи

Включает* 1,40% MgO, 0,27% CaO.

Кристаллохимические формулы: 1. $Fe_{1,01}[SO_4]_{0,99}7H_2O$.

2. $(Fe^{2+}_{0,91}Fe^{3+}_{0,02}Al_{0,06}Si_{0,01})_{1,00}[SO_4]_{1,00}7H_2O$.

3. $(Fe_{0,34}Zn_{0,57}Mg_{0,09}Ca_{0,01})_{1,01}[SO_4]_{0,99}7H_2O$.

Межплоскостные расстояния (нм) мелантерита из Асгатского месторождения (с глубины 100 м от поверхности) аналогичны ASTM-22-633; они показаны ниже:

d....	0,553	0,542	0,527	0,490	0,484	0,451	0,401	0,378	0,370	0,339	0,325
I....	6	4	6	100	35	10	14	60	20	8	17
d....	0,319	0,311	0,305	0,301	0,293	0,280	0,276	0,273	0,264	0,261	0,252
I....	10	9	5	5	6	5	5	17	10	7	3

Сведения по изучению мелантерита термическим и ИК-спектроскопическим методами приведены в работах [19; 51; 103; 108].

Мелантерит — широко распространенный гипергенный минерал. Встречается на серебряных месторождениях всех минеральных типов в небольших количествах. На Асгатском месторождении он фиксируется по всему профилю зоны гипергенеза и проникает на значительную глубину. По сведениям Т. Амичба [9], мелантерит может образовывать крупные скопления. Так, на касситеритовых месторождениях Северо-Востока России в пределах зоны криогипергенеза выделяются мелантеритовые горизонты мощностью до 100 м.

На серебряных месторождениях мелантерит установлен в ассоциации с гётитом, гематитом, гипсом, старкеитом, скородитом, сидеротилом, ремеритом. Подобные сообщества известны также на колчеданном Чаунском [51] и медном Удоканском месторождениях [117]. На баритовом руднике Клара (Германия), помимо перечисленных минералов, совместно с мелантеритом отмечены ромбоклаз, копиапит, галотрихит и пизанит [123, 251]. В зоне окисления пиритных бокситов Южного Урала минерал постоянно ассоциирует с галотрихитом, сидерофиллитом, фиброферритом [19].

На воздухе мелантерит крайне неустойчив, при комнатной температуре в зависимости от относительной влажности легко обезвоживается и покрывается белым порошковатым налетом сидеротила. Однако есть мнение, что мелантерит может быть устойчив и в довольно влажных местах [158]. Мелантерит образуется на начальном этапе гипергенного процесса в условиях низкого окислительного потенциала среды (<0,2В) при низкой активности O_2. Он кристаллизуется из медленно движущихся концентрированных сернокислых растворов в ходе окисления Fe-содержащих минералов при pH от 2,58 до 3,10 [154], т.е. при условиях, когда окисляется лишь входящая в их состав S, в то время как Fe (II) остается в оксидной форме [9]. Существуют данные [2, 65], согласно которым значительную роль в генезисе мелантерита играют продукты вымораживания раствора в обстановке многолетней мерзлоты. Мелантерит, концентрируя воду, создает вокруг окисляющих сульфидных зерен своеобразный “неподвижный раствор”, защищающий его от дальнейшего изменения.

Часто мелантерит развивается в условиях техногенного гипергенеза. Реакция идет в окислительной обстановке с образованием серной кислоты [9]. Скорость роста кристаллов велика, первые кристаллы появляются на стенках горных выработок уже через 1–2 месяца после их проходки.

Г А Н Н И Н Г И Т — $Zn[SO_4]H_2O$ (моноклинная сингония). Цвет минерала кипенно-белый (серебряные месторождения). Блеск стеклянный. Хрупкий. Прозрачный. Главный диагностический признак минерала — очень резкий специфический запах. Ганнингит обладает высокой растворимостью в H_2O — 1100 г/л.

В зоне гипергенеза рассматриваемых серебряных месторождений ганнингит представлен пушисто-волокнистыми и тонкоигольчатыми кристаллами и порошковатыми агрегатами. Они встречаются на стенках горных выработок, где нарастают на окисленные руды и вмещающие породы. При исследовании в просвечивающем электронном микроскопе ганнингит обнаруживает характерные почковидные формы, индивидуальные частицы минерала имеют величину 0,2–0,5 мкм (фото 62).

Сведения о химическом составе ганнингита из окисленных руд серебряных месторождений отсутствуют. Для информации о составе приведены анализы минерала из зоны окисления месторождений Кено Хилл-Галена на Юконе (табл. 56, ан. 1) [201] и Дегтярского на Урале (ан. 2) [5]. Состав ганнингита по основным компонентам одинаков, а имеющиеся примеси типичны для минерала.

Таблица 56

Химический состав ганнингита, %

Анализ	ZnO	FeO	SO_3	H_2O	∑	Месторождение
1	40,80	0,60	44,61	10,04	100,15*	Кено Хилл-Галена
2	36,07	4,52	41,62	13,13	98,93**	Дегтярское

Включает *3,10% MnO и 1,00% CdO, **0,77% Al_2O_3, 1,68 % MgO, 0,13% CuO и 1,01% CaO (последний исключен из расчета, т.к. в иммерсионных препаратах наблюдался гипс).
Кристаллохимические формулы:
1. $(Zn_{0,90}Fe_{0,02}Mg_{0,06}Cd_{0,02})_{1,00}[SO_4]_{1,00}H_2O$. 2. $(Zn_{0,80}Fe_{0,12}Mg_{0,08})_{1,00}[SO_4]_{1,00}H_2O$.

Ниже приведены исследования образцов ганнингита из Дукатского месторождения. Ганнингит по результатам спектрального полуколичественного анализа содержит следующие примеси (%): Ag 0,0006–0,01; Be 0,0001; Cd 0,003–0,03; Co 0,03; Cu 0,0001–0,02; Mn >1; Pb 0,02–0,3; Sn 0,001; Ti 0,001; Zr 0,004; Y <0,004; Ca 0,2; Al 5; Mg 0,01–1.

Атомно-абсорбционный анализ (4 пробы) показал содержание (г/т) Au от 2 до 17 и Ag от 30 до 300; присутствие их обусловлено механической примесью.

Межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки (нм) ганнингита из Дукатского месторождения приведены ниже; они сопоставимы с ASTM-12-781 и близки к таковым ганнингита из месторождений Кено Хилл-Галена [201] и Дегтярское [5].

d.....	0,48	0,45	0,380	0,342	0,334	0,307	0,256	0,252	0,237
I.....	8	3	5	10	8	8	7	8	4
hkl....	011	$11\bar{1}$	020	200; 111	$21\bar{1}$	$20\bar{2}$	$12\bar{2}$	220	222; 311
d....	0,234	0,220	0,210	0,206	0,1973	0,1678	0,1621	0,1588	0,1503
I.....	6	7	6	6	7	7	6	6	5
hkl....	031	123	131	122	313	422	042	324; 404	142

$a=0,7651 \pm 0,017$; $b=0,7571 \pm 0,005$; $c=0,7025 \pm 0,019$;

$\alpha=\gamma=90°$; $\beta=116,41 \pm 0,17°$

Термическая кривая (см. рис. 7) ганнингита из названного месторождения характеризуется эндотермическими эффектами при 120, 320 (содержание H_2O – 12%), 830, 870 и 970°С, что согласуется с данными В.Н. Авдонина [4].

В ИК-спектре (см. рис. 8, табл. 57) указанного минерала выявлены полосы поглощения валентных и деформационных колебаний H_2O (наряду с характерным пиком в области 1620 $см^{-1}$ отмечается пик 1500 $см^{-1}$), а также координационно связанной пары вода—металл. Полосы колебаний SO_4-группы имеют резко выраженные пики. В отличие от стандартных ИК-спектров [5; 139; 180] в полученном нами проявлена слабая полоса в области более низких частот (475 $см^{-1}$), принадлежащая ганнингиту с незначительной примесью госларита.

Таблица 57

Характеристические полосы ИК-спектра ($см^{-1}$) ганнингита Дукатского месторождения

νH_2O	δH_2O	SO_4-анион				Me-OH
		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
3320 сл.	1620 сл. 1500 с.	1020 с.	475 сл.	1140 с. 1100 с.	665 с. 625 ср. 603 с. 570 ср.	875 с.

Ганнингит в зоне гипергенеза серебряных месторождений — один из самых распространенных минералов среди водорастворимых сульфат-кристаллогидратов. Он фиксируется по всему профилю зоны гипергенеза и концентрируется вблизи скоплений сфалерита в тектонически ослабленных участках. На объектах с низким содержанием сфалерита в рудах распространение его ограничено. Часто из-за отсутствия эффективных осадителей Zn в рудах большая часть его выносится рудничными водами в форме сульфат-иона за пределы месторождений. По значениям Pb/Zn в рудах, являющимся прямым следствием большой подвижности Zn и малой Pb в зоне окисления, автором предложен способ оконтуривания окисленных руд [37].

В зоне окисления серебряных месторождений в смесях с ганнингитом часто встречаются кизерит, роценит, ссомольнокит, госларит, медистый сидеротил, халькантит, гипс, англезит, реже брошантит, ярозит, биверит, осаризваит, антлерит, гётит. Ганнингит развивается в условиях современного криогенного минералообразования путем

кристаллизации из рудничных сернокислых растворов. Известно, что на месторождении Мазарон (Испания) ганнингит возникает при pH=2,71, а на руднике Сьерра Алмагрера (Испания) — при pH=2,6–4,0 [154]. Ганнингит — минерал неустойчивый, при увлажнении атмосферы быстро растворяется, а при испарении или замерзании воды вновь образует твердую фазу. По мнению В.Н. Авдонина [4], ганнингит Учалинского месторождения (Урал) сформировался в результате дегидратации госларита. Подобный переход семиводного сульфата госларита в маловодный ганнингит за короткий промежуток времени при комнатной температуре автор данной работы наблюдала на образцах руды Дукатского месторождения.

Как уже отмечалось, ганнингит обладает высокой растворимостью в воде и в таком виде токсичен для человека. Во время проведения геологоразведочных работ на месторождениях с достаточно высоким содержанием сфалерита в первичных рудах и в условиях развитой мощной зоны окисления существует опасность отравления сульфатами Zn — ганнингитом и госларитом. При несоблюдении правил техники безопасности минерал легко попадает в организм человека с водой или в виде аэрозолей и оказывает токсичное действие, как это и имело место на Дукатском месторождении [11].

Г О С Л А Р И Т — $Zn[SO_4]7H_2O$ (ромбическая сингония). Цвет госларита на изученных месторождениях от белого до серого. Блеск стеклянный, у волокнистых разновидностей шелковистый. Твердость 2–2,5. Спайность совершенная. Плотность 1,8–2,0 г/см^3 [18]. Хрупкий. Прозрачный или просвечивает. Обладает характерным вкусом — вяжущий, горький, тошнотворный. От других минералов группы сульфат-кристаллогидратов (кроме ганнингита) отличается резким неприятным металлическим запахом и специфическим скрежетом при контакте с твердым предметом (ножом). Как и ганнингит, госларит легко растворим в H_2O и токсичен [11].

В зоне окисления серебряных месторождений госларит встречается в виде плотных корок, налетов, прожилков, сахаровидных и волокнистых агрегатов, порошковатых масс на рудах и вмещающих породах. Подобные образования отмечаются и в цинксодержащих рудах месторождений Дегтярское (Урал), Греховское и Зыряновское (Западный Алтай) [5; 86]. Под микроскопом видно, что госларит слагает тонкоигольчатые или волосовидные выделения. Известны и кристаллы призматического облика размером 0,5–1,5 мм [5].

Химический состав госларита из серебряных месторождений определить не удалось. В качестве примера приведем анализ госларита из зоны окисления Дегтярского месторождения (%): ZnO 24,38; FeO 0,02; MgO 3,60; SO_3 27,50; H_2O 45,80; ∑=100,30; его кристаллохимическая формула $(Zn_{0,8}Mg_{0,2})_{1,0}[SO_4]7H_2O$ [5].

В госларите, образовавшемся по сфалериту из Тидидского месторождения, лазерным микроанализом были установлены следующие примеси (%): Cu 0,1–0,2; Fe 1,0; Mn 0,1–0,3. Подобные примеси (%) Mg 4,19–6,90; Fe 2,85–6,40; Cu 4,27–6,80; Mn 6,5 также известны на месторождениях Райбл и Комсток-Лод в Неваде; Галена в Канзасе и Раммельсберг в Чехии [46].

Указанные ниже межплоскостные расстояния (нм) госларита из Тидидского месторождения сопоставимы с ASTM-9-395 и близки к таковым госларита из Дегтярского месторождения [5].

d.....	0,563	0,522	0,451	0,424	0,412	0,390	0,356	0,349	0,341	0,313	0,294
I.....	2	6	6	10	7	8	3	3	1	4	6
d.....	0,286	0,254	0,247	0,238	0,225	0,217	0,205	0,1979	0,1849	0,1793	0,1746
I.....	7	2	3	3	7	6	3	7	7	4	4

Характеристика термической кривой госларита приведена в работе [5]. Для ИК-спектра госларита (см. рис. 8, табл. 58) из Дукатского месторождения характерны слабовыраженные полосы поглощения колебаний SO_4-группы (в отличие от ганнингита) и широкие — колебаний молекул H_2O, а также молекул воды, координационно связанной с атомом металла [80]. Приведенные числовые характеристики частот и конфигурация спектра полностью совпадают с ранее известными [5; 180].

Таблица 58

Характеристические частоты ИК-спектра ($см^{-1}$) госларита Дукатского месторождения

νH_2O	δH_2O	SO_4-анион				Me-OH
		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
3420 с. 3300 сл.	1620 с. 1500 сл.	990 ср.	450 сл. 435 сл.	1150 с. 1110 с. 1020 сл.	650 сл. 606 с.	875 ср.

Госларит — типичный минерал зоны гипергенеза серебряных месторождений. Однако распространение его ограничено незначительным содержанием сфалерита в рудах (кроме серебро-полиметаллических месторождений) и высокой растворимостью в воде. Минерал очень неустойчив, поэтому он быстро исчезает при увлажнении атмосферы (или поступлении воды) и вновь образует твердую фазу при испарении воды (или замерзании), мигрируя в буквальном смысле на глазах наблюдателя. В сухой атмосфере госларит самопроизвольно переходит в ганнингит, что не раз автор могла видеть при исследовании сульфатов цинка.

На серебряных месторождениях в зоне гипергенеза госларит обычно находится в ассоциации с другими сульфат-кристаллогидратами — мелантеритом, роценитом, ссомольнокитом, халькантитом, а также гипсом. На других объектах, наряду с названными минералами, госларит встречается вместе с кианитом, эпсомитом, пиккерингитом [46; 133].

Госларит развивается на начальном этапе гипергенного процесса за счет окисления сфалерита и последующей кристаллизации из насыщенных сернокислых растворов, например, на месторождениях Мазарон и Сьерра Алмагрера в Испании при pH=2,50–4,47 и pH=3,1–5,4 [154]. Госларит также типичный техногенный минерал, образующийся в современных условиях.

К И З Е Р И Т — $Mg[SO_4]H_2O$ (моноклинная сингония). Цвет кизерита в зоне окисления Дукатского месторождения белый и бледно-желтый. Блеск стеклянный. Твердость 3,5. Спайность несовершенная. Плотность 2,57 $г/см^3$. Хрупкий. Легко плавится, медленно растворяется в H_2O. Горький на вкус. Во влажном воздухе кизерит поглощает H_2O, мутнеет, покрывается корочкой и переходит в эпсомит [18].

На Дукатском месторождении кизерит представлен рыхлыми агрегатами на поверхности руд и пород. Данные по химическому составу кизерита серебряных месторождений отсутствуют.

Межплоскостные расстояния (нм) кизерита из Дукатского месторождения приведены ниже:

d.....	0,481	0,339	0,330	0,319	0,256	0,2058	0,1676
I.....	5	10	6	7	8	3	4

Они сопоставимы с ASTM-13-102 и близки к таковым для минерала из калийного пласта Припятского прогиба [60]. Данные по термическому анализу и характеристические частоты ИК-спектра кизерита даны в работах [60; 193].

Кизерит — редкий гипергенный минерал, но он широко распространен в осадочных отложениях, где ассоциирует с другими сульфатами Mg и галогенидами и образует вместе с ними очень сложные комплексы [191]. Из изученных серебряных месторождений обнаружен в поверхностных горизонтах зоны гипергенеза только на Дукатском, Тидидском и Асгатском, где развит ограниченно. Характерна связь кизерита с ганнингитом и другими сульфат-кристаллогидратами. Кристаллизуется кизерит на поздних стадиях гипергенного минералообразования. Источником Mg для его формирования служит родохрозит, в котором зафиксирована постоянная примесь этого элемента.

Г Е К С А Г И Д Р И Т — $Mg[SO_4]6H_2O$ (моноклинная сингония). Цвет минерала на рассматриваемых месторождениях белый с зеленоватым оттенком или кремовый. Блеск перламутровый, матовый. Твердость 2. Спайность совершенная. Плотность 1,75 г/см^3. Излом раковистый. Легко растворяется в H_2O и имеет солоновато-горький вкус [18].

В зоне гипергенеза Асгатского месторождения гексагидрит представлен рыхлыми мучнистыми агрегатами на стенках горных выработок (фото 63), а на Дукатском — тонкокристаллическими скорлуповатыми выделениями в агрегате с гипсом и гётитом. Подобные образования отмечаются и на Баженовском месторождении хризотил-асбеста [128]. На Бюлюльдюзском рудопроявлении (Кавказ) кроме агрегатов отмечаются и хорошо ограненные призматические и толстотаблитчатые кристаллы (часто сдвойникованные) [24].

В качестве справочных сведений о химическом составе рассматриваемого минерала в табл. 59 приведены анализы гексагидрита из месторождений близ Оновиль (США) и Келкани (Чехия) [46].

Таблица 59

Химический состав гексагидрита, %

Анализ	MgO	SO_3	H_2O	∑	Месторождение
1	17,88	34,64	47,32	99,84	Оновиль
2	17,28	34,27	48,57	100,12	Келкани

Кристаллохимические формулы: 1. $Mg_{1,01}[SO_4]_{0,99}6H_2O$.
2. $Mg_{1,00}[SO_4]_{1,00}6H_2O$.

Показанные ниже межплоскостные расстояния (нм) гексагидрита из Асгатского месторождения аналогичны ASTM-24-749:

d....	0,546	0,511	0,488	0,440	0,419	0,404	0,361	0,346	0,339	0,2941	0,2909
I....	60	18	15	100	18	23	12	7	9	19	20

Подобную рентгенограмму приводит С.Ф. Велизаде [24] для гексагидрита Бюлюльдюзского рудопроявления и Е.С. Шагалов [128] для минерала из Баженовского месторождения хризотил-асбеста.

Гексагидрит — относительно редкий гипергенный минерал. Встречается на глубоких горизонтах зоны гипергенеза Асгатского и Дукатского месторождений на стенках горных выработок, где образует смеси с другими гипергенными минералами — сульфатами Fe и Zn — и редко концентрируется в мономинеральном виде. На других объектах, например, на Бюлюльдюзском рудопроявлении [24] или месторождении Нитра в

Словакии [176], он ассоциирует с билимитом, ботриогеном, пиккерингитом, пикрометритом, алуногеном, эпсомитом, кальцитом, каолинитом, гипсом.

Гексагидрит обычно развивается на средних стадиях формирования зоны окисления. Источником Mg для гексагидрита на Асгатском месторождении служат сидерит, в котором есть постоянная примесь этого элемента (MgO до 4%), или анкерит с содержанием MgO до 10%. На Дукатском месторождении минерал мог сформироваться за счет гипергенного преобразования первичных минералов, содержащих Mg (хлорит, актинолит, тремолит, гранаты).

Гексагидрит, как и другие водные сульфаты Mg, изменяется со сменой климатических условий. Опыты показали, что при обычных условиях (температура 20–25°C и относительная влажность 25%) эпсомит, помещенный в открытый стеклянный сосуд, через 24 ч переходит в гексагидрит [216]. Сонахождение эпсомита и гексагидрита на относительно небольшой площади, вероятно, можно объяснить локальными вариациями скорости перехода эпсомита в гексагидрит в связи с различной интенсивностью просачивания поверхностных вод и испарением поровых растворов.

Б О Н А Т Т И Т — $Cu[SO_4]3H_2O$ (моноклинная сингония). Цвет бонаттита из Асгатского месторождения от светло-голубого до голубого. Блеск матовый. Твердость 3. Плотность 2,62 г/см^3. Растворяется в H_2O [183].

В зоне гипергенеза Асгатского месторождения бонаттит присутствует в виде кристаллических агрегатов (наиболее крупные зерна едва достигают 0,1 мм в поперечнике) среди рыхлого глинистого вещества. На месторождениях Капо Каламита (о. Эльба, Италия) и колчеданном Гайском (Южный Урал) он слагает плотные скрытокристаллические корки, конкреции и псевдоморфозы по халькантиту [3; 183].

Химический состав бонаттита серебряных месторождений не определялся. В составе минерала, впервые обнаруженного на Капо Каламита (табл. 60, ан. 1) [183], и из Гайского месторождения (ан. 2) [3] отмечается незначительная примесь Fe. Минерал, описанный Дж. Джамбором [202], имеет существенную примесь Fe (ан. 3, формула по первоисточнику), что резко отличает его от вышеуказанных.

Таблица 60

Химический состав бонаттита, %

Анализ	CuO	FeO	ZnO	As_3O_5	MgO	SO_3	H_2O	∑
1	35,23	0,82	–	–	0,25	36,49	27,33	100,12
2	37,30	0,27	–	–	–	37,00	26,00	100,57
3	21,43	18,16	4,11	0,42	–	44,05	11,83	100,00

Кристаллохимические формулы: 1. $(Cu_{0,96}Fe_{0,02}Mg_{0,01})_{0,99}[SO_4]_{1,00}3H_2O$.
2. $(Cu_{1,01}Fe_{0,01})_{1,02}[SO_4]_{0,98}3H_2O$. 3. $(Cu_{0,49}Fe_{0,46}Zn_{0,09})_{1,04}[SO_4]_{1,00}(H_2O)_{1,2}$.

Лазерным микроанализом в составе бонаттита из Асгатского месторождения также выявлена примесь Fe (>1%).

Основные линии на дебаеграмме (нм) бонаттита из Асгатского месторождения показаны ниже:

d.....	0,510	0,447	0,396	0,360	0,342	0,330	0,300
I.....	7	10	4	3	4	8	5

Они идентичны линиям бонаттита из Капо Каламита (ASTM-22-249 по [183]). Подобная рентгенограмма у минерала из Гайского месторождения [3]. В ASTM-22-249

дана ошибочная ссылка на работу [202] — в последней приведены следующие основные линии (нм) для железосодержащего бонаттита: 0,346(10); 0,472(5); 0,305(5); 0,485(4).

Термическая характеристика бонаттита показана в работе В.П. Авдонина [3].

Бонаттит — редкий гипергенный минерал. В зоне окисления серебряных месторождений он представлен единственной находкой в окисленных рудах Асгатского месторождения, где находится в агрегате с кварцем, слюдой, гётитом, гексагидритом с примесью рудных минералов (арсенопирит, тетраэдрит) и приурочен к зоне тектонического нарушения на контакте рудного тела с вмещающими породами.

Бонаттит — очень неустойчивый сезонный минерал, кристаллизующийся в условиях засушливого климата в процессе современного (техногенного) минералообразования из концентрированных сернокислых растворов с pH<6 и Eh>0,2; во влажном климате переходит в халькантит. По мнению С. Гаравелли [183], бонаттит месторождения Капо Каламита мог образоваться в результате кристаллизации из воды, содержащей свободную серную кислоту. Минерал из Гайского месторождения — продукт дегидратации халькантита, при этом морфологические особенности последнего (штриховка) сохраняются на псевдоморфозах бонаттита, который своей светло-голубой окраской четко выделяется среди синего халькантита [3].

Х А Л Ь К А Н Т И Т — $Cu[SO_4]5H_2O$ (триклинная сингония). Цвет халькантита на изученных месторождениях синий, однако на воздухе в нормальных условиях в результате дегидратации он обесцвечивается и становится белым. Твердость 2,5. Плотность 2,3 г/см^3. Спайность несовершенная. Излом раковистый. Хрупкий. Легко растворяется в H_2O. Обладает неприятным вяжущим металлическим вкусом [46].

Обычно халькантит в зоне гипергенеза серебряных месторождений образует налеты, прожилки, корочки, различные натечные формы, друзовидные сростки, сахаровидные агрегаты, кристаллы в пустотах и трещинах окисленных руд. Подобные формы выделений минерала характерны и для других объектов, например для оловорудного месторождения Фестивальное в Приморье и медного Удоканского [81; 92]. Под микроскопом халькантит представляет собой призматические и волокнистые кристаллы размером иногда до 2 мм.

В проходящем свете слабоокрашен в голубой тон, без плеохроизма. Средний показатель преломления равен 1,500. По данным В.П. Постниковой [92], минерал из зоны окисления месторождения Фестивальное имеет *Ng*=1,523 и *Np*=1,500.

Особенностью химического состава минерала как серебряных месторождений Северо-Востока (табл. 61, ан. 1), так и колчеданного Акчагыл, Центральный Казахстан (ан. 2) [123] и оловорудного Фестивального (ан. 3, 4 [92], формулы по источнику) является постоянная изоморфная примесь Zn и (или) Fe (отметим, что в Zn- и Fe-содержащих кристаллогидратных соединениях обычна примесь Cu). Некоторые разновидности халькантита содержат примесь Ca.

По результатам атомно-абсорбционного анализа (5 проб) в халькантите из Дукатского месторождения установлено присутствие Au (от 0,8 до 1,0 г/т) и Ag (от 35 до 50 г/т), обусловленное примесью собственных серебряных минералов.

Приведенные ниже межплоскостные расстояния (нм) халькантита из Дукатского месторождения сопоставимы с ASTM-11-646:

d.....	0,548	0,470	0,401	0,368	0,325	0,305	0,279	0,270	0,258	0,239
I.....	7	10	5	9	6	5	5	7	6	5

Таблица 61

Химический состав халькантита, %

Анализ	CuO	PbO	MgO	SiO_2	ZnO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	H_2O	Σ	Месторождение
1	30,80	–	–	–	0,50	–	0,50	33,10	35,00	99,90	Гольцовое
2	29,00	–	–	–	0,29	–	–	32,03	34,70	97,16*	Акчагыл
3	30,84	0,03	0,04	0,30	0,11	0,64	0,27	32,22	35,18	99,63	Фестивальное
4	33,13	0,03	0,02	0,20	0,01	2,18	0,27	32,07	31,95	99,86	“

* Включает 1,14% CaO.

Кристаллохимические формулы: 1. $(Cu_{0,99}Zn_{0,01}Fe_{0,02})_{1,02}[SO_4]_{0,98}5H_2O$.
2. $(Cu_{0,91}Ca_{0,05}Zn_{0,01})_{0,97}[SO_4]_{1,02}4,8H_2O$. 3. $(Cu_{0,95}Fe_{0,01}Al_{0,03})_{0,99}[SO_4]_{0,98}5H_2O$.
4. $(Cu_{0,96}Al_{0,08})_{1,04}[SO_4]_{0,96}4,2H_2O$.

Термическая кривая халькантита в смеси с брошантитом (см. рис. 7) из названного месторождения характеризуется эндотермическими эффектами при 180, 220, 880°С (первые два фиксируют выделение кристаллогидратной воды, третий — десульфатизацию) и экзотермическим при 530°С (обусловлен кристаллизацией безводного сульфата меди). Подобные эффекты на термограммах халькантита отмечались ранее [52; 81]. Эндоэффекты при 490 и 880°С, указанные на термической кривой, принадлежат брошантиту.

Характеристические частоты ИК-спектра для халькантита указаны в работе Л.Ф. Наркелюна [81].

Халькантит — типичный гипергенный минерал, зафиксированный на многих месторождениях. Максимальные концентрации его встречаются в областях с засушливым климатом или в обстановке многолетней мерзлоты. На месторождениях Дукатского района прослеживается по всему профилю зоны гипергенеза, но крупных скоплений не образует. Минерал, хорошо растворимый в воде, обладает способностью глубоко проникать по трещинам до глубины 250 м от поверхности.

Халькантит в зоне окисления серебряных месторождений находится в смеси с другими сульфат-кристаллогидратами: госларитом, ганнингитом, роценитом, мелантеритом, бонаттитом, а также с брошантитом, антлеритом, англезитом, гётитом, малахитом и гипсом. На других объектах он ассоциирует (с учетом указанных) еще и с эпсомитом, фиброферритом, ромбоклазом, пиккерингитом, реджерситом, фармакосидеритом [6; 92].

Условие образования халькантита — присутствие сульфидов меди как в первичных, так и в окисленных рудах. Окисление сульфидов начинается в сернокислых растворах с pH<3, а значение Eh среды должно быть не ниже +0,6 В. При этом в случаях слабого разбавления этих растворов формируется комплексный ион типа $[CuHSO_4]^+$. В результате постепенного разбавления растворов, повышения их pH<6 и гидролиза $[CuHSO_4]^+$ начинается кристаллизация халькантита [151].

Арсенаты, арсено-сульфаты, фосфо-сульфаты, фосфаты

Минералы названных классов чрезвычайно разнообразны, хотя значительных концентраций большинство из них не образует. В целом они нетипичны для зон гипергенеза серебряных месторождений, но некоторые (бёдантит, скородит и др.) неоднократно встречаются в окисленных рудах. Обычно эти минералы характерны для одного

объекта. Например, на Доронинском месторождении окисление двух главных сульфидов явилось основным моментом кристаллизации ряда редких минералов. На фото 64 показан наиболее типичный фрагмент контакта полностью окисленных галенита и арсенопирита (последний отчетливо выделяется по кристаллографическим очертаниям). Галенит, как самый неустойчивый минерал из всех сульфидов, окислился первым [153] и преобразовался в англезит. Затем арсенопирит заместился скородитом, но часть As оказала существенное влияние на более ранний англезит и в результате сформировался ряд редких минералов, предположительно в такой последовательности: *арсенат свинца* (*Pb-габриэльсонит*) → *шультенит* → *арсенат свинца* и *железа* (*Pb-аналог колфанита*) → *бёдантит* → *гидальгоит* → *гинсдалит* → *филипсборнит* → *скородит* → *мансфильдит*. На Арылахском месторождении кроме бёдантита и гинсдалита обнаружены *плюмбогуммит*, *фармакосидерит*, *коркит* и *пироморфит*, на Дукатском — пироморфит и о*ливенит*, на месторождении Лунное — коркит. Описание минералов приведено по классам соединений: арсенаты, арсено- и фосфо-сульфаты, составляющие группу бёдантита, и фосфаты, представленные группой плюмбогуммита и пироморфитом.

Минералы арсенатов

Минералы этого класса включают неизвестные фазы (арсенат Pb и арсенат Pb и Fe) и следующие известные в порядке увеличения содержания воды: безводные (шультенит), с группой OH (оливенит), водные (скородит, мансфильдит и фармакосидерит).

АРСЕНАТ СВИНЦА и **АРСЕНАТ СВИНЦА И ЖЕЛЕЗА —** на данном этапе исследования, базируясь лишь на результатах химического состава, условно названы Pb-габриэльсонитом и Pb-аналогом колфанита. Возможно, дальнейшее изучение этих двух минералов приведет к открытию новых минеральных видов.

Арсенат свинца (Pb-габриэльсонит) и арсенат свинца и железа (Pb-аналог колфанита) представлены мелкими реликтовыми выделениями неправильной формы в агрегате с другими арсенатами или арсено-сульфатами (см. фото 64). Для арсената свинца использовано соотношение Pb:As=1:1 по стехиометрии M^{2+}:As^{5-}=2:1, совпадающее с минералом габриэльсонитом $PbFe^{2+}[AsO_4](OH)$. Можно предположить, что в данном случае имеет место замещение $Fe^{2+} \leftrightarrow Pb^{2+}$. Теоретически такое замещение возможно. Оно описано, например для лудлокита $(Fe^{2+}Pb)As_2O_6$.

Таблица 62

Химический состав Pb-габриэльсонита и Pb-аналога колфанита Доронинского месторождения, %

Анализ	As_2O_5	PbO	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O	∑
1	19,70	77,82	–	–	–	1,22	98,74
2	30,21	41,61	1,06	22,01	–	4,96	99,85
3	31,22	39,96	–	21,53	–	4,85	97,56
4	31,23	41,04	–	19,86	0,20	4,93	97,26

Кристаллохимические формулы: 1. $Pb_2[AsO_4](OH)$.
2. $Pb_{2,02}Fe_{2,99}[AsO_4]_{2,85}[SO_4]_{0,14}O_23H_2O$. 3. $Pb_{1,99}Fe_{3,00}[AsO_4]_{3,01}O_23H_2O$.
4. $Pb_{2,02}(Fe_{2,96}Al_{0,04})_{3,00}[AsO_4]_{2,98}O_23H_2O$.

Расчет данных количественного анализа на суммарное число атомов Pb и As в ячейке, равное 3, приводит к идеальной стехиометрии Pb:As=2:1, а теоретически рассчитанное количество воды, приходящееся на формулу $Pb_2[AsO_4](OH)$ (по аналогии с габриэльсонитом), дает удовлетворительную сумму концентраций компонентов 98,74%

(см. табл. 62, ан. 1). Для арсената свинца и железа взято соотношение $M^{2+}:M^{3+}=Pb^{2+}:(Al+Fe)^{3+}=$ 2:3 (ан. 2–4). По справочным данным такое отношение в арсенатах известно только колфанита $Ca_2Fe^{3+}{}_3[AsO_4]3O_{22}H_2O$ [118].

Ш У Л Ь Т Е Н И Т — PbH[AsO4] (моноклинная сингония). Цвет минерала кипенно-белый. Блеск сильный, от стеклянного до алмазного, иногда шелковистый, перламутровый. Твердость 2,5. Плотность 5,94 г/см^3. Спайность совершенная [168; 249; 261].

Шультенит из Доронинского месторождения представлен редкими овальными зернами в продуктах полностью окисленных сульфидов (см. фото 64) или неправильными выделениями, интенсивно развивающимися вокруг арсенопирита (фото 65, *а*). Размеры выделений шультенита зависят от степени замещения им сульфида и достигают 0,25 мм. Известны выделения минерала в виде тонкотаблитчатых кристаллов длиной до 1 мм, похожих на кристаллы гипса с острым треугольным окончанием (месторождение Калдбек-Феллс в Великобритании [261]) и тонкоигольчатых сростков размером до 10 мм (Шварцвальд в Германии [249]).

В отраженном свете шультенит из Доронинского месторождения серый, слабоанизотропный. Отражение низкое (*R*=13%).

По химическому составу шультенит из Доронинского месторождения (табл. 63) согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа оказался аналогичным эталонному минералу, впервые обнаруженному в зоне окисления медно-мышьякового месторождении Тсумеб в Намибии [168]. Оба характеризуются чистотой состава.

Таблица 63

Химический состав шультенита, %

Анализ	As_2O_5	PbO	H_2O	∑	Месторождение
1	32,75	64,56	2,58	99,89	Доронинское
2	32,18	63,97	2,88	99,03	Тсумеб

Кристаллохимические формулы: 1. $Pb_{1,02}H[AsO_4]_{0,98}$. 2. $Pb_{1,04}H[AsO_4]_{0,96}$.

Межплоскостные расстояния и параметры решетки шультенита приведены в работе [168]. Его уточненная структура, определенная методом пульсирующей монокристальной нейтронной дифракции, указана в книге [279].

Шультенит — крайне редкий гипергенный минерал. Единичные находки его отмечены на верхних горизонтах зоны гипергенеза Доронинского месторождения в ассоциации с англезитом, гинсдалитом, гидальгоитом, бёдантитом, филипсборнитом, скородитом и другими арсенатами, что аналогично ассоциации шультенита из месторождения Калдбек-Феллс [261]. Известно совместное его нахождение с байлдонитом, миметизитом, купроадамином на месторождении Тсумеб [168].

Как уже упоминалось, основным условием для развития шультенита на Доронинском месторождении явилась благоприятная обстановка: срастание арсенопирита с галенитом (источник As и Pb) в кварц-серицитовом агрегате (среда, не препятствующая окислению сульфидов). Подобная ситуация наблюдается и на месторождении Калдбек-Феллс [261]. Минерал образуется в очень кислой среде — при pH<5 [211]. Шультенит в поверхностных условиях недостаточно устойчив и преобразуется в другие гипергенные минералы.

О Л И В Е Н И Т — Cu2[AsO4](OH) (ромбическая сингония). Цвет минерала в зоне окисления Дукатского месторождения изумрудно-зеленый. На других месторождениях оливково-зеленый, зеленовато-коричневый до коричневого, реже соломенно-

желтый, серовато-зеленый и серовато-белый. Блеск алмазный до стеклянного. Твердость 3. Плотность 4,46 г/см^3. Излом раковистый, занозистый; хрупкий. Спайность несовершенная. В кислотах растворяется без вскипания [44; 145; 163; 209].

Оливенит в зоне гипергенеза Дукатского месторождения обнаружен в виде мелких сферических прозрачных агрегатов. На рудниках Лачин-Хана (Узбекистан) [44], Солнечное (Приморский Край) [92] и Благодатном (Средний Урал) [145] минерал представлен лучистыми агрегатами игольчатых или удлиненных кристаллов длиной до 0,5 см с продольной штриховкой на гранях в пустотах выщелачивания, почками радиально-лучистого строения, сплошными массами и прожилками среди продуктов окисления блеклой руды. Характерны ветвистые образования, возникшие вследствие обрастания кристаллов церуссита оливенитом. На Саякском золоторудном месторождении в Казахстане минерал встречается в продуктах окисления блеклой руды и образует псевдоморфозы по ней, при этом сам оливенит сопровождается эмульсионными выделениями самородного серебра [77].

В проходящем свете оливенит из Дукатского месторождения светло-зеленый с четким плеохроизмом в зеленоватых тонах. Угасание прямое. *N*ср. >1,8. Похожие оптические свойства для минерала указаны в работах [44; 145; 209].

Химический состав оливенита из серебряных месторождений не определялся. Приведенные в табл. 64 анализы минерала из оловянного месторождения Солнечное [92] и из “железной шляпы” месторождения Дебао (Китай) [209] свидетельствуют о постоянной изоморфной примеси P, Al и Fe (формулы даны по первоисточникам).

Таблица 64

Химический состав оливенита, %

Анализ	CuO	Al_2O_3	Fe_2O_3	As_2O_5	P_2O_5	SiO_2	H_2O	∑	Месторождение
1	55,50	0,11	0,20	36,13	3,75	–	4,00	99,80*	Солнечное
2	55,94	0,16	–	39,45	0,35	0,56	3,27	99,89**	Дебао

Включает *0,01% MgO, 0,11% ZnO, 0,14% PbO, **0,16% FeO.
Кристаллохимические формулы: 1. $(Cu_{1,94}Al_{0,01}Fe_{0,04})_{1,99}[AsO_4]_{0,85}[PO_4]_{0,15}(OH)$.
2. $(Cu_{1,976}Al_{0,009}Fe_{0,006})_{1,991}[(AsO_4)_{0,964}(SiO_4)(PO_4)_{0,014}]_{0,978}(OH)_{1,02}$.

По результатам лазерного спектрального микроанализа оливенит из Дукатского месторождения, кроме основных элементов — Cu и As, содержит (%): Fe 1–2; Zn 1–2; Be 0,01; Ag 100 г/т. Полуколичественным спектральным анализом в оливените месторождения Солнечное установлены такие примеси (%), как Mn, Cd и Ag (0,01–0,03), Sb, In и Bi (до 0,1) [92].

Приведенные ниже межплоскостные расстояния (нм) оливенита из Дукатского месторождения аналогичны ранее известным [162; 209].

d.....	0,585	0,490	0,420	0,377	0,296	0,268	0,244
I.....	5	9	6	6	10	9	9
d.....	0,239	0,230	0,1979	0,1937	0,1723	0,1689	0,1591
I.....	9	6	3	9	5	5	7

Сведения по термическому анализу и ИК-спектроскопии оливенита приведены в работе китайских ученых [209].

Оливенит — широко распространенный гипергенный минерал, но для изученных серебряных объектов он весьма редок, представлен единичными находками в верхних горизонтах зоны гипергенеза Дукатского месторождения в ассоциации с гётитом, брошантитом, антлеритом, халькантитом и ярозитом. На вышеуказанных объектах оливенит ассоциирует с церусситом, бисбиитом, азуритом, малахитом, аурихальцитом, тиролитом, медистым галлуазитом и гётитом. Исходя из этого можно предположить, что кристаллизация оливенита происходит на начальной стадии формирования зоны гипергенеза, т.е. в кислой среде при pH=4–5, в результате гидролизной реакции $[Cu_2HAsO_4]^{2+}+H_2O \rightarrow Cu_2[AsO_4](OH)+2H^+$ [151] и на более поздней стадии во время образования карбонатов при pH>8.

С К О Р О Д И Т — $Fe[AsO_4]2H_2O$ (ромбическая сингония). Цвет минерала из зоны окисления серебряных месторождений грязно-желто-зеленый, из других объектов желтый, фиолетовый и голубовато-серый. Блеск стеклянный до полуалмазного. Твердость 3,5–4. Спайность несовершенная или едва заметная. Плотность 3,28–3,30 г/см^3. Излом полураковистый. Легко растворяется в HCl [92; 260; 269].

В зоне окисления Асгатского, Арылахского и Доронинского месторождений скородит представлен плотными массами в виде псевдоморфоз по арсенопириту или тонкозернистыми срастаниями с другими гипергенными минералами в составе рыхлых агрегатов. Микроскопические исследования показали, что развитие скородита по арсенопириту начинается в виде тонких прожилков или каймоподобных выделений, разрастающихся с увеличением интенсивности гипергенных преобразований, вплоть до полного замещения сульфида (фото 65, *б*). Ранее неоднократно отмечалось, что в случае привноса сульфата серебра формируется кайма акантита вокруг сульфида. По арсенопириту такая кайма также возникает и сохраняется (в виде овоида) при полном замещении арсенопирита скородитом и филипсборнитом (фото 66). Эти снимки сделаны при исследовании минерала в отраженном свете и электронном микроскопе (в поглощенных электронах) специально при одном и том же увеличении. Очевидная разница свидетельствует о низкой эффективности изучения гипергенных минералов одним оптическим методом.

На других объектах, например на оловянном месторождении Фестивальное в Приморье [92], колчеданном месторождении Гульшад в Казахстане [123] и полиметаллическом Джебель-Дебар в Алжире [47] известны радиально-лучистые сростки, натечные и зернистые агрегаты и плотные скопления, достигающие в поперечнике 10 см, а также таблитчатые, призматические и дипирамидальные кристаллы.

В отраженном свете скородит из серебряных месторождений хорошо полируется. Цвет темно-серый. Отражение очень низкое, подобное отражению малахита. Сильные внутренние рефлексы желтовато-зеленоватого цвета.

Согласно данным изучения химического состава минерал на Доронинском месторождении развит как собственно скородит (табл. 65, ан. 1, 2), так и его алюминиевые разности (ан. 3–6), что указывает на изоморфное замещение $Fe^{3+} \leftrightarrow Al^{3+}$ (до 52% мансфильдитовой компоненты) и подтверждает существование непрерывного ряда скородит–мансфильдит. Соотношение Fe^{3+}/Al^{3+} непосредственно зависит от близости скородита к арсенопириту. На контакте с сульфидом содержание Fe максимальное, но чем дальше от него, тем больше доля Al. Известны случаи замещения $[AsO_4]^{3-} \leftrightarrow [PO_4]^{3-}$ (см. табл. 65, ан. 7, 8), например, в минерале на месторождениях Хабарт-Бьютт (США) [155] и Гульшад (Казахстан) [123]. Интересно отметить, что скородит из сурьмяного месторождения Пезинок (Словакия) [269] характеризуется отсутствием H_2O (ан. 9, 10).

Данные по термическому анализу и ИК-спектроскопии имеются в работах [47; 92].

Таблица 65

Химический состав скородита, %

Анализ	As_2O_5	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O	∑	Месторождение
1	50,14	–	34,56	–	15,60	100,30	Доронинское
2	48,32	0,43	34,37	–	15,40	98,52	“
3	48,98	0,37	30,83	2,47	15,65	98,30	“
4	50,35	–	29,86	3,65	15,91	99,77	“
5	50,80	–	22,09	8,60	15,97	97,46	“
6	51,47	0,50	17,65	12,11	16,50	98,23	“
7	48,88	–	25,72	5,76	17,04	99,12*	Хабарт-Бьютт
8	46,12	0,32	34,98	–	15,45	97,41**	Гульшад
9	57,33	–	42,67	–	–	100,00	Пезинок
10	58,90	–	41,10	–	–	100,00	“

Включает * 1,72% P_2O_5, ** 0,54% P_2O_5.

Кристаллохимические формулы: 1. $Fe_{1,00}[AsO_4]_{1,00}2H_2O$.
2. $Fe_{1,00}[AsO_4]_{0,99}[SO_4]_{0,01}2H_2O$. 3. $(Fe_{0,89}Al_{0,11})_{1,00}[AsO_4]_{0,99}[SO_4]_{0,01}2H_2O$.
4. $(Fe_{0,85}Al_{0,16})_{1,01}[AsO_4]_{0,99}2H_2O$. 5. $(Fe_{0,62}Al_{0,38})_{1,00}[AsO_4]_{1,00}2H_2O$.
6. $(Fe_{0,48}Al_{0,52})_{1,00}[AsO_4]_{0,99}[SO_4]_{0,01}2H_2O$. 7. $(Fe_{0,73}Al_{0,25})_{0,98}[AsO_4]_{0,97}[PO_4]_{0,05}2H_2O$.
8. $Fe_{1,03}[AsO_4]_{0,94}[PO_4]_{0,02}[SO_4]_{0,01}2H_2O$. 9. $Fe_{1,03}[AsO_4]_{0,97}$. 10. $Fe_{1,00}[AsO_4]_{1,00}$.

Межплоскостные расстояния (нм) скородита из Асгатского месторождения приведены ниже. Они аналогичны ASTM-18-654 и очень близки к таковым у минерала месторождения Пезинок [269].

d.....	0,560	0,449	0,407	0,383	0,319	0,308	0,2689	0,2600
I.....	10	9	3	4	7	9	6	4

Скородит — широко распространенный гипергенный минерал, но в зоне окисления серебряных месторождений встречается спорадически. На Доронинском месторождении преимущественно развит на верхних горизонтах зоны гипергенеза, в то время как на Асгатском и Арылахском — по всему профилю, но в незначительных количествах. Типичны ассоциации скородита с гётитом, гипсом, фармакосидеритом, бёдантитом, мансфильдитом, гинсдалитом, акантитом. На других объектах, например Фестивальном (Приморье), Богоявленском (Западный Алтай), Шварцвальде (Германия) со скородитом встречаются такие минералы как церуссит, миметизит, хризоколла, гётит, пиролюзит, опал. Сульфаты обнаруживаются в ассоциации со скородитом значительно реже, в основном когда возобновляется окисление сульфидов [92; 123; 273].

Образование скородита на изученных серебряных месторождениях протекает в начальные стадии формирования зоны гипергенеза в условиях повышенного окислительного потенциала и щелочной среды. Источником развития скородита служат минералы, содержащие As.

Скородит в поверхностных условиях неустойчивый минерал и замещается питтицитом или гётитом. Е. Краус [205] изучил устойчивость скородита и его растворимость в H_2O при 23°С и pH=0,97–7,92; он установил, что при повышении pH от 0,97 до 2,43 растворимость линейно уменьшается от 70 до 0,07 мг/л. Процесс происходит конгруэнтно по реакции $Fe[AsO_4]2H_2O+3H^+=Fe^{3+}+H_3[AsO_4]+H_2O$. Растворимость достигает минимума при pH=4 и составляет 0,04 мг/л; далее при изменении pH от 5,0 до 7,92 линейно возрастает до 120 мг/л. Растворение при pH >2,43 протекает инконгруэнтно по реакциям: $Fe[AsO_4]2H_2O+H_2O\rightarrow Fe(OH)_3+H_2AsO_4^-+H^+$ или $Fe[AsO_4]2H_2O\rightarrow FeOOH+ +H_2AsO_4^-+H^+$.

М А Н С Ф И Л Ь Д И Т — $Al[AsO_4]2H_2O$ (ромбическая сингония). Цвет белый, бледно-серый на месторождениях Доронинском и Хабарт-Бьютт (США) и светло-зеленый или бирюзово-голубой на месторождении Шварцвальд (Германия). Блеск стеклянный. Твердость 3,5–4,0. Спайность несовершенная. Плотность 3 г/см^3. Растворяется в HNO_3 и HCl (1:1) [155; 273].

В окисленных рудах Доронинского месторождения мансфильдит представлен каймами вокруг скородита с реликтами арсенопирита. На месторождении Хабарт-Бьютт минерал выделяется в виде сферолитовых, волокнистых образований и пористых масс с ячеистым сложением [155], в Шварцвальде — в виде массивных выделений и корок, а также таблитчатых и призматических кристаллов [273].

В отраженном свете мансфильдит из Доронинского месторождения темно-серый. Отражение низкое, подобное скородиту. Анизотропен.

Химический анализ мансфильдита из Доронинского месторождения соответствует составу эталонного минерала из месторождения Хабарт-Бьютт [155] (табл. 66). Мансфильдит, являющийся глиноземистым аналогом скородита, практически всегда содержит примесь Fe.

Таблица 66

Химический состав мансфильдита, %

Анализ	As_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	Sb_2O_5	TiO_2	P_2O_5	H_2O	∑	Месторождение
1	55,19	2,86	22,66	–	–	–	17,29	98,00	Доронинское
2	56,43	0,88	23,30	0,12	0,91	0,59	17,77	100,00	Хабарт-Бьютт

Кристаллохимические формулы:
1. $(Al_{0,93}Fe_{0,07})_{1,00}[AsO_4]_{1,00}2H_2O$.
2. $(Al_{0,94}Ti_{0,03}Fe_{0,02})_{0,99}[AsO_4]_{1,00}[PO_4]_{0,01}2H_2O$.

Межплоскостные расстояния и параметры решетки приведены в работах [155; 273].

Мансфильдит — относительно редкий гипергенный минерал. В зоне гипергенеза Доронинского месторождения распространен неравномерно и приурочен к ее нижним горизонтам. Мансфильдит встречается исключительно среди слюдисто-глинистых минералов и ассоциирует со скородитом, гётитом, фармакосидеритом, гинсдалитом, гидальгоитом, бёдантитом. В окисленных рудах месторождений Шварцвальд и Хабарт-Бьютт фиксируется совместно с реальгаром, каолинитом, малахитом, Ba- и Al-фармакосидеритом, бисмитом [155; 273]. Мансфильдит из Доронинского месторождения кристаллизуется вблизи скоплений арсенопирита при участии глиноземсодержащих растворов, при этом часто проходит скородитовую стадию и реже осаждается непосредственно из растворов.

Ф А Р М А К О С И Д Е Р И Т — $KFe_4^{+3}[AsO_4]_3(OH)_46\text{-}7H_2O$ (кубическая сингония). Цвет минерала желто-коричневый в зоне окисления Арылахского месторождения, желтый, красновато-коричневый, луково-зеленый, голубой на серебряных объектах в Зеекопфе (Австрия) и в Шварцвальде (Германия) или оливково-травяно-зеленый, медово-желтый на медно-молибденовых месторождениях в Армении. Блеск стеклянный или алмазный. Твердость 2,5–3. Спайность несовершенная. Плотность 3 г/см^3. Излом раковистый. Просвечивает до прозрачного. Легко режется ножом. В горячей HCl растворяется почти полностью [6; 275; 278].

На Арылахском месторождении фармакосидерит обнаружен в рыхлой землистой массе среди продуктов изменения среди сфалерита и полевого шпата. Микроскопические исследования показали, что фармакосидерит присутствует в составе сложнопо-

строенной каймы вокруг сфалерита, в которой на контакте с сульфидом находится акантит, сменяющийся фармакосидеритом, а он в свою очередь — внешней каймой бёдантита (см. фото 18). На медно-молибденовых месторождениях Армении и серебряном руднике Зеекопф минерал образует корки и небольшие друзы кристаллов кубического габитуса в кавернах среди кварца [6; 278]. В электронном микроскопе фармакосидерит (Ba-содержащий) из рудника Вогезы представлен ровными тетрагональными кристаллами с кавернозной поверхностью [235].

В отраженном свете фармакосидерит из Арылахского месторождения темно-серый. Отражение низкое, подобное минералам семейства ярозита. Анизотропен, слабые рефлексы в желтовато-буроватых тонах.

В химическом составе фармакосидерита из Арылахского месторождения отмечается замещение $Fe^{3+} \leftrightarrow Al^{3+}$, достигающее 22% (молекулярное содержание), и незначительное — $As^{5+} \leftrightarrow Sb^{5+}$ (табл. 67, ан. 1). Приведенный анализ вполне соответствует ранее известному из месторождения Корнуолл, Англия (ан. 2) [47]. В Германии на руднике “Клара” и других рудопроявлениях Шварцвальда выявлен бариевый фармакосидерит, в котором позицию K полностью занимает Ba (ан. 3, формула по источнику) [275]. Он встречается и в зоне окисления колчеданного месторождения Каринтия (Австрия) [241]. Кроме того, Na-фармакосидерит обнаружен в зоне окисления на руднике Марда в Западной Австралии [151].

Таблица 67

Химический состав фармакосидерита, %

Анализ	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	As_2O_5	Sb_2O_5	P_2O_5	BaO	SrO	H_2O	∑	Месторождение
1	29,53	5,35	5,54	39,04	1,00	–	–	–	17,29	97,75	Арылахское
2	37,58	–	4,54	37,16	–	1,20	–	–	18,85	99,33	Корнуолл
3	32,90	–	–	33,50	–	–	15,70	0,30	15,50	97,90	Шварцвальд

Кристаллохимические формулы:
1. $K_{1,00}(Fe_{3,15}Al_{0,89})_{4,04}[AsO_4]_{2,90}[SbO_4]_{0,06}(OH)_4 6H_2O$. 2. $K_{0,85}Fe_{4,15}[AsO_4]_{2,82}[PO_4]_{0,18}(OH)_4\ 6H_2O$.
3. $(Ba_{1,00}Sr_{0,03})_{1,03}Fe_{4,08}[AsO_4]_{2,89}(OH)_{5,63}5H_2O$.

Фармакосидерит — редкий гипергенный минерал. На Арылахском месторождении обнаружен на самых верхних горизонтах зоны окисления в составе сложных смесей в ассоциации со скородитом, бёдантитом, гётитом, акантитом, ярозитом. На других серебряных месторождениях, например, в Шварцвальде, Вогезах и Зеекопфе, фармакосидерит ассоциирует с названными минералами и мансфильдитом, баритом, кальцитом [235; 275; 278]. Образуется фармакосидерит в начальные стадии формирования зоны гипергенеза при окислении арсенопирита в условиях повышенного окислительного потенциала и при pH >5. Для его кристаллизации, кроме высоких содержаний в растворе As и Fe, необходимы K и Al, которые заимствованы в рудных зонах из полевых шпатов, поэтому минерал чаще отмечается среди них и продуктов их изменения, а не в кварце.

Группа бёдантита

Минералы представлены бёдантитом, коркитом, гинсдалитом и гидальгоитом и рассматриваются в порядке их распространенности.

Б Ё Д А Н Т И Т — $PbFe_3[AsO_4][SO_4](OH)_6$ (тригональная сингония). Цвет минерала на изученных месторождениях грязно-желто-зеленый. Блеск стеклянный до алмазного. Твердость 4. Спайность ясная. Прозрачный и полупрозрачный. Плотность 4,1 г/см^3. Хрупкий. Растворяется в HCl.

В зоне гипергенеза Арылахского и Доронинского месторождений бёдантит присутствует в виде рыхлых землистых масс и совместно с другими гипергенными минералами заполняет многочисленные пустоты выщелачивания. При микроскопическом исследовании этих масс установлена форма выделений бёдантита — колломорфные агрегаты с гётитом и ярозитом и удлиненные ромбовидные образования, часто содержащие акантит в виде мелких изометричных зерен (фото 67). Бёдантит достаточно часто формирует четкие каймы или каймоподобные выделения вокруг ранее образованных арсенатов, при этом сам нередко остается в виде реликтов в агрегатах филипсборнита, гинсдалита, гидальгоита и скородита (см. фото 64). Подобные выделения и плотные агрегаты со сноповидными пирамидами роста на гранях кристаллов отмечены в зоне окисления сульфидных месторождений Центрального Казахстана и оловянного месторождения Фестивальное в Приморье [92; 123].

В отраженном свете бёдантит из рассматриваемых месторождений темно-серый. Отражение низкое (*R*=10%). Слабоанизотропен. Заметны рефлексы в желтоватых тонах.

По данным химического анализа на Доронинском месторождении (в поверхностных выработках) отмечается как собственно бёдантит с составом (табл. 68, ан. 1), близким к теоретическому, так и его Al-содержащие разновидности (ан. 2–4). Минерал из Арылахского месторождения (по сравнению с Доронинским) отличает необычно высокое содержание Al, находящееся в прямой корреляционной связи с содержанием свинца (ан. 5–8). В бёдантите из указанных месторождений изоморфное замещение трехвалентных металлов $Fe^{3+} \leftrightarrow Al^{3+}$ изменяется в широких пределах и составляет от 1 (см. табл. 68, ан. 2) до 41% (молекулярное содержание) (ан. 8), что соответствует постепенным переходам от бёдантита к гидальгоиту через промежуточные минералы изоморфного ряда. Подобные концентрации Al в бёдантите известны и на Фестивальном месторождении (ан. 9) [92]. В составе бёдантита из Доронинского месторождения отмечается изоморфизм и в анионной части — комплекс $[AsO_4]^{3-}$ замещается $[SbO_4]^{3-}$ (от 9 до 19%, ан. 2, 4); источником Sb мог быть фрейбергит или сульфосоли Ag. Бёдантит из подземной горной выработки (шт. 2, ан. 5, 6) Арылахского месторождения отличается от поверхностного (к–3, ан. 7, 8) максимальным количеством Al и примесью K (изоморфное замещение $Pb^{2+} \leftrightarrow K^{+}$ — от 3 до 7%) — их источником могли служить калиевые полевые шпаты.

Таблица 68

Химический состав бёдантита, %

Анлиз	PbO	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	SO_3	As_2O_5	Sb_2O_5	H_2O	Σ	Месторождение
1	31,18	33,21	–	–	12,35	13,81	–	7,52	98,07	Доронинское
2	30,99	32,89	0,23	–	10,72	14,69	2,11	7,49	99,12	“
3	31,35	31,72	0,48	–	8,74	18,42	–	7,40	98,11	“
4	32,15	27,17	4,69	–	11,24	13,08	4,41	7,78	100,52	“
5	31,19	25,47	5,10	–	11,49	16,11	–	10,14	99,50	Арылахское
6	31,14	24,49	5,86	–	10,74	16,11	–	12,42	100,76	“
7	31,34	22,13	8,84	0,52	12,09	16,83	–	8,15	99,90	“
8	33,03	20,85	9,47	0,19	11,98	16,87	–	8,05	100,44	“
9	38,46	13,34	9,88	–	9,81	16,36	–	7,97	98,30*	Фестивальное

* Включает 2,48% CuO.

Кристаллохимические формулы: 1. $Pb_{1,01}Fe_{3,01}[AsO_4]_{0,87}[SO_4]_{1,11}(OH)_6$.

2. $Pb_{1,00}(Fe_{2,98}Al_{0,03})_{3,01}[(As_{0,92}Sb_{0,09})O_4]_{1,01}[SO_4]_{0,98}(OH)_6$. 3. $Pb_{1,03}(Fe_{2,92}Al_{0,07})_{2,99}[AsO_4]_{1,18}[SO_4]_{0,80}(OH)_6$.

4. $Pb_{1,01}(Fe_{2,38}Al_{0,64})_{3,02}[(As_{0,80}Sb_{0,19})O_4]_{0,99}[SO_4]_{0,98}(OH)_6$. 5. $Pb_{1,00}(Fe_{2,27}Al_{0,71})_{2,98}[AsO_4]_{1,00}[SO_4]_{1,02}(OH)_6$.

6. $Pb_{1,00}(Fe_{2,20}Al_{0,82})_{3,02}[AsO]_{1,01}[SO_4]_{0,96}(OH)_6$. 7. $(Pb_{0,93}K_{0,07})_{1,00}(Fe_{1,85}Al_{1,15})_{3,00}[AsO_4]_{0,97}[SO_4]_{1,00}(OH)_6$.

8. $(Pb_{0,98}K_{0,03})_{1,01}(Fe_{1,75}Al_{1,24})_{2,99}[AsO_4]_{0,98}[SO_4]_{1,00}(OH)_6$. 9. $Pb_{1,25}(Al_{1,40}Fe_{1,21}Cu_{0,22})_{2,83}[AsO_4]_{1,03}[SO_4]_{0,89}(OH)_6$.

Известны Tl- и Sn-содержащее разновидности бёдантита из зоны окисления месторождения Большая Шерловая гора [41]. По результатам атомно-абсорбционного анализа бёдантит из Арылахского месторождения содержит до 3000 г/т Ag, что обусловлено вкрапленностью акантита.

Указанные ниже межплоскостные расстояния бёдантита (нм) из Доронинского месторождения аналогичны ASTM-19-689. Уточненная структура бёдантита из зоны окисления месторождения Тсумеб (Намибия) приведена в работе [263].

d.....	0,590	0,568	0,365	0,352	0,306	0,295	0,282	0,253	0,237	0,229	0,227
I.....	40	5	35	10	100	20	30	25	7	11	40

d...	0,224	0,211	0,208	0,1973	0,1824	0,1759	0,1712	0,1698	0,1674	0,1558	0,1535
I....	15	5	4	35	30	6	10	10	15	15	20

На термограмме бёдантита из Арылахского месторождения имеющиеся эндотермические пики в областях 130, 550 (дегидратация, содержание H_2O 10%), 670, 900°С и экзотермические — 350, 645, 710°С, типичны для этого минерала.

Полосы поглощения в ИК-спектре бёдантита из Арылахского месторождения (табл. 69) соответствуют деформационным и валентным колебаниям анион-групп $[AsO_4]^{3-}$ и $[SO_4]^{2-}$, а также ОН-группы и молекулярной H_2O. Характер спектра свидетельствует о несовершенстве структуры. Подобные числовые данные имеются у ИК-спектра бёдантита из месторождения Фестивальное [92].

Таблица 69

Характеристические частоты ИК-спектра ($см^{-1}$) бёдантита Арылахского месторождения

νOH	νH_2O	δH_2O	δAsO_4	δSO_4	νAsO_4	νSO_4	Me-OH
3625 с.	3390 ш.с.	1625 с.	450 сл.	460 с. 525 с.	620 сл. 695 сл. 875 ср.	1190 сл. 1100 сл. 1070 сл. 1025 с.	795 ср.

Бёдантит — широко распространенный гипергенный минерал. На Арылахском и Доронинском месторождениях встречается повсеместно на поверхности и на глубине до 100 м и образует значительные скопления. Известны его находки на месторождениях других минеральных типов (оловянный и медно-оловянный), но только в близповерхностных горизонтах зоны окисления [92]. Бёдантит из Арылахского месторождения постоянно ассоциирует с ярозитом, гётитом, коркитом, пироморфитом, плюмбогуммитом, опалом, акантитом, из Доронинского — с гинсдалитом, гидальгоитом, филипсборнитом, скородитом, акантитом. Известно его совместное нахождение с вульфенитом, ванадитом, деклуазитом, миметизитом [123]. Формируется бёдантит на начальной стадии гипергенного минералообразования. Обычно источником его развития являются продукты окисления галенита и арсенопирита. Сам бёдантит, будучи неустойчивым минералом в зоне гипергенеза, замещается гидальгоитом, гинсдалитом, гётитом.

К О Р К И Т — $PbFe_3[PO_4][SO_4](OH)_6$ (тригональная сингония). Цвет коркита из месторождения Лунное бледно-зеленый и внешне напоминает цвет осаризаваита. Бывает светло-желтым, темно-зеленым и даже черным. Блеск стеклянный до смоляного. Твердость 4. Спайность ясная. Плотность 4,2 $г/см^3$. Растворяется в HCl.

Коркит в зоне окисления золото-серебряных месторождений Лунное и Арылахское, а также золотого Майкаинского образует кристаллические корочки и рыхлые мелкочешуйчатые агрегаты с ярозитом, англезитом, гётитом в пустотах выщелачивания и в кавернах среди кварца. Известны кристаллы псевдокубического габитуса на месторождении Узунжал [104] и изометричные зерна минерала на Майкаинском месторождении [123].

В отраженном свете коркит из месторождения Лунное темно-серый. Отражение низкое (R=10%). Слабоанизотропен. Заметны рефлексы в бледно-зеленоватых тонах.

Сопоставление химических анализов коркита из разных месторождений показало, что состав минерала из месторождения Лунное содержит примеси Al и As и концентрирует избыточную H_2O (табл. 70, ан. 1), что указывает на его образование в криогенных условиях. Коркит из серебросодержащего месторождения Брокен-Хилл (Австралия) характеризуется более сложным составом. В нем отмечается изоморфное замещение $Fe^{3+} \leftrightarrow Al^{3+}$ и $[PO_4]^{3-} \leftrightarrow [AsO_4]^{3-}$ (ан. 2, 3; формулы по источнику [163]). В корките из месторождения Дернбах в Германии иногда присутствует примесь Cu (ан. 4, 5) [185; 190], и лишь состав минерала из золото-полиметаллического месторождения Чала в Восточных Родопах соответствует теоретическому (ан. 6; формула по источнику [208]).

Таблица 70

Химический состав коркита, %

Анаиз	PbO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	P_2O_5	ZnO	CuO	As_2O_5	H_2O	Σ	Месторождение
К р и о г е н н ы й											
1	31,24	31,17	1,98	10,99	9,62	–	–	1,23	12,90	99,13	Лунное
Д о м е р з л о т н ы й											
2	34,45	30,52	0,45	7,81	7,70	0,61	2,47	8,04	7,95	100,00	Брокен-Хилл
3	36,44	28,78	2,19	6,02	13,34	0,49	1,68	3,64	7,42	100,00	“
4	32,64	35,79	–	11,70	10,62	–	0,58	0,29	8,15	99,77	Дернбах
5	32,33	34,61	–	12,72	9,35	–	1,35	–	8,45	98,81	“
6	32,77	35,40	–	11,43	11,20	–	–	–	9,20	100,00	Чала

Кристаллохимические формулы: 1. $Pb_{0,99}(Fe_{2,74}Al_{0,27})_{3,01}[(P_{0,95}As_{0,07})O_4]_{1,02}[SO_4]_{0,96}(OH)_6 2H_2O$.
2. $Pb_{1,12}(Fe_{2,79}Al_{0,07}Cu_{0,23}Zn_{0,05})_{3,14}[(P_{0,79}As_{0,50})O_4]_{1,29}[SO_4]_{0,71}(OH)_6$.
3. $Pb_{1,27}(Fe_{2,44}Al_{0,29}Cu_{0,14}Zn_{0,04})_{2,91}[(P_{1,27}As_{0,22})O_4]_{1,49}[SO_4]_{0,51}(OH)_6$.
4. $Pb_{0,98}(Fe_{2,98}Cu_{0,05})_{3,03}[(P_{1,00}As_{0,01})O_4]_{1,01}[SO_4]_{0,98}(OH)_6$. 5. $Pb_{0,95}(Fe_{2,91}Cu_{0,11})_{3,02}[PO]_{0,95}[SO_4]_{1,08}(OH)_6$.
6. $Pb_{1,00}Fe_{3,35}[PO_4]_{1,31}[SO_4]_{1,06}(OH)_{8,72}$.

Уточненная кристаллическая структура и результаты термических исследований коркита указаны в работах [104; 185].

Коркит — относительно редкий гипергенный минерал. Встречается в зоне гипергенеза месторождений Лунное и Арылахское и преимущественно развит в приповерхностных частях в ассоциации с криогенным ярозитом, гётитом, англезитом. В зоне окисления месторождения Дернбах ассоциирует с пироморфитом и гётитом. Известны случаи его совместного нахождения с самородным золотом и галогенидами серебра на Майкаинском месторождении. Минерал кристаллизуется в слабокислой среде, а в поверхностных условиях может преобразовываться в гинсдалит.

Г И Н С Д А Л И Т — $PbAl_3[PO_4][SO_4](OH)_6$ (тригональная сингония). Цвет светло-серый, бесцветный, бледно-зеленый, голубой, бледно-желтый. Блеск стеклянный до жирного. Твердость 4,5. Плотность 3,65 г/см^3. Спайность совершенная. Неплавкий, практически нерастворим в кислотах [163].

Гинсдалит в зоне окисления Доронинского месторождения представлен изометричными зернами в срастании с гидальгоитом, бёдантитом, филипсборнитом, шульте-

нитом, арсенатом свинца и арсенатом свинца и железа (см. фото 64), на Арылахском — тонкими пластинками среди пироморфита. Подобные пластинчатые выделения имеются и на месторождении Иерро (Куба) [97]. Известны также его крупные кристаллы из зоны окисления месторождения Брокен-Хилл [163], представляющие интерес для коллекционеров.

В отраженном свете гинсдалит из изученных месторождений темно-серый. Отражение низкое (R=10%). Отчетливо анизотропен. Рефлексы бесцветные.

Гинсдалит из зоны окисления серебряных месторождений характеризуется очень сложным химическим составом (табл. 71). В составе минерала из Доронинского месторождения анионная часть представлена тремя комплексами — $[AsO_4]$, $[PO_4]$ и $[SO_4]$. Из расчетных кристаллохимических формул отчетливо видно существенное замещение $[PO_4]^{3-} \leftrightarrow [AsO_4]^{3-}$ (ан. 1–3). Гинсдалит из Арылахского месторождения характеризуется значительной примесью Fe, достигающей 37% коркитовой составляющей (ан. 4). Этот минерал следует относить к промежуточному члену изоморфного ряда коркит—гинсдалит. Таким образом, в очередной раз подтверждается, что промежуточные члены изоморфных рядов в природе встречаются чаще, чем крайние.

Таблица 71

Химический состав гинсдалита, %

Анализ	As_2O_5	PbO	ZnO	SO_3	Fe_2O_3	SrO	Al_2O_3	P_2O_5	H_2O	∑	Месторождение
1	5,86	36,48	–	12,09	7,29	–	20,50	8,99	8,88	100,09	Доронинское
2	7,58	36,07	–	8,76	7,24	–	19,90	10,41	8,80	98,76	“
3	8,44	36,11	–	12,86	8,79	–	18,96	6,52	8,74	100,42	“
4	–	37,57	0,96	12,80	13,23	–	13,73	11,78	8,98	99,05	Арылахское
5	1,65	38,25	0,42	9,63	0,67	–	21,09	11,61	13,95	100,00*	Брокен-Хилл
6	–	35,38	–	12,08	–	0,22	24,28	18,04	10,00	100,00	Чала
7	–	31,75	–	14,13	–	3,11	26,47	14,50	10,25	100,21	Голден-Флис
8	–	32,60	–	6,30	–	1,00	28,30	19,90	9,60	100,00**	Иерро

Включает * 2,73% CuO, ** 1,30% Na_2O и 1,00% K_2O.

Кристаллохимические формулы: 1. $Pb_{1,00}(Al_{2,45}Fe_{0,55})_{3,00}[(P_{0,77}As_{0,31})O_4]_{1,08}[SO_4]_{0,92}(OH)_6$.

2. $Pb_{1,01}(Al_{2,43}Fe_{0,56})_{2,99}[(P_{0,91}As_{0,41})O_4]_{1,32}[SO_4]_{0,68}(OH)_6$.

3. $Pb_{1,00}(Al_{2,31}Fe_{0,68})_{2,99}[(P_{0,57}As_{0,45})O_4]_{1,02}[SO_4]_{0,99}(OH)_6$.

4. $Pb_{1,07}(Al_{1,72}Fe_{1,06}Zn_{0,07})_{2,85}[PO_4]_{1,06}[SO_4]_{1,02}(OH)_6$.

5. $Pb_{1,15}(Al_{2,81}Fe_{0,05}Cu_{0,23}Zn_{0,03})_{3,12}[(P_{1,10}As_{0,09})O_4]_{1,19}[SO_4]_{0,81}(OH)_6$.

6. $Pb_{0,87}Al_{2,64}[PO_4]_{1,41}[SO_4]_{0,83}(OH)_{6,17}$. 7. $(Pb_{0,89}Sr_{0,17})_{1,06}Al_{2,89}[PO_4]_{1,11}[SO_4]_{0,94}(OH)_{6,0}$.

8. $(Pb_{0,82}Sr_{0,06}Na_{0,24}K_{0,12})_{1,24}Al_{3,15}[PO_4]_{1,58}[SO_4]_{0,42}(OH)_{6,0}$.

Для сопоставления показаны анализы гинсдалита из зоны окисления месторождений Брокен-Хилл (ан. 5) [163] и Чала в Восточных Родопах (ан. 6) [208], которые достаточно схожи между собой и с анализом минерала, впервые найденного на золотом руднике Голден-Флис в Колорадо (ан. 7) [47]. Анализ минерала из зоны окисления колчеданного месторождения Иерро (ан. 8) резко отличается от других приведенных существенным обогащением группой $[PO_4]^{3-}$ и включением в формулу щелочных металлов [97]. Кристаллохимические формулы 5, 6 и 8 даны по первоисточникам.

В Fe-гинсдалите Арылахского месторождения лазерным спектральным микроанализом обнаружена примесь Be (0,01%) и Ag (до 200 г/т). Данные рентгеновских и термических исследований гинсдалита указаны в работе [97].

Гинсдалит — редко встречающийся гипергенный минерал, хотя находки его известны еще с начала XX в. На серебряных объектах обнаружен на верхних горизонтах в

ассоциации с бёдантитом, коркитом, англезитом, гидальгоитом, фармакосидеритом, пироморфитом, плюмбогуммитом, акантитом. Известно, что на колчеданном месторождении Иерро гинсдалит ассоциирует с каолинитом, баритом, альбитом, кальцитом и гипсом.

Образование гинсдалита характеризует поздние стадии формирования зоны окисления, когда в процесс вовлечены вмещающие породы (алевропесчаники), являющиеся источником обогащения растворов фосфором. Согласно экспериментальным данным Ч.М. Кашкая [58], гинсдалит образуется при pH ≈7, так как $Al(OH)^{2-}$ имеет существенные концентрации в слабокислой среде, а анионы $[HPO_4]^{2-}$ и $[PO_4]^{3-}$ в щелочной области, то в целом для осаждения минерала (а также плюмбогуммита) оказывается благоприятной нейтральная среда.

Г И Д А Л Ь Г О И Т — $PbAl_3[AsO_4][SO_4](OH)_6$ (тригональная сингония). Цвет белый, за счет примесей голубоватый и желтоватый. Твердость 4,5. Спайность совершенная. Плотность 3,96 г/см^3. Минерал не растворяется в HCl, HNO_3 и H_2SO_4 [256].

Гидальгоит из Доронинского месторождения представлен выделениями слабоизометричной и неправильной формы. Обычно он находится в срастании с арсенатом свинца и железа (колфанитом) или бёдантитом, реже с другими гипергенными минералами, которые, судя по характеру выделений, формировались раньше гидальгоита (см. фото 64). Гидальгоит из месторождения Зимапан (Мексика) ассоциирует со всеми указанными минералами [256].

В отраженном свете гидальгоит из Доронинского месторождения темно-серый. Отражение низкое (*R*=10%). Анизотропный. Рефлексы слабые бесцветные.

Химический состав гидальгоита из Доронинского месторождения неоднороден — содержание Fe изменяется даже в пределах одного выделения. Так, по краю выделения на контакте с жильным минералом замещение $Fe^{3+} \leftrightarrow Al^{3+}$ составляет 13% бёдантитовой компоненты (табл. 72, ан. 1), в центральной части, ближе к бёдантиту — 19% (ан. 2), что соответствует постепенному переходу от бёдантита к гидальгоиту. Таким образом, выделяется непрерывный изоморфный ряд от собственно бёдантита (см. табл. 68, ан. 1) через его Al разновидности (см. табл. 68, ан. 2–8) до Fe-гидальгоита (см. табл. 72), собственно гидальгоит в окисленных рудах изученных месторождений не обнаружен. Для гидальгоита также характерно незначительное присутствие комплекса $[SbO_4]^{3-}$. Известно, что в составе гидальгоита, впервые обнаруженного в зоне окисления месторождения Зимапан [256], соотношение комплексов ионов $[AsO_4]^{3-}$ и $[SO_4]^{2-}$ равно 1:1 (см. табл. 72, ан. 3). В минерале из зоны окисления месторождений Доронинское (ан. 1, 2) и Брокен-Хилл (ан. 4, формула по источнику [163]) это равновесие нарушено в сторону мышьяка.

Таблица 72

Химический состав гидальгоита, %

Анализ	As_2O_5	PbO	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	Sb_2O_5	H_2O	∑	Месторождение
1	19,68	34,83	10,33	4,73	20,69	0,32	8,21	98,79	Доронинское
2	21,11	34,50	9,24	6,86	18,88	0,38	8,25	99,22	“
3	18,37	35,68	12,80	–	24,51	–	8,64	100,00	Зимапан
4	18,93	38,89	10,11	0,18	20,94	–	8,64	100,00*	Брокен-Хилл

* Включает 1,90% CuO и 0,41% ZnO.

Кристаллохимические формулы: 1. $Pb_{1,01}(Al_{2,64}Fe_{0,38})_{3,02}[(As_{1,11}Sb_{0,01})O_4]_{1,12}[SO_4]_{0,84}(OH)_6$.
2. $Pb_{1,01}(Al_{2,43}Fe_{0,56})_{2,99}[(As_{1,21}Sb_{0,02})O_4]_{1,23}[SO_4]_{0,76}(OH)_6$. 3. $PbAl_3[AsO_4][SO_4](OH)_6$.
4. $Pb_{1,20}(Al_{2,83}Fe_{0,01}Cu_{0,17}Zn_{0,02})_{3,03}[AsO_4]_{1,13}[SO_4]_{0,87}(OH)_6$.

Межплоскостные расстояния и параметры решетки гидальгоита приведены в работе [256].

Гидальгоит — редкий минерал. Обнаружен только в зоне окисления Доронинского месторождения. Источником его образования, скорее всего, служит бёдантит. Минерал кристаллизуется на средних стадиях формирования зоны окисления при pH>7–8. В поверхностных условиях он достаточно устойчив.

П И Р О М О Р Ф И Т — $Pb_5[PO_4]_3Cl$ (гексагональная сингония). Цвет пироморфита зеленый на изученных месторождениях, темно-зеленый на месторождении Медзянка (Польша) [234], ярко-зеленый и желто-бурый на руднике в Саксонии [259], дымчато-, коричнево-, розовато-серый или желтый (обогащенный As) на месторождении Брокен-Хилл (Австралия) [225], редко белый [123]. Блеск алмазный, жирный. Твердость 3,5–4. Спайность практически отсутствует. Плотность от 6,7 до 7,1 г/см^3 (у разновидностей, содержащих Ca, снижается до 5,9 г/см^3) [18; 47; 181].

На Арылахском и Дукатском месторождениях пироморфит представлен радиально-лучистыми сростками величиной 0,02–0,05 мм среди гётита. Известны игольчатые кристаллы, гроздевидные нарастания и псевдоморфозы по церусситу на руднике Кульмитцен в Германии [240] и друзовые сростки гексагонально-призматических кристаллов (до 5 см) из полиметаллических рудников Саксонии, привлекающие внимание коллекционеров [259].

В отраженном свете пироморфит из рассматриваемых месторождений серый. Анизотропен. Отражение низкое (R=10–12%). Двуотражения нет. Отчетливо анизотропен. Внутренние рефлексы сильные в зеленоватых, желтоватых, коричневатых тонах.

Химический состав пироморфита приведен в табл. 73. В пироморфите из Арылахского месторождения присутствует характерная примесь As (замещение миметезитовой компонентой составляет ~10% — ан. 1–3). Данная разновидность минерала может быть отнесена к промежуточному члену изоморфного ряда пироморфит—миметезит. При сравнении с составом минерала из месторождения Брокен-Хилл отмечается еще большее замещение $[PO_4]^{3-} \leftrightarrow [AsO]^{3-}$ (~20% миметезитовой составляющей, ан. 4) [163]. Кроме того, на месторождении Брокен-Хилл известны случаи образования Ca-пироморфита, в котором замещение $Pb^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$ достигает 29% (ан. 5).

Таблица 73

Химический состав пироморфита, %

Анализ	PbO	CaO	As_2O_5	P_2O_5	Cl	Σ	Месторождение
1	80,00	–	2,40	13,61	2,50	98,51	Арылахское
2	81,34	–	2,42	13,93	2,56	100,25	“
3	81,58	–	2,48	14,00	2,60	100,66	“
4	78,93	–	4,83	11,92	4,32	100,00	Брокен-Хилл
5	73,23	7,68	0,68	18,31	0,78	100,00	“

Кристаллохимические формулы: 1. $Pb_{5,03}[PO_4]_{2,69}[AsO_4]_{0,29}Cl_{0,99}$.
2. $Pb_{5,02}[PO_4]_{2,70}[AsO_4]_{0,29}Cl_{0,99}$. 3. $Pb_{5,00}[PO_4]_{2,70}[AsO_4]_{0,30}Cl_{1,00}$.
4. $Pb_{5,10}[PO_4]_{2,41}[AsO_4]_{0,59}Cl_{0,90}$ [163]. 5. $(Pb_{3,73}Ca_{1,56})_{5,29}[PO_4]_{2,93}[AsO_4]_{0,07}Cl_{0,71}$ [163].

По данным лазерного спектрального микроанализа в пироморфите из Арылахского месторождения установлены следующие примеси (%): Al 1,0; As 1–3; Fe 1–2; Cu 0,01–0,03, а также от 300 до 500 г/т Ag. Наличие Ag обусловлено присутствием акантита.

Уточненная кристаллическая структура пироморфита приведена в работе [173], а результаты его исследований ИК-спектроскопией указаны в книге [92].

Пироморфит — часто встречающийся гипергенный минерал, но в зоне окисления серебряных месторождений, за редким исключением, распространен ограниченно. Например на Арылахском месторождении фиксируется по всему профилю зоны гипергенеза, но концентрируется в наиболее окисленных участках, где составляет почти треть объема скоплений гипергенных минералов. Наиболее характерная ассоциация пироморфита с коркитом, бёдантитом, англезитом, ярозитом, гётитом. На других объектах (Кульмитцен и Брокен-Хилл) известна его связь с карбонатами (прежде всего с церусситом), биндгеймитом, ванадинитом, вульфенитом и др. [225; 240]. Пироморфит на Арылахском и Дукатском месторождениях более поздний по отношению к англезиту и минералам группы ярозита, но более ранний, чем карбонаты и гётит. На указанных месторождениях пироморфит кристаллизуется после карбонатов [225; 240].

Образование пироморфита, как и других фосфатов свинца, происходит в нейтрально-кислой среде за счет действия на минералы свинца растворов, содержащих $H_3[PO_4]$ и Cl. Есть и иное мнение. Так, А. Негбенебор [225] считает, что если фосфаты ассоциируют с карбонатами, то это свидетельствует об их кристаллизации в нейтральной или близкой к щелочной среде, где в растворе преобладают анионы $[HPO_4]^{2-}$ и $[HAsO_4]^{2-}$.

П Л Ю М Б О Г У М М И Т — $PbAl_3[PO_4]_2(OH)_5H_2O$ (тригональная сингония). Цвет плюмбогуммита из серебряных объектов серовато-белый и желтовато-серый. Блеск смолистый. Твердость 4,5 г/см^3. Плотность 4–5 [18].

Плюмбогуммит на Арылахском и Дукатском месторождениях представлен выделениями тонковолокнистого строения в рыхлой массе гипергенных минералов. Известны скорлуповатые, почковидные, сталактитовые или шаровидные корки, часто с концентрической структурой. Минерал может напоминать капли или натеки каучука [47]. На месторождении Брокен-Хилл обнаружены его сферолитовые и радиально-лучистые агрегаты, реже — мелкие кристаллы с гексагональным очертанием [163].

В проходящем свете плюмбогуммит из изученных месторождений серый. Изотропный. Показатель преломления *N*ср.=1,79.

Приведенные сведения о химическом составе плюмбогуммита из зоны окисления месторождений Брокен-Хилл в Австралии (табл. 74, ан. 1, формула по [163]) и Чала в Родопах (ан. 2) [208] указывают на постоянное изоморфное замещение $Fe^{3+} \leftrightarrow Al^{3+}$, что в целом характерно для всей крандаллитовой группы. В составе плюмбогуммита из алмазоносных песков в районе Диамантина в Бразилии (ан. 3) [47], а также из месторождения Чала отмечается избыток воды, что нередко выявляется и в других гипергенных минералах.

Таблица 74

Химический состав плюмбогуммита, %

Анализ	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	PbO	H_2O	∑	Месторождение
1	20,62	0,44	15,35	10,89	40,44	11,28	100,00*	Брокен-Хилл
2	22,73	2,62	21,74	3,30	36,24	13,73	100,36	Чала
3	25,11	–	22,30	–	35,66	16,19	99,26	Диамантина

* Включает 0,38% As_2O_5, 0,16% CuO, 0,44% ZnO.

Кристаллохимические формулы:

1. $Pb_{1,02}(Al_{2,28}Fe_{0,03}Cu_{0,01}Zn_{0,03})_{2,35}[PO_4]_{1,22}[AsO_4]_{0,02}[SO_4]_{0,77}(OH)_5H_2O$.
2. $Pb_{0,97}(Al_{2,73}Fe_{0,18})_{2,91}[PO_4]_{1,88}[SO_4]_{0,24}(OH)_5 2H_2O$.
3. $Pb_{0,99}Al_{3,06}[PO_4]_{1,95}(OH)_5 3H_2O$.

По данным лазерного спектрального микроанализа в плюмбогуммите из Арылахского месторождения, кроме основных элементов — Al, P, Pb, отмечены примеси As (1%); Cu (0,01%); Si (1–2%) и Ag (300 г/т за счет акантита).

Указанные ниже межплоскостные расстояния (нм) плюмбогуммита из Арылахского месторождения сопоставимы с ASTM-20-841.Уточненная структура плюмбогуммита приведена в работе [246], где интенсивные рентгеновские линии аналогичны линиям изученного плюмбогуммита.

d.....	0,571	0,559	0,350	0,345	0,325	0,2971	0,2950	0,2868	0,2791	0,2229
I.....	20	7	17	10	30	100	10	40	4	10

Результаты исследований плюмбогуммита термическим методом даны в работах [196; 243].

Плюмбогуммит относится к сравнительно редким гипергенным минералам. В зоне окисления Дукатского месторождения ассоциирует с англезитом, акантитом, ярозитом, кальцитом, гётитом, Арылахского — дополнительно к указанным с бёдантитом, гинсдалитом, фармакосидеритом. На других объектах, например на олово-вольфрамовом месторождении Крушне-Гори (Чехия), плюмбогуммит встречается совместно с филипсборнитом, штольцитом, опалом [174].

Плюмбогуммит из описываемых серебряных месторождений развивается на средней стадии гипергенного минералообразования в нейтрально-щелочной среде предположительно по следующей схеме: галенит → англезит → плюмбоярозит → коркит → гинсдалит → плюмбогуммит. В результате экспериментов установлены условия его кристаллизации: плюмбогуммитовая группа фосфатов была синтезирована осаждением из смеси растворов солей металлов: Pb, Ba, Sr, Ca, Al и ортофосфорной кислоты при 90°C и pH=8. Образовавшиеся фосфаты представляли собой сферолитовые агрегаты и кристаллы волокнистого габитуса [196].

Ф И Л И П С Б О Р Н И Т — $PbAl_3[AsO_4]_2(OH)_5H_2O$ (тригональная сингония). Цвет серовато- и желтовато-зеленый. Твердость 4,5. Излом раковистый. Плотность 4,1–4,3 г/см^3 [174; 274].

Филипсборнит из Доронинского месторождения обнаружен в виде ксеноморфных зерен и тонкопрожилковых выделений в гидальгоите и гинсдалите или крупных выделений на контакте со скородитом (см. фото 64 и 66). Минерал из полиметаллического месторождения Дандас в Тасмании представлен массивными или землистыми корочками, состоящими из тонкозернистых агрегатов неправильных зерен [274]. В чешских урановых месторождениях известны зональные кристаллы ромбоэдрического и псевдокубического габитуса, центральная часть которых сложена филипсборнитом, краевая — арсенофлоренситом и арсеногояцитом [248]. Псевдокубические кристаллы величиной 4–9 мкм имеются и на олово-вольфрамовом руднике Крушне-Гори (Чехия) [174].

В отраженном свете филипсборнит из Доронинского месторождения серый. Отражение (R=15%) заметно выше такового скородита. Слабоанизотропен.

Химический состав филипсборнита приведен в табл. 75. В основу расчета кристаллохимической формулы минерала из Доронинского месторождения положено соотношение M^{2+}:M^{3+}=1:3. Приведенные анализы свидетельствуют о постоянном изоморфном замещении $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, которое для ан. 1 составляет 20%, а в ан. 2, 3 достигает 96–100 %. Поэтому на данном этапе изученности эти два минерала названы (условно) железистыми аналогами филипсборнита. Во всех трех анализах имеется замещение $[AsO_4]^{3-} \leftrightarrow [SO_4]^{2-}$, иногда $[SbO_4]^{3-}$. Для сравнения отметим, что в минерале из место-

рождения Дандас (ан. 4, формула по [274]) и медно-мышьякового Тсумеб в Намибии [250] присутствует лишь незначительная примесь Fe, но выявлены другие примеси. Филипсборнит из урановых месторождений Чехии крайне интересен тем, что в его состав входят редкие элементы (ан. 5), что обусловлено срастанием с арсенофлоренситом и арсеногояцитом [248]. В филипсборните из месторождения Крушне-Гори отмечаются примеси Ba и Bi (ан. 6, формула по [174]).

Таблица 75

Химический состав филипсборнита, %

Анализ	As_2O_5	PbO	SO_3	Fe_2O_3	Sb_2O_5	FeO	Al_2O_3	CuO	H_2O	Σ	Месторождение
1	27,81	33,20	4,38	6,15	–	1,09	18,22	–	9,37	100,22	Доронинское
2	25,63	30,35	2,50	28,41	2,07	1,92	0,89	–	8,40	100,17	“
3	23,58	30,30	3,69	30,97	2,71	0,77	–	–	8,44	100,46	“
4	28,60	32,00	1,30	0,60	–	–	22,30	0,90	9,40	102,80*	Дандас
5	35,66	14,13	1,36	1,36	–	–	25,06	–	9,03	100,00**	U-рудник в Чехии
6	32,22	24,74	0,12	5,44	–	–	17,80	0,38	8,94	94,98***	Крушне-Гори

Включает (%) * 0,30 MnO; 6,30 CrO_3; 1,10 ZnO;
** 4,24 SrO; 1,10 CaO; 4,50 Ce_2O_3; 2,50 La_2O_3; 1,06 Nb_2O_3;
*** 4,37 BaO; 0,76 Bi_2O_3;0,21 P_2O_5.

Кристаллохимические формулы: 1. $Pb_{1,00}(Al_{2,40}Fe_{0,61})_{3,01}[AsO_4]_{1,64}[SO_4]_{0,37}(OH)_5H_2O$.

2. $Pb_{1,02}(Al_{0,13}Fe_{2,86})_{2,99}[(As_{1,67}Sb_{0,10})O_4]_{1,77}[SO_4]_{0,23}(OH)_5H_2O$.

3. $Pb_{1,02}Fe_{2,98}[(As_{1,54}Sb_{0,12})O_4]_{1,66}[SO_4]_{0,34}(OH)_5H_2O$.

4. $Pb_{0,90}(Al_{2,76}Fe_{0,05}Cu_{0,07}Zn_{0,09}\,Mn^{2+}_{0,03})_{3,00}[AsO_4]_{1,57}[SO_4]_{0,10}[CrO_4]_{0,40}(OH)_{4,90}0{,}84H_2O$.

5. $(Pb_{0,35}Ca_{0,12}Sr_{0,23})_{0,70}(Ce_{0,23}La_{0,12}Nb_{0,06})_{0,41}(Al_{2,85}Fe_{0,12})_{2,97}[AsO_4]_{1,80}[SO_4]_{0,12}(OH)_50{,}42H_2O$.

6. $(Pb_{0,78}Ba_{0,20}Bi_{0,02})_{1,00}(Al_{2,46}Fe_{0,48}Cu_{0,03})_{2,97}[AsO_4]_{1,98}[SO_4]_{0,01}[PO_4]_{0,02}(OH)_{4,88}1{,}06H_2O$.

Межплоскостные расстояния и параметры решетки филипсборнита приведены в работах [250; 274].

Филипсборнит — редкий гипергенный минерал, тем не менее его находки отмечаются в зоне окисления месторождений разных минеральных типов: золото-серебро-оловянного Доронинского, полиметаллического Дандас, медно-мышьякового Тсумеб, олово-вольфрамового Крушне-Гори, урановых в Чехии, золото-полиметаллического Чала в Восточных Родопах. Филипсборнит на месторождениях Доронинское и Дандас встречается в ассоциации с бёдантитом, гидальгоитом, гинсдалитом, акантитом, гётитом, опалом и штольцитом, на урановом руднике в Чехии — с арсенофлоренситом и арсеногояцитом, а на руднике Тогане в Японии — с сегнетитом [247].

Карбонаты

Представлены *церусситом*, *кальцитом*, *смитсонитом*, *бисмутитом*, *малахитом*, *азуритом*. Эти минералы в зоне гипергенеза серебряных месторождений Северо-Востока России распространены ограниченно, что обусловлено существенно силикатным составом вмещающих пород, т.е. незначительной ролью карбонатных ионов в растворах. Основным представителем этой группы здесь является церуссит, значительно реже фиксируются малахит и азурит. Иная обстановка на Асгатском месторождении, где главный жильный минерал — манганосидерит, вследствие чего малахит, азурит и бисмутит, реже кальцит, становятся типичными минералами зоны гипергенеза. Описа-

ние карбонатов начато с широко распространенного минерала — церуссита, далее по группам (кальцит и смитсонит; бисмутит; малахит и азурит).

Ц Е Р У С С И Т — Pb[CO_3] (ромбическая сингония). Цвет церуссита из рассматриваемых месторождений белый, желтоватый, коричнево-бурый, темно-серый. Блеск алмазный, иногда перламутровый. Твердость 3–3,5. Спайность несовершенная. Очень хрупкий. Церусситовые массы при разламывании издают характерный хрустящий или скрипящий звук. В катодных лучах светится ярким зеленовато-голубым цветом. Растворяется в HNO_3 и КОН, бурно выделяя CO_2.

Церуссит в зоне окисления серебряных месторождений встречается в виде кристаллических корок, плотных масс с концентрически-зональным строением, агрегатов в тонкой смеси с другими гипергенными минералами: англезитом, кальцитом, малахитом и др. Размеры выделений церуссита изменяются от первых миллиметров до 0,5 см. Под микроскопом минерал представлен розетками, прожилками по спайности галенита и сфалерита, создающими сетчатую микротекстуру, каймами вокруг этих сульфидов или псевдоморфозами по ним. Часто образует скопления вокруг англезита и колломорфные выделения в агрегате других карбонатных минералов, например в малахите с цезаролитом или в азурите. В ряде случаев церуссит, заполняющий пустоты выщелачивания среди манганосидерита или кварца, содержит “кружевные” образования акантит-англезитового состава или тонкую вкрапленность одного акантита (фото 68). Кристаллы таблитчатого и призматического облика встречаются редко.

В аншлифах церуссит из рассматриваемых месторождений характеризуется хорошей полировкой, серым цветом. Отражение низкое (*R*=8–12%), отчетливо анизотропен. Двуотражение сильное. Внутренние рефлексы сильные, желтовато-бурые, зеленоватые. В проходящем свете обычно бесцветен, прозрачен. Двупреломление очень высокое.

Церуссит из зоны окисления серебряных месторождений практически не содержит примесей, а химический состав его соответствует теоретическому (табл. 76). Однако известно, что минерал может включать примеси Ca, Sr, Zn (до первых процентов) [46].

Таблица 76

Химический состав церуссита, %

Анализ	PbO	CO_2	Σ	Месторождение
1	84,00	16,47	100,47	Арылахское
2	83,92	16,52	100,44	Дукатское
3	82,56	16,26	98,82	Тидидское
4	82,27	16,22	98,49	Гольцовое
5	82,62	16,09	98,71	Доронинское
6	81,84	16,14	97,98	Терем

По результатам полуколичественного спектрального анализа (5 проб) в церуссите из Дукатского месторождения выявлены примеси (%) Ag, Cu, Sb, Sn, Mn, Ca, Al (0,02–0,2), As, Sc, Ti, V (0,001–0,006), Bi (<0,0001). Атомно-абсорбционный анализ (6 проб) показал содержание Au от 0,5 до 0,9 г/т и Ag от 50 до 4300 г/т; эти примеси обусловлены вкрапленностью акантита.

Межплоскостные расстояния (нм) церуссита из Дукатского месторождения указаны ниже; они аналогичны ASTM-5-417.

d.....	0,359	0,350	0,307	0,259	0,252	0,248	0,208	0,201	0,198	0,1932	0,1859
I.....	10	8	7	6	7	8	7	6	6	7	6

Расчетная плотность церуссита из серебряных месторождений равна 6,6 г/см^3. Она идентична справочным данным (6,4–6,6 г/см^3) [18].

Термическая кривая (см. рис. 7) церуссита из Дукатского месторождения характеризуется интенсивными эндоэффектами при 340, 420, 860°С (∑ п.в. (CO_2)=16%).

ИК-спектр (см. рис. 8) церуссита того же месторождения имеет интенсивные узкие полосы поглощения иона CO_3^{2-} (табл. 77), свидетельствующие о совершенстве структуры минерала. По мнению ряда авторов [20; 42; 54; 91], диагностической полосой для карбонатов является ν_4, следовательно, полоса поглощения вблизи 675 см$^{-1}$ типична только для церуссита, остальные могут отмечаться и у других карбонатов.

Таблица 77

Характеристические частоты ИК-спектра (см$^{-1}$) церуссита

CO_3-анион				Источник
ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
1100, 1050 с.	840 с.	1460 оч.с.	674 с.	Данные автора
1100, 1050	840	1400	680	[20]
1051	839	1397	678, 668	[91]
1052	840	1425	677	[54]
	840 ср.	1400,1450 оч.с.	675 ср.	[42]

Церуссит — широко распространенный гипергенный минерал. В зоне гипергенеза месторождений Дукатского рудного района он уступает только англезиту и преобладает среди других карбонатов. На Дукатском месторождении церуссит входит в малахит-церусситовую ассоциацию, которая развита локально, преимущественно в верхних горизонтах зоны гипергенеза. На Тидидском, Гольцовом, Доронинском и Арылахском месторождениях минерал образует значительные скопления в приповерхностных участках, где в основном развит галенит, и находится в ассоциации с англезитом, гётитом, акантитом, пироморфитом, коркитом, бёдантитом, гинсдалитом, гидальгоитом, гипсом, цезаролитом и коронадитом. На указанных месторождениях, а также Асгатском и рудопроявлении Терем, достаточно часто церуссит в смесях с другими гипергенными минералами накапливается в пустотах (в “сухарях”) кварца или сидерита.

Образуется церуссит на начальной стадии формирования зоны окисления в углекислых Pb-содержащих растворах по предполагаемой схеме: сульфид (галенит) → сульфат (англезит) → карбонат (церуссит). По мнению Л.К. Яхонтовой [151], в случае значительного количества в растворах CO_2 сульфатная (англезитовая) стадия выпадает и галенит непосредственно замещается церусситом. Отложение позднего церуссита, по-видимому, захватывает сравнительно большой промежуток времени и протекает как в средние, так и в поздние стадии окисления, и тогда церуссит выделяется путем кристаллизации непосредственно из растворов. Карбонатной формой миграции свинца в растворах можно считать основную соль $Pb_3[CO_3](OH)_2$, характеризующуюся заметной растворимостью в H_2O (1,3 мг/л) [123].

К А Л Ь Ц И Т — Ca[CO_3] (тригональная сингония). Цвет кальцита на серебряных месторождениях светло-желтый или светло-серый, иногда минерал почти бесцветный. Блеск стеклянный, у некоторых разновидностей перламутровый. Твердость 3. Спайность совершенная. Плотность 2,6–2,8 г/см^3. Хрупок, растворяется в кислотах [18].

Кальцит в зоне гипергенеза серебряных месторождений образует короткие тонкие прожилки, корковидные сферолиты и мелкозернистые агрегаты в пустотах выщелачи-

вания, в основном сидерита. Часто встречается в виде колломорфных выделений и является составной частью ритмично-зональных агрегатов с гётитом (фото 69).

В отраженном свете кальцит из изученных месторождений темно-серый. Отражение очень низкое (*R*=6%). Двуотражение сильное. Внутренние рефлексы сильные — белые и бесцветные. В проходящем свете цвета интерференции в скрещенных николях перламутровые. Оптически одноосный отрицательный. Показатели преломления: *Ng*=1,655; *Np*=1,485. Двупреломление высокое: *Ng–Np*=0,17.

Химический состав кальцита описываемых месторождений не изучался. Для примера приведем один анализ минерала из зоны окисления месторождения Гульшад (степная часть Казахстана), %: CaO 55,94; CO_2 43,96; MgO 0,14; Fe_2O_3 0,01; H_2O 0,24 [123]. По результатам полуколичественного спектрального анализа в кальците из Дукатского месторождения отмечены следующие примеси (%): Al, Mg, Mn (>1), Pb, Ti, Zr (0,01–0,06), Yb, Ba, Cu, Sr (0,001–0,004) и Ag (0,0001).

Для термограммы (см. рис. 7) кальцита из названного месторождения характерен эндотермический эффект в области 950°C (∑ п.в. (CO_2)=43%). ИК-спектроскопия кальцита подробно описана в работах [42; 54; 80].

Кальцит — редкий гипергенный минерал. В зоне гипергенеза Дукатского, Арылахского, Доронинского месторождениий минерал выявлен в локальных участках, его количество крайне незначительно. Обычно ассоциирует с азуритом, малахитом и церусситом. На серебро-сурьмяном Асгатском и серебро-полиметаллических Тидидском и Гольцовом месторождениях встречается постоянно и ассоциирует с теми же карбонатами и окисленным сидеритом, смитсонитом, гипсом, гётитом. На месторождениях Казахстана кальцит фиксируется совместно с перечисленными минералами, а также с хризоколой, опалом, ярозитом, брошантитом, каламином и гидроцинкитом [123]. Обычно кальцит на описываемых месторождениях приурочен к верхним горизонтам зоны гипергенеза и значительных скоплений не образует.

Кальцит развивается на поздних стадиях формирования зоны гипергенеза в результате кристаллизации из углекислого кальцийсодержащего раствора с pH≥8 [151]. В зоне окисления сульфидных месторождений минерал достаточно неустойчив из-за легкой растворимости в кислотах. В результате обменного замещения кристаллизуются гипс, доломит, малахит и другие гипергенные минералы.

С М И Т С О Н И Т — $Zn[CO_3]$ (тригональная сингония). Цвет смитсонита на изученных месторождениях серый. Блеск матовый. Твердость 4–5,5. Хрупкий. Спайность по ромбоэдру. Иногда отмечается зеленоватое или синевато-белое свечение в катодных лучах.

Смитсонит в зоне гипергенеза серебро-полиметаллических месторождений представлен плотными крупными скоплениями скрытокристаллического строения “мраморовидного” облика, реже тонкозернистыми выделениями в рыхлых землистых гипс-гётитовых агрегатах, а также прожилками, развивающимися по сфалериту в непосредственной близости от карбонатов.

Смитсонит хорошо полируется. В отраженном свете минерал из серебряных месторождений серый, темно-серый. Анизотропный. Отражение низкое (*R*=9%). Двуотражение отчетливое, внутренние рефлексы сильные бесцветные, буроватые, зеленоватые. В проходящем свете бесцветный, полупрозрачный до просвечивающего. Оптически одноосный отрицательный. Показатели преломления: *Ng*=1,848; *Np*=1,619. Двупреломление высокое: *Ng–Np*=0,229.

По данным химического анализа в смитсоните из Тидидского месторождения установлено содержание 64,2% ZnO, что достаточно близко к теоретическому значе-

нию. Полуколичественным спектральным анализом в нем выявлены следующие примеси (%): Cu, Mn, Ca, Al (0,3–1); Cd, Co, Pb, Sb, Sr (0,03); Mo, Ni, Sr, Ti, Y, Yb (0,006). Атомно-абсорбционным методом (3 пробы) определены Au (0,1 г/т) и Ag (15–20 г/т).

Межплоскостные расстояния (нм) смитсонита из Тидидского месторождения приведены ниже; они аналогичны ASTM-8-449.

d.....	0,274	0,233	0,210	0,1942	0,1700	0,1513	0,1499	0,1420	0,1345	0,1189
I.....	100	30	30	50	65	22	35	55	65	40

Расчетная плотность смитсонита из названного месторождения равна 4,4 г/см^3; по справочным данным — 4,1–4,5 г/см^3 [18].

Для термической кривой (см. рис. 7) смитсонита (в смеси с гипсом) из Дукатского месторождения характерен эндотермический эффект в области 440–520°С (∑ п.в. (CO_2)=36%), что идентично ранее известным [52]. Имеющиеся на графике пики 160–190°С соответствуют гипсу.

На ИК-спектре (см. рис. 8) смитсонита из того же месторождения видны сильные узкие полосы поглощения в области низких частот колебаний CO_3-группы (табл. 78). В отличие от церуссита у смитсонита отсутствуют валентные колебания ν_1, которые типичны для ромбических карбонатов [91]. Аналитическая полоса поглощения вблизи 742 см$^{-1}$ свойственна смитсониту и резко отличает его от других карбонатов. Кроме того, на ИК-спектре фиксируются дополнительные узкие полосы в области более низких частот (600, 660 см$^{-1}$) и вблизи 1150–1110 см$^{-1}$, а также широкие полосы деформационных (1625 см$^{-1}$) и валентных колебаний (3540–3400 см$^{-1}$) молекул воды, что обусловлено незначительной механической примесью гётита и гипса, часто ассоциирующих со смитсонитом.

Таблица 78

Характеристические частоты ИК-спектра (см$^{-1}$) смитсонита

CO_3-анион			Источник
ν_2	ν_3	ν_4	
860 с.	1460 оч. с.	740 с.	Данные автора
880, 850	1430	740	[20]
859	1428	743	[91]
870	1427	740	[54]
860 ср.	1450 оч. с.	742 ср.	[42]

Смитсонит — часто встречающийся гипергенный минерал, особенно в зоне окисления полиметаллических месторождений, образовавшихся в карбонатных толщах. В зоне окисления изученных объектов, за исключением Тидидского, минерал наблюдается редко и преимущественно в ее верхних горизонтах. Ограниченное распространение смитсонита на этих месторождениях объясняется незначительной ролью карбонатных ионов в растворах. Смитсонит из Тидидского месторождения ассоциирует с церусситом, англезитом, гипсом, гётитом, малахитом, пироморфитом и часто формирует крупные скопления. Образование смитсонита происходит в основном на раннем этапе окисления полиметаллических руд путем кристаллизации из углекислых цинксодержащих растворов, нередко при замещении карбонатных минералов. Может также выделяться и на более позднем щелочном этапе развития зоны окисления при pH>7 [151].

Б И С М У Т И Т — $Bi_2[CO_3]O_2$. (тетрагональная сингония). Цвет бисмутита из Асгатского месторождения темно-серый или коричневый. Блеск стеклянный. Твердость 2,5–3,5. Плотность 6,7–7,4 г/см^3. В HCI растворяется на холоде с шипением [46].

Бисмутит на Асгатском месторождении представлен псевдоморфозами по висмутовым минералам в агрегате с другими гипергенными минералами. Микроскопическими исследованиями установлено, что минерал образует выделения неправильной или изометричной формы в процессе замещения бисмита, который в свою очередь развивается по самородному висмуту или висмутину (см. фото 46). Размеры выделений бисмутита изменяются в пределах 0,01–0,4 мм.

Бисмутит из Асгатского месторождения, как и все карбонаты, полируется без царапин. В отраженном свете темно-серый, отражение низкое (R=15%). Отчетливо анизотропен, двуотражения нет. Рефлексы сильные бесцветные, светло-желтые, бледно-зеленые, коричневые.

Химический состав бисмутита из Асгатского месторождения приведен в табл. 79. По результатам рентгеноспектрального микроанализа в бисмутите иногда отмечается примесь Fe и постоянно примесь Sb, несомненно унаследованная от висмутина, содержащего Sb до 20%. По справочным данным в составе этого карбоната содержание Bi_2O_3 колеблется незначительно — от 88,65 до 92,07 % [46].

Таблица 79

Химический состав бисмутита Асгатского месторождения, %

Анализ	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Fe_2O_3	CO_2	∑
1	70,13	16,60	1,68	9,59	98,00
2	82,13	8,12	1,20	9,31	100,76
3	82,79	7,24	–	8,92	98,95
4	84,23	4,11	0,79	8,79	97,92
5	87,63	2,99	–	8,73	99,35

Кристаллохимические формулы: 1. $(Bi_{1,38}Sb_{0,52}Fe_{0,10})_{2,00}(CO_3)O_2$. 2. $(Bi_{1,67}Sb_{0,26}Fe_{0,07})_{2,00}(CO_3)O_2$. 3. $(Bi_{1,75}Sb_{0,25})_{2,00}(CO_3)O_2$. 4. $(Bi_{1,81}Sb_{0,14}Fe_{0,05})_{2,00}(CO_3)O_2$. 5. $(Bi_{1,90}Sb_{0,10})_{2,00}(CO_3)O_2$.

Результаты термического анализа бисмутита приведены в литературе [71].

Бисмутит — основной гипергенный минерал висмутовых месторождений. Для серебряных месторождений нетипичен, за исключением нескольких находок в местах скопления самородного висмута и висмутина на самых верхних горизонтах зоны окисления Асгатского месторождения. В поверхностных условиях самородный висмут и висмутин из-за низкого электродного потенциала неустойчивы. Их окисление при pH<5 происходит по реакции $Bi_2S_3+4H_2O+5O_2 \rightarrow 2BiO^+ + HSO_4^- + 2H_2SO_4 + 3H^+ + 4e$ [151]. Образовавшийся комплекс BiO^+ служит основой для развития бисмита. В дальнейшем при наличии бикарбонатных вод в зоне гипергенеза бисмит переходит в бисмутит, что постоянно подтверждается минералогическими наблюдениями. Оксиды Bi, а затем и карбонаты Bi кристаллизуются на месте в связи с малой миграцией этого элемента и легкостью гидролиза его комплексных катионов, формирующихся в растворе. В то же время сам бисмутит, находящийся даже на поверхности оруденения, хорошо сохраняется, т. к. чрезвычайно трудно растворим.

М А Л А Х И Т — $Cu_2[CO_3](OH)_2$ (моноклинная сингония). Цвет минерала на серебряных месторождениях ярко- и изумрудно-зеленый. Блеск стеклянный до алмазно-

го, у волокнистых разностей шелковистый. Спайность совершенная. Твердость 3,5–4. Плотность 3,9–4,1 г/см^3. Хрупок. В HCl и HNO_3 растворяется с шипением.

Малахит в зоне гипергенеза серебряных месторождений имеет разные формы выделения, что обусловлено способом образования — замещение или отложение. При замещении малахит образует землистые выделения в тонкой смеси с другими карбонатами, акантитом, гётитом, оксидами сурьмы и марганца, а при отложении — колломорфные и радиально-волокнистые агрегаты, заполняющие трещины и полости мощностью не более 1–3 мм. Нередко малахит в виде игольчатых образований развивается на черном “бархатном” гётите в пустотах выщелачивания в сидерите (фото 70).

В отраженном свете малахит из изученных месторождений серый с зеленоватым оттенком; хорошо полируется. Отражение низкое (*R*=10%). Двуотражение сильное; отчетливо анизотропен. Внутренние рефлексы сильные зеленые, у Zn-содержащих — голубые, подобные таковым азурита. В проходящем свете зеленый. Оптически двуосный отрицательный. Показатели преломления: *Ng*=1,90; *Nm*=1,87; *Np*=1,65. Двупреломление высокое: *Ng*–*Np*=0,25.

Химический состав малахита из серебряных месторождений представлен в табл. 80. Сопоставление анализов показывает, что наряду с собственно малахитом (ан. 1), отвечающим теоретическому составу [175], существует и Zn-содержащий, редко встречающийся (ан. 2–6). Изоморфное замещение $Cu^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$ колеблется от 2,5 до 9% (молекулярное содержание). Повышенное содержание Zn свидетельствует о принадлежности минерала к промежуточным членам изоморфного ряда малахит—розазит. На серебряном рудопроявлении Терем Zn-содержащий малахит (ан. 3–6) с вкрапленностью акантита — более ранний по отношению к малахиту с незначительной примесью Zn (ан. 1, 2) и без признаков связи с серебряными минералами.

Таблица 80

Химический состав малахита, %

Анализ	CuO	ZnO	CO_2	H_2O	∑	Месторождение
1	68,90	0,09	19,80	8,58	97,37	Дукатское
2	68,78	1,66	19,47	7,97	97,88	Терем
3	67,55	3,89	19,73	8,07	99,24	“
4	66,39	4,87	19,67	8,05	98,98	“
5	66,46	5,32	19,82	8,11	99,71	“
6	65,31	6,61	19,85	8,12	99,89	“

Кристаллохимические формулы: 1. $Cu_{1,98}[CO_3]_{1,02}(OH)_2$.
2. $(Cu_{1,95}Zn_{0,05})_{2,00}[CO_3](OH)_2$. 3. $(Cu_{1,89}Zn_{0,11})_{2,00}[CO_3](OH)_2$.
4. $(Cu_{1,87}Zn_{0,13})_{2,00}[CO_3](OH)_2$. 5. $(Cu_{1,86}Zn_{0,14})_{2,00}[CO_3](OH)_2$.
6. $(Cu_{1,82}Zn_{0,18})_{2,00}[CO_3](OH)_2$.

По результатам спектрального анализа в малахите из Дукатского месторождения выявлены примеси (%) Pb, Mg, Al, Ca, Zn (0,8–1,0), Sb, Sr (0,01), Ag, Se, Sn, Ti, V, Zr, Y, Yb (0,001). На оловянном месторождении Фестивальное (Приморье) в малахите фиксируются примеси (%) Zn, Bi, In (до 0,01) и Fe (до 0,1) [92].

Межплоскостные расстояния (нм) малахита из Дукатского месторождения близки ASTM-10-399 и приведены ниже:

d.....	0,737	0,598	0,504	0,471	0,369	0,303	0,298	0,286	0,249	0,208
I.....	16	100	100	90	100	50	42	100	75	40

Для термической кривой (см. рис. 7) малахита из того же месторождения характерен эндотермический эффект при 410°С, который связан с удалением воды и CO_2.

Характеристические частоты ИК-спектра малахита приведены в работе [81].

Малахит — широко распространенный гипергенный минерал. В зоне гипергенеза серебряных месторождений развит ограниченно, но среди карбонатов уступает только церусситу. На Дукатском и Арылахском месторождениях минерал зафиксирован преимущественно в верхних горизонтах и заметные скопления отмечены лишь на отдельных участках, а на Асгатском месторождении и рудопроявлении Терем встречается повсеместно. Для серебро-полиметаллических месторождений Тидидское и Гольцовое малахит нетипичен, наблюдается редко и не образует скоплений. Малахит на изученных объектах входит в состав малахит-церусситовой ассоциации вместе с близкими ему по времени образования азуритом, гётитом, акантитом, оксидами марганца и сурьмы.

Малахит выделяется на конечной стадии формирования зоны гипергенеза при pH>8 из бикарбонатных растворов, содержащих CO_2<0,014г/л, по реакции $2[CuHCO_3]^+ + H_2O \rightarrow Cu_2CO_3(OH)_2 + CO_2 + 2H^+$ [151]. Сам минерал в поверхностных условиях достаточно устойчив, что свидетельствует о возможности его значительного накопления в зоне окисления.

А З У Р И Т — $Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$ (моноклинная сингония). Цвет азурита в зоне окисления серебряных месторождений светло- и темно-синий. Блеск стеклянный. Твердость 3,0–3,5. Спайность совершенная. Хрупок, немагнитен. Минерал растворяется в разбавленных кислотах, аммиаке и горячем концентрированном растворе $NaHCO_3$, медленно разлагается в кипящей H_2O с выделением CO_2.

Азурит на серебряных месторождениях представлен мелкими рыхлыми агрегатами в пустотах выщелачивания, прожилками мощностью до 3 мм во вмещающих породах, корочками, состоящими из отдельных друзок мелких кристаллов. С помощью растрового электронного микроскопа установлены розеткоподобные выделения, сложенные толстотаблитчатыми кристаллами (фото 71).

Азурит хорошо полируется. В отраженном свете минерал из серебряных месторождений серый с сильными синими рефлексами. Отражение низкое (*R*=7–9%). Двуотражение слабое. В проходящем свете синий; в тонких пластинках прозрачен, анизотропен. Оптически двуосный положительный. Измерен средний показатель преломления *N*ср. ~1,75.

Химический состав азурита из Асгатского месторождения (табл. 81) идентичен теоретическим данным.

Таблица 81

Химический состав азурита Асгатского месторождения, %

Анализ	CuO	CO_2	FeO	H_2O	Σ
1	68,38	25,22	0,44	5,20	99,24
2	68,43	25,26	–	5,20	98,89
3	69,00	25,45	–	5,20	99,65

Кристаллохимические формулы:
1. $(Cu_{2,98}Fe_{0,02})_{3,00}[CO_3]_2(OH)_2$. 2, 3. $Cu_{3,00}[CO_3]_2(OH)_2$.

По результатам полуколичественного спектрального анализа в трех образцах азурита из Дукатского месторождения отмечены примеси (%): Pb (>1), Mn, Ca, Al, Mg (0,2–1), Zn (0,02–0,08), Co, Ti, Y, Ag (0,001–0,004). Повышенное содержание свинца

обусловлено постоянной незначительной примесью церуссита, в смеси с которым находится азурит. В отличие от других карбонатов в азурите меньше примесей. Атомно-абсорбционный анализ указывает на содержание Au 0,15 г/т и Ag 100 г/т (за счет механических примесей).

По дифракционным картинам азурита из Асгатского месторождения рассчитаны параметры элементарной ячейки (нм): *a*=0,510; *b*=0,582; *c*=0,104. Приведенные ниже рентгеновские данные (нм) сопоставимы с ASTM-11-682.

d.....	0,520	0,367	0,353	0,292	0,234	0,228	0,223	0,1947	0,1837	0,1601
I.....	10	8	10	7	6	7	8	7	7	5

Расчетная плотность азурита из указанного месторождения 3,8 г/см^3, что соответствует справочным данным (3,7–3,9 г/см^3) [18].

На термической кривой (см. рис. 7) азурита из Дукатского месторождения отмечен эндотермический эффект вблизи 390°С, при котором происходит удаление воды и CO_2.

ИК-спектр азурита из названного месторождения характеризуется сильно разреженными слабыми полосами поглощения в области низких частот, что отражает рыхлую структуру минерала. Данные, полученные автором, в полной мере соответствуют имеющимся сведениям о наиболее типичных частотах для карбонатов (табл. 82). На ИК-спектре азурита (см. рис. 8) отчетливо отмечаются полосы поглощения в области 3630–3420, 1660, 900–1020 см$^{-1}$, принадлежащие валентным и деформационным колебаниям группы ОН.

Таблица 82

Характеристические частоты ИК-спектра (см$^{-1}$) азурита

CO_3-анион			Источник
ν_2	ν_3	ν_4	
840 ср.	1460-1430 с.	720-660 сл.	Данные автора
840	1470-1430	700	[20]
880-840	1400-1460	730-670	[91]
887-840	1470-1420	750-677	[54]
890-840	1450-1420	742-675	[42]

Азурит — известный и широко распространенный гипергенный минерал, хотя в природе фиксируется реже, чем малахит. В зоне гипергенеза серебряных месторождений азурит, как и другие карбонаты, относится к разряду редко встречающихся минералов. Лишь на Асгатском месторождении в отдельных участках он образует значительные скопления в ассоциации с малахитом, церусситом, бисмутитом, партцитом и гётитом. Азурит обычно приурочен к верхним горизонтам зоны гипергенеза. Как правило, кристаллизуется после малахита, но бывают и обратные взаимосвязи. Ограниченное распространение (по сравнению с малахитом) связано с тем, что для его развития необходимы слабокислые растворы при высокой активности карбонатов, что в природе достигается редко [271]. По мнению Л.К. Яхонтовой [151], зарождение минерала происходит в слабощелочной среде из бикарбонатных растворов, содержащих CO_2 >0,014г/л, по гидролизной реакции $3[CuHCO_3]^+ + H_2O \rightarrow Cu_3(CO_3)_2(OH)_2 + CO_2 + 3H^+$. В поверхностных условиях азурит достаточно устойчив, чем и объясняется его хорошая сохранность.

Силикаты

Распространены ограниченно и представлены в основном *каолинитом*, реже *сепиолитом*, *галлуазитом* и *монтмориллонитом*. К сожалению, химический состав их не изучался, но для дополнительной характеристики этих минералов использованы литературные сведения. Из них, на наш взгляд, выбраны и приведены наиболее типичные анализы указанных минералов, которые могут быть использованы читателем как справочные данные. Описание минералов приведено в порядке их распространенности.

К А О Л И Н И Т — $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ (триклинная сингония). Цвет каолинита из изученных месторождений беловато-кремовый. Блеск отдельных чешуек перламутровый, а сплошных масс — матовый. Твердость 1–2. Плотность 2,58–2,60 г/см^3. При насыщении водой пластичный [18].

Каолинит в зоне окисления серебряных месторождений присутствует в виде желваков или порошковатых масс в смеси с другими гипергенными минералами. На электронно-микроскопических снимках видно, что минерал из Асгатского месторождения имеет тонковолокнистое строение и заполняет пространство между сталактитами халцедона (фото 72), а из Дукатского — оолитоподобную форму выделений и обычно встречается среди слюдистых минералов. На других месторождениях, например из месторождения Банда (Индия) известны псевдогексагональные пластинки [161].

В проходящем свете минерал серый. Оптически двуосный отрицательный, *N*ср.=1,5.

В составе минерала из Донбасса (табл. 83, ан. 1) [25] и штата Монтана (ан. 2) [40] количество щелочей крайне незначительно, что отличает его от группы смектита.

Таблица 83

Химический состав каолинита, %

Анализ	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	H_2O	∑	Местонахождение
1	38,29	43,93	1,05	0,16	0,38	13,59	97,83*	Донбасс
2	39,82	45,72	0,10	0,36	0,16	14,22	100,80**	Шт. Монтана

Включает *0,15% MgO и 0,28% CaO, **0,42% TiO_2.

Кристаллохимические формулы:

1. $K_{0,01}Na_{0,03}Ca_{0,01}(Al_{1,90}Fe_{0,03}Mg_{0,01})_{1,94}[(Si_{1,93}Al_{0,07})_{2,00}O_5](OH)_4$.
2. $K_{0,02}Na_{0,01}(Al_{2,00}Ti_{0,01})_{2,01}[(Si_{1,95}Al_{0,05})_{2,00}O_5](OH)_4$.

По результатам атомно-абсорбционного анализа (11 проб) в каолините из Дукатского месторождения содержится Au от 0,5 до 20 г/т и Ag от 30 до 500 г/т, что обусловлено присутствием тонкой вкрапленности акантита, самородного серебра и электрума.

По электронограммам каолинита из Арылахского месторождения определены параметры ячейки (нм): *a*=0,516; *b*=0,890; *c*=0,730. Приведены ниже межплоскостные расстояния (нм), рассчитанные по дифрактограмме, и указанные параметры ячейки каолинита аналогичны ASTM-12-447.

d.....	0,710	0,446	0,437	0,417	0,414	0,385	0,374	0,358	0,337	0,315	0,311	0,275
I.....	100	35	68	61	37	33	18	100	22	45	6	8
d.....	0,256	0,253	0,2495	0,2386	0,2344	0,2292	0,2252	0,2191	0,2131	0,2068	0,1993	
I.....	28	20	38	28	63	41	4	5	3	15	18	

По данным термического анализа для каолинита из Дукатского месторождения характерны эндотермические эффекты при 140°С — удаление сорбированной воды, 590°С — выделение воды, связанной с гидроксильной группой и экзотермический при 950°С — кристаллизация муллита (см. рис. 7). Наличие сорбированной воды в каолините из Дукатского месторождения свидетельствует о слабоупорядоченной структуре.

В ИК-спектре (см. рис. 8, табл. 84) каолинита из указанного месторождения присутствуют узкие полосы поглощения, свойственные валентным (ν_3) и деформационным (ν_2 и ν_4) колебаниям диоктаэдрических структур (Si-O), а также типичные колебания связей Si-O-Al и H-O-Al. Валентные колебания ОН-групп проявляются в виде узких полос на следующих частотах ($см^{-1}$): 3690 сл., 3660–3645 с., 3615 ср. Деформационные колебания в области 1650 $см^{-1}$ указывают на присутствие сорбированной воды. При сравнении ИК-спектра изученного минерала с ранее известными выявлена их идентичность.

Таблица 84

Характеристические частоты ИК- спектра ($см^{-1}$) каолинита

δH_2O	H-O-Al	Si-O-Al	$[SiO_4]^{4-}$			Источник
			ν_2	ν_3	ν_4	
1650 с.	914 с.	800 сл. 530 с.	470 с. 430 ср.	1100 сл., 1030-1000 с.	685-630 сл.	Данные автора
1650	910	790, 750, 500	470, 435	1100, 1030	685	[20]
–	1000-800	800-500	460-430	1100-900	668	[91]

Каолинит — типичный гипергенный минерал. В зоне окисления рассматриваемых серебряных месторождений он не образует сколько-нибудь заметных скоплений, но преобладает среди других глинистых минералов — сепиолита, галлуазита, монтмориллонита. Обычно каолинит встречается в пустотах выщелачивания руд и пород или по трещинам в них в тонкой смеси с гидрогётитом, опалом, кварцем, коронадитом, малахитом, гипсом и другими гипергенными минералами поздней стадии формирования зоны окисления.

Каолинит отлагается в ходе выветривания в кислой среде (при pH=5–6) за счет разнообразных минералов: преимущественно полевых шпатов, слюд (биотита и мусковита), хлоритов, пироксенов, амфиболов, вплоть до кварца, но при отсутствии в растворах заметных количеств щелочных и щелочноземельных элементов [25; 156; 204]. Например, по мнению Н.Н. Левых [68], замещение каолинитом полевых шпатов происходит при интенсивном растворении последних с формированием своеобразных поверхностей “разъедания” типа “рыбьей чешуи” и мелкоступенчатых скульптур. Каолинизация начинается не сразу, а на стадии возникновения отдельных полостей и каверн в полевом шпате, где создаются условия для концентрации растворенного материала, и тогда каолинит кристаллизуется.

Г А Л Л У А З И Т — $Al_2[Si_2O_5](OH)_4nH_2O$ (моноклинная сингония). Цвет галлуазита на серебряных месторождениях зеленовато-желтоватый. Блеск у свежих разностей восковой, у пористых и рыхлых — матовый. Твердость 1–2. Плотность 2,0–2,2 $г/см^3$. Хрупкий, жирный на ощупь. При длительном хранении постепенно обезвоживается [18].

В зоне гипергенеза серебряных месторождений разных минеральных типов галлуазит представлен рыхлыми массами, заполняющими промежутки между зернами других минералов. С помощью электронного микроскопа установлено, что индивиды галлуазита из Арылахского месторождения имеют форму трубочек, волокон и иголок, что типично для минерала из других объектов [123; 161]. Реже галлуазит представлен ча-

стицами шарообразной формы, часто полыми внутри, как например на серном месторождении Гаурдакское (Туркмения) [112] и глинистом Оокучи (Япония) [195].

В проходящем свете галлуазит из Дукатского месторождения почти изотропен. Известно, что оптические константы его колеблются в зависимости от содержания воды и примесей. Средний показатель преломления *N*ср. изменяется от 1,535 до 1,550. Двуотражение очень низкое.

Для сведений о химическом составе галлуазита приведены анализы минерала из зоны окисления медного месторождения Чока-Марин в Хорватии (табл. 85, ан. 1) [200] и медно-полиметаллического Беркара в Казахстане (ан. 2) [123].

Таблица 85

Химический состав галлуазита, %

Анализ	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	∑	Месторождение
1	36,86	43,50	0,015	0,092	0,073	0,070	17,79	99,35*	Чока-Марин
2	37,66	43,69	0,06	0,35	–	–	18,42	100,62**	Беркара

Включает *0,95% FeO, **0,24% Fe_2O_3 и 0,20% Mn_2O_3.

Кристаллохимические формулы:

1. $(Al_{1,98}Fe_{0,04})_{2,02}[Si_{1,98}O_5](OH)_4 0,7H_2O$.
2. $(Al_{2,00}Fe_{0,01}Ca_{0,02}Mn_{0,01})_{2,04}[Si_{1,96}O_5](OH)_4 0,8H_2O$.

Минерал, как и все глинистые, обладает сорбционными свойствами, однако поглощенные катионы, содержащиеся в кристаллической решетке, могут легко замещаться другими.

Межплоскостные расстояния (нм) галлуазита из Дукатского месторождения близки к ASTM-9-451 и приведены ниже:

d...	0,1040	0,980	0,469	0,439	0,2551	0,2219	0,1485	0,1236	0,1101	0,1018
I....	8	9	7	10	8	3	6	5	3	3

На термограмме галлуазита из Арылахского месторождения хорошо выражен эндотермический эффект с максимумом при 100°С, что соответствует выделению молекулярной воды. В отношении эндотермического эффекта при 550°С и экзотермического около 1000°С наблюдается полная аналогия с каолинитом (∑п.в.=25,1%). Для сравнения отметим, что галлуазит месторождения Чока-Марин характеризуется эндотермическими пиками при 90°С (дегидратация гигроскопической H_2O) и 490°С (переход $Al_2O_3SiO_2 4H_2O \rightarrow Al_2O_3SiO_2 + 4H_2O$), а также экзотермическим при 900°С (переход $Al_2O_3SiO_2 \rightarrow \gamma Al_2O_3 + SiO_2$) [200].

ИК-спектр галлуазита очень похож на ИК-спектр каолинита [20].

Галлуазит на окисленных серебряных месторождениях встречается редко, как правило, в виде примесей в агрегатах, состоящих из гётита, сепиолита и каолинита (сепиолит-гётитовая ассоциация). Отложение галлуазита может осуществляться на всех стадиях формирования зоны гипергенеза. Ряд исследователей [68; 112; 124] считают, что образование основной массы галлуазита в поверхностных условиях связано с быстрым накоплением алюмосиликатного вещества под воздействием сернокислых растворов за счет изменения полевых шпатов, реже монтмориллонитизированных амфиболов. Возможны выделения галлуазита по каолиниту путем скручивания элементарных слоев каолинита в трубки, иногда с возникновением дендритовидных выделений, или в процессе “перерождения” ромбовидных зародышей каолинита при изменении условий кристаллизации [68]. Известные проявления галлуазита в глинистом месторождении Оокучи трактуются как следствие взаимодействия вулканического стекла с H_2O [195].

М О Н Т М О Р И Л Л О Н И Т — $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2[Si_4O_{10}](OH)_2nH_2O$ (моноклинная сингония). Цвет монтмориллонита серо-зеленый. Блеск жирный, после смачивания водой и высыхания становится матовым. Очень мягкий. Спайность совершенная.

Монтмориллонит в зоне окисления серебряных месторождений представлен сплошными глиноподобными массами, состоящими из тонких чешуек.

Химический состав монтмориллонита из рассматриваемых серебряных месторождений не изучался. Однако имеется анализ минерала из криогенной зоны гипергенеза уранового месторождения Северное (%): Al_2O_3 — 20,33; SiO_2 — 52,57; FeO — 0,15; Fe_2O_3 — 0,62; MgO — 3,20; CaO — 2,50; K_2O — 0,19; Na_2O — 0,21; MnO — 0,06; H_2O — 20,70; B_2O_3 — 0,25; Cl — 0,01; F — 0,01 и Cu — 0,01; ∑=100,81 и его к*ристаллохимическая формула* $(Ca_{0,19}K_{0,02}Na_{0,03})_{0,24}(Fe^{3+}_{0,03}Fe^{2+}_{0,01}Mg_{0,35}Al_{1,65})_{2,04}[(Si_{3,88}Al_{0,12})_4O_{10}](OH)_2 3{,}8H_2O$ [122]. Для минерала, в отличие от образованного в иных регионах, характерно наличие специфичных элементов — B, Cl, F и Cu и высокое содержание воды.

В целом монтмориллониту свойственно наличие примесей щелочных элементов (K_2O и Na_2O) и наибольшая способность сорбировать металлы. Так, известно, что одна из разновидностей минерала из группы смектита обладает повышенным содержанием CuO (17,0–23,0). Это позволяет назвать ее медистым смектитом (яхонтовитом) [151].

Рентгеновские исследования показали, что у монтмориллонита из Дукатского месторождения межплоскостные расстояния (нм), приведенные ниже, сопоставимы с ASTM-13-135.

d.....	1,530	0,510	0,450	0,368	0,309	0,255	0,220	0,1511
I.....	10	7	10	5	9	10	4	10

На Доронинском месторождении встречается разновидность минерала, которая в исходном состоянии имеет d=1,105 нм, с этиленгликолем d_{001}=1,67–1,69 нм.

В зоне гипергенеза серебряных месторождений минералы группы смектита встречаются крайне редко, обычно в виде примесей в агрегатах, состоящих из свежеосажденного гидрогётита, сепиолита и каолинита и образуют сепиолит-гидрогётитовую ассоциацию. Основные факторы, определяющие образование монтмориллонита — щелочные условия среды (pH=7–8,5) и состав материнских пород, при разложении которых в раствор поступает достаточное количество ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} и соответствующие количества SiO_2 и Al_2O_3. Так, например, значительные массы монтмориллонита выявлены в коре выветривания, развитой по пироксенитам щелочного массива Сан-Паулу в Бразилии [160]. В то же время в поверхностных условиях сам минерал неустойчив и преобразуется в каолинит и гётит, что и наблюдается на названном объекте.

С Е П И О Л И Т — $Mg_4[Si_6O_{15}](OH)_2nH_2O$ (ромбическая сингония). Цвет сепиолита из Дукатского месторождения золотисто-желтый с шелковистым блеском. Твердость 2,0–2,5. Плотность 2 г/см^3. Спайность отсутствует. В отличие от других глинистых минералов (монтмориллонит, гидрослюда) сепиолит при взаимодействии с органическими красителями (бензидин, хризоидин) своей окраски не меняет.

На Дукатском месторождении сепиолит представлен волокнистыми кристаллами длиной 0,5–1 см, образующими плотные стяжения диаметром до 4 см. Электронно-микроскопические исследования установили тонковолокнистую форму выделений (толщина волокон 20–40 нм), что характерно и для минерала из других районов, например, Среднего Тимана [57], Центрального Сомали [254], Ампандрандава на Мадагаскаре и Васко в Венгрии [56].

В проходящем свете сепиолит из Дукатского месторождения серый, анизотропен. Двуосный отрицательный. Показатели преломления: *Ng*=1,532, *Np*=1,509. Двупреломление 0,023. Плеохроизм отсутствует, угасание прямое.

В табл. 86 приведен химический состав сепиолита из месторождений Ампандрандава и Васко (ан. 2). Молекулярное SiO_2:MgO для минерала из этих месторождений примерно равно 1,5 [56]. Для сепиолита типично замещение Mg ↔ Fe, в результате чего образуется его разновидность — ксилотил (Fe-сепиолит).

Таблица 86

Химический состав сепиолита, %

Анализ	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	H_2O	∑	Месторождение
1	0,60	52,50	2,99	0,70	21,31	0,47	21,27	99,84	Ампандрандава
2	0,93	52,86	3,62	0,79	21,95	–	19,63	99,78	Васко

Кристаллохимические формулы: 1. $(Mg_{3,60}Al_{0,03}\,Fe^{2+}_{0,07}Fe^{3+}_{0,25}\,Ca_{0,05})_{4,00}[(Si_{5,95}Al_{0,05})_{6,00}O_{15}](OH)_2 7H_2O$.

2. $(Mg_{3,63}\,Fe^{2+}_{0,07}Fe^{3+}_{0,30})_{4,00}[(Si_{5,87}Al_{0,12})_{5,99}O_{15}](OH)_2 6H_2O$.

Сепиолит — следующий по сорбционным свойствам минерал после монтмориллонита, способный поглощать катионы тяжелых металлов и редкоземельных элементов из низкоконцентрированных водных растворов, что обусловлено структурой данного минерала. Ряд исследователей [57; 169; 194] указывает на сорбцию сепиолитом следующих элементов (%): Ni 0,1; Zn 0,26; Cd 0,15; Cu 1,45–7,3; Li 0,02; Sr 0,004; La 0,002. По данным спектрального полуколичественного анализа в сепиолите из Дукатского месторождения отмечены примеси (%): Fe (>>1), Ca, Al, Pb (0,2), Ag, Cu, Mn, Zn (0,01–0,08), Ti, Y(0,01), Sn (<0,0002). Атомно-абсорбционным анализом (5 проб) выявлено содержание Au от 0,2 до 1,3 г/т и Ag от 60 до 200 г/т (присутствует тонкая вкрапленность золото-серебряных минералов).

Межплоскостные расстояния сепиолита (нм) из Дукатского месторождения показаны ниже. Они сопоставимы с ASTM-13-595 и с данными для минерала из месторождения Ампандрандава [56].

d.....	1,200	0,690	0,510	0,446	0,430	0,360	0,312	0,276	0,242	0,232	0,228	0,218
I.....	10	4	3	8	5	5	4	6	1	4	4	3

На термограмме (см. рис. 7) сепиолита из Дукатского месторождения наблюдаются эндотермические эффекты при 140, 360°С, что отвечает удалению молекулярной H_2O, и 725°С — гидроксильной группы, а также почти полному разрушению кристаллической решетки. При нагревании сепиолита из месторождения Ампандрандава выделяются эндотермические пики в областях 150, 440, 750°С. Последний пик сопровождается малым экзотермическим эффектом около 800°С [56].

ИК-спектр (см. рис. 8) сепиолита из Дукатского месторождения больше сходен с таковым монтмориллонита, а не каолинита. Присутствующие полосы поглощения (табл. 87) характеризуют валентные (ν_3) и деформационные (ν_2 и ν_4) колебания Si-O, а также колебания гидроксильных групп. Полученные данные согласуются с известными в литературе [57; 177].

Сепиолит — редкий гипергенный минерал. На Дукатском месторождении обнаружен на самых верхних горизонтах в ассоциации с гидрослюдами, каолинитом, гётитом, гипсом, опалом, при этом распределен крайне неравномерно — образует крупные скопления или отсутствует вовсе. Источником Mg на указанном месторождении, скорее всего, мог быть бустамит, возможно, и другие первичные минералы, содержащие Mg (хлорит, актинолит, тремолит, гранаты). Сепиолит развивается в среде от нейтральной

до щелочной (pH=7–10) при наличии в растворах заметных количеств Mg [25; 57]. Минерал достаточно устойчив в поверхностных условиях.

Таблица 87

Характеристические частоты ИК- спектра (см$^{-1}$) сепиолита

νOH	νH_2O	δH_2O	H-O-Mg	Si-O-Mg	Si-O		
					ν_2	ν_3	ν_4
3690 ср.	3400 с.	1650 ср.	860 сл.	765-715 сл. 590 ср.	510 ср. 460 ср.	1150-1080 с. 1030-1010 с.	650 сл.

Галогениды

Галогениды Ag, Cu и Pb на изученных месторождениях представлены *кераргиритом*, *атакамитом и лаурионитом* в виде редких минералогических находок. Описание минералов дано в порядке возрастания воды.

К Е Р А Р Г И Р И Т — AgCl (кубическая сингония). Цвет кераргирита из серебряных месторождений серый. Блеск матовый. Твердость 1,5–2. Плотность 5,55 г/см^3. Излом раковистый. Немагнитен, ковок, режется ножом. Растворяется в аммиаке, KCN, $Na_2S_2O_3$ [18]. Кераргирит обнаруживает сильную люминесценцию, что может быть использовано для экспрессной полевой диагностики [29].

В зоне окисления кераргирит представлен мелкими скорлуповатыми и скрытокристаллическими выделениями в составе гипергенных агрегатов. Микроскопические исследования показали, что в кераргирите из месторождения Лунное содержатся реликты гипергенных разновидностей акантита и самородного серебра величиной 0,01–0,15 мм. На Тидидском месторождении встречаются мелкие зерна кераргирита в полибазите; часто отмечается его псевдоморфное развитие по акантиту и самородному серебру. На Асгатском месторождении минерал фиксируется в виде прожилков, мелкой вкрапленности в гётите, скоплений неправильной формы в срастании с бисмитом, бисмутитом и самородным висмутом.

В аншлифах кераргирит из серебряных месторождений темно-серый с плохой полировкой. Отражение крайне низкое (*R*=8%). Изотропен, двуотражение отсутствует. Внутренние рефлексы белые.

Химический состав кераргирита из Лунного месторождения практически соответствует теоретическому (табл. 88, ан. 1, 2) и идентичен составу минерала из месторожде-

Таблица 88

Химический состав кераргирита, %

Анализ	Ag	Cl	J	∑	Месторождение
1	74,13	24,36	–	98,49	Лунное
2	75,14	24,70	–	99,84	“
3	75,27	24,73	–	100,00	Чаньярсильо
4	73,40	24,38	–	100,00*	Андреасберг
5	71,90	24,20	0,30	98,30**	Гайское
6	74,10	25,00	0,60	99,80***	“

Включает * 2,22% Cu, ** 0,50% Au, 0,30% Se и 1,10% Br, *** 0,10% Hg.
Кристаллохимические формулы: 1–3. AgCl. 4. $(Ag_{0,97}Cu_{0,05})_{1,02}Cl_{0,98}$.
5. $(Ag_{0,97}Au_{0,01})_{0,98}(Cl_{0,99}Br_{0,02})_{1,01}$. 6. $Ag_{0,98}Cl_{1,01}$.

ния Чаньярсильо в Чили (ан. 3). Однако известно, что в составе кераргирита могут присутствовать примеси. Например, в музейном образце кераргирита из сереброносных жил месторождения Андреасберг в Германии выявлена Cu (ан. 4) [199], а в зоне окисления Гайского месторождения на Южном Урале — Br, J, Hg и Au (ан. 5, 6) [102].

Межплоскостные расстояния (нм) кераргирита из месторождения Лунное приведены ниже. Они сопоставимы с ASTM-6-0480 и близки к таковым минерала из месторождения Андреасберг [199].

d...	0,318	0,268	0,196	0,1669	0,1600	0,1393	0,1270	0,1239
I....	3	10	8	4	2	1	1	3

Кераргирит — широко распространенный гипергенный минерал в зоне окисления серебряных месторождений, но для описываемых не столь характерен. Встречается или в самых приповерхностных частях зоны окисления (Лунное, Асгатское), или на глубине 130 м от поверхности (Тидидское) и ассоциирует с гипергенными акантитом, самородным серебром, бисмитом и гётитом. На месторождениях Казахстана и Алтая известны находки кераргирита по всему профилю зоны окисления, а на серноколчеданном месторождении Блявинское — только на ее нижних горизонтах [123; 151]. Образованию кераргирита способствуют свободный кислород и хлор, обычно входящие в состав газово-жидких включений в кварце или сидерите. Наличие кераргирита, как и других галогенидов, в зоне гипергенеза свидетельствует об аридных, в том числе и криогенных, условиях формирования.

Л А У Р И О Н И Т — PbCl(OH). Обнаружен в зоне гипергенеза Арылахского месторождения среди рыхлой землистой массы гипергенных минералов, заполняющих каверны в кварце. При исследовании указанных образований с помощью электронного микроскопа выявлены слабовыраженные колломорфно-полосчатые выделения этого минерала с мелкими включениями гётита и контрастной каймой, состоящей предположительно из оксидов Mn и других фаз (фото 73, *а*).

На данном этапе исследований проводился полный анализ, включающий определение серы. Массовое содержание Pb 73,45%. Примесей не установлено. По содержанию свинца данный анализ близок к составу двух минералов: Pb_3Cl_4O и PbCl(OH). При расчете на кристаллохимическую формулу предпочтение отдано последнему. Анализ нашего минерала (табл. 89, ан. 1) наиболее совпал с составом лаурионита из шлаков (плавка свинцовой руды) в рудниках Лавриона в Греции, где он впервые был обнаружен в 1887 г. (ан. 2) [73].

Таблица 89

Химический состав лаурионита, %

Анализ	PbO	Cl	H_2O	∑	Месторождение
1	79,12	12,10	6,20	97,42	Арылахское
2	79,38	13,77	6,85	100,00	Лаврион

Кристаллохимическая формула PbCl(OH).

Контрастная кайма вокруг лаурионита, отчетливо наблюдаемая на фото 73, *а*, имеет следующий состав (%; данные двух анализов): CuO 0,66 и 0,73; PbO 31,86 и 36,28; FeO 1,26 и 0,89; SiO_2 13,19 и 7,34; MnO_2 36,32 и 43,82; MgO 0,64 и 1,00; K_2O 1,61 и 0; Al_2O_3 9,65 и 5,97; ∑ 95,19 и 96,03. Возможно, этот состав отвечает смеси фаз, в том чис-

ле и силикатной. Формула в данном случае не рассчитывалась. Условно весь марганец пересчитан в MnO_2.

Лаурионит — редкий гипергенный минерал. Сведения о нем, за редким исключением [94], приводятся только в справочной литературе [46, 73].

А Т А К А М И Т — $Cu_2Cl(OH)_3$ (ромбическая сингония). Цвет минерала ярко-зеленый на рассматриваемых серебряных месторождениях, темно-серый до черного с фиолетовым оттенком на рудниках Моонта и Валлароу в Австралии [239]. Блеск стеклянный до алмазовидного. Твердость 3–3,5. Плотность 3,7–3,8 г/см^3. Хрупок, просвечивает до прозрачного. Хорошо растворяется в кислотах и аммиаке [18].

Атакамит в зоне гипергенеза Дукатского и Асгатского месторождений встречается в виде тонких корочек, развитых по сульфидам, и отдельных почковидных сростков с брошантитом или азуритом. Известны, особенно коллекционерам камня, удлиненные шестоватые кристаллы длиной до 8 см из рудников Моонта и Валлароо (Австралия) [239]. С помощью микроскопа установлено, что атакамит из Дукатского месторождения представлен кристаллами призматического облика и почковидными выделениями (фото 73, *б*, *в*). Интересно отметить, что атакамит из металлоносных осадков Мирового океана [23; 188] и отложений фумарол [101] имеет аналогичную форму кристаллов.

В отраженном свете атакамит из Дукатского месторождения серый, без заметных внутренних рефлексов. Отражение очень низкое (*R*=8%). Характеризуется хорошей полировкой. В проходящем свете в иммерсионном препарате ярко-зеленый с прямым погасанием и высоким показателем преломления: *N*ср.=1,82.

Химический состав атакамита из зоны окисления описываемых серебряных месторождений не определялся. Приведены сведения из месторождений Чили Чукикамата и Коллауараси (табл. 90, ан. 1, 2) [73] и донных осадков Мирового океана (ан. 3, 4, формулы по [23]). Результаты анализов атакамита — "рудного" и морского — различаются по содержанию CuO и количеству H_2O.

Таблица 90

Химический состав атакамита, %

Анализ	CuO	Cl	Fe_2O_3	H_2O	∑	Месторождение
1	74,26	16,48	–	13,09	103,83	Чукикамата
2	74,55	16,55	–	12,69	103,79	Коллауараси
3	53,15	15,18	0,14	31,53	100,00	Донные осадки
4	45,57	16,07	0,19	38,17	100,00	"

Кристаллохимические формулы: 1. $Cu_{1,96}Cl_{0,98}(OH)_{3,06}$.
2. $Cu_{2,00}Cl_{1,00}(OH)_{3,00}$. 3. $Cu_{1,83}Cl_{1,17}(OH)_{3,00}1{,}2H_2O$.
4. $(Cu_{1,78}Fe_{0,01})_{1,79}Cl_{1,21}(OH)_{3,00}1{,}5H_2O$.

По результатам лазерного микроанализа атакамит из Дукатского месторождения содержит примеси Ag, Pb, Ti, Zn и Si в количестве не более 0,001–0,01% каждого.

Межплоскостные расстояния (нм) атакамита из Дукатского месторождения показаны ниже и близки к ASTM-23-948, а также к таковым минерала из осадков Мирового океана [23] и продуктов вулканов [101].

d...	0,54	0,50	0,286	0,277	0,268	0,227	0,221	0,208	0,1823	0,1780	0,1714	0,1621
I....	8	6	9	10	5	10	4	5	6	4	5	4

Характеристические частоты ИК-спектра атакамита из Дукатского месторождения (см. рис. 8) следующие (см$^{-1}$): 1618 (сл.); 1075 (ср.); 1030 (ср.); 980 (сл.); 870–850 (сл.); 635–600 (ср.); 520–473 (ср.) и полностью совпадают с эталонными [20]. Кроме того, на

ИК-спектре отмечаются дополнительные слабые полосы поглощения 3580 и 3485 $см^{-1}$, соответствующие колебаниям молекул воды, по-видимому, адсорбционной.

Атакамит — характерный минерал зоны окисления медьсодержащих месторождений, находящихся в областях засушливого климата, например, в степной части Казахстана (Джезказган, Коунрад), Саянах или высокогорных пустынях Атакама в Чили (Чукикамата и Коллауараси). Ранее считалось, что атакамит — минерал-индикатор аридного климата [151]. Однако находки его в донных металлоносных осадках Атлантического океана изменили представление об условиях образования этого минерала [23; 188]. Кроме того, атакамит установлен и среди продуктов современной деятельности фумарол на Везувии, Этне и Камчатке [73; 101].

В зоне гипергенеза изученных серебряных месторождений, расположеных в криогенных областях (что сравнимо с аридным климатом), атакамит встречается относительно редко и в незначительных количествах. Он обнаружен вблизи поверхности в ассоциации с брошантитом, антлеритом, ярозитом, гётитом на Дукатском месторождении и с азуритом, партцитом, спертиниитом — на Асгатском. В Чили атакамит ассоциирует с лейтонитом, кренкитом, натрохальцитом, хризоколлой, бэндилитом; в Казахстане и на древних фумарольных полях Камчатки — с купритом, хризоколлой, малахитом, антлеритом, биверитом и гётитом и является по отношению к одним — более ранним, к другим — более поздним [101; 123].

Атакамит кристаллизуется на средних стадиях формирования зоны гипергенеза при очень высокой концентрации Cl в растворе. Сам атакамит в зоне гипергенеза — соединение неустойчивое и легко переходит в малахит или азурит под действием углекислых растворов [73]. Образование подводного атакамита происходит за счет окисления сульфидов в процессе проникновения кислых коровых флюидов. Существует предположение, что атакамит в “железной шляпе” океанического дна находится уже 20, а возможно и 40–50 тыс. лет [188]. Российские ученые [23] ставят под сомнение этот вывод и считают, что отложение оксигаллоидных соединений возможно при гидролизе хлоридных комплексов и выпадении их в осадок в виде нерастворимых в воде твердых фаз.

Известны случаи, когда техногенный атакамит формировался на поверхности древних медных и бронзовых предметов в виде налетов толщиной до 1,5 мм, а переходной стадией от меди к атакамиту являлся куприт [123].

Вольфраматы

Вольфраматы для серебряных месторождений нехарактерны, но *штольцит* в виде минералогической находки отмечен на флангах Дукатского месторождения.

Ш Т О Л Ь Ц И Т — $Pb[WO_4]$ (тетрагональная сингония). Цвет коричнево-красный на Дукатском месторождении, желто-белый, желтовато-оранжевый, зеленовато-серый — на Урале и в Аризоне. Блеск жирный. Твердость 3. Плотность 7,9–8,2 $г/см^3$. Хрупкий. Растворяется в HCl и KOH [8; 217].

Штольцит из Дукатского месторождения встречается в виде твердых плотных скоплений в агрегате с гюбнеритом, церусситом, малахитом. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что минерал представляет собой мелкие изометричные кристаллы величиной 0,02 мм, интенсивно развивающиеся по гюбнериту (фото 74). На одном из золоторудных месторождений Аризоны известны таблитчатые кристаллы штольцита размером почти до 1см и бипирамидальные кристаллы длиной не более 1 мм [217].

В аншлифах штольцит из Дукатского месторождения серого цвета, слабоанизотропный, отражение низкое (*R*=14%). Внутренние рефлексы интенсивные, бесцветные.

Химический состав штольцита из Дукатского (табл. 91, ан.1) и хрусталеносных Уральских месторождений практически идентичен (ан. 2 [8] и ан. 3 [136]; формула ан. 3 по первоисточнику).

Межплоскостные расстояния и термограмма штольцита указаны в работе [136].

Таблица 91

Химический состав штольцита, %

Анализ	CuO	PbO	WO_3	MnO_3	∑	Месторождение
1	0,35	47,42	51,62	–	99,39	Дукатское
2	–	46,30	53,70	–	100,00	Урал
3	–	48,20	50,10	1,65	99,95	“

Кристаллохимические формулы: 1. $(Pb_{1,00}Cu_{0,02})_{1,02}[WO_4]_{0,98}$.
2. $Pb_{0,98}[WO_4]_{1,02}$. 3. $Pb_{0,964}Mn_{0,049}[WO_4]_{0,963}$.

Штольцит — редкий минерал. И несмотря на то, что он был открыт еще в 1950-х годах, к настоящему времени известно всего 30 проявлений минерализации в мире и 7 из них находятся в Аризоне [217].

Штольцит (совместно с гюбнеритом, церусситом и малахитом) обнаружен на флангах Дукатского месторождения в местах первичной вольфрамовой минерализации вблизи поверхности. Кроме перечисленных минералов, штольцит встречается вместе с пироморфитом, осаризаваитом, ярозитом и гётитом на золотых рудниках Аризоны [217], с тунгститом, повеллитом и гётитом на месторождении Ангокит в Бурятии [32]. Известны случаи развития штольцита по филлипсборниту, как это отмечено на олововольфрамовом месторождении Крушне-Гори в Чехии [174].

Для кристаллизации Дукатского штольцита источником Pb мог быть церуссит. Взаимодействие ионов Pb с гюбнеритом $Mn[WO_4]$ привело к его образованию на карбонатно-гётитовой стадии формирования зоны гипергенеза. В случае интенсивного окисления вольфрамовых минералов возникает относительно подвижный анион $[WO_4]^{2-}$, который воздействует на англезит или церуссит и замещает их анионную часть, что также приводит к развитию штольцита.

Глава 4

ТИПОМОРФИЗМ ГИПЕРГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ СЕРЕБРЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Механизм разрушения гипогенных и образования гипергенных минералов в поверхностных условиях рудных месторождений сложен и недостаточно изучен. Первые представления о гипергенных процессах дает классическая гидрохимическая модель формирования окисленных руд [105], основанная на разрушении первичного минерала под воздействием кислородсодержащих растворов и кристаллизации новых соединений в результате химических превращений. Одним из первых, кто предпринял попытки конкретизировать условия образования гипергенных минералов, был Ф.В. Чухров [123], который выявил значение таких условий минералообразования, как величина окислительного потенциала растворов, характер гидролитического эффекта, роль концентрированных компонентов.

В последние годы процессы, происходящие в зоне окисления, рассматриваются с позиции коррозионной модели [146; 149; 151], лежащей в основе изучения генезиса зоны гипергенеза и охарактеризованных выше серебряных месторождений. В связи с этим проведено экспериментальное исследование механизма окисления сульфидов и впервые сульфосолей серебра и самородного серебра.

Экспериментальное исследование механизма окисления сульфидов и серебряных минералов

К числу главных факторов, определяющих интенсивность и направленность окислительных процессов, относятся электродный потенциал (ЭП) рудного минерала и окислительно-восстановительный потенциал (ОП) раствора электролита. Электродный потенциал минерала (скачок потенциала на границе минерал–электролит) прямо пропорционален работе по выходу электрона из кристаллической структуры минерала и служит мерой его окисляемости. Изучение ЭП минералов позволяет получить так называемые электрохимические ряды, в которых минералы располагаются в соответствии с величиной ЭП. Данные ряды в общем идентичны рядам устойчивости минералов при окислении и, следовательно, могут служить критерием их поведения в природном процессе. В подобном ряду в одних и тех же условиях минерал с высоким потенциалом подвержен окислению в меньшей степени, чем с низким. Минерал с низким потенциалом занимает место анода при контактировании двух минералов с разными ЭП.

Кроме того, изучение ЭП минералов для конкретной физико-химической обстановки позволяет вполне реально прогнозировать характер начальных продуктов окисления — раствора и ранних гипергенных образований. Теория электродных процессов при формировании окисленных руд развита в работах Л.К. Яхонтовой и А.П. Грудева [146; 149; 151]. Она лежит в основе современных генетических представлений учения о гипергенезе.

Электродные потенциалы полупроводниковых минералов измеряются с помощью специальной установки, состоящей из следующих частей: установленной на магнитной мешалке ММ-3 гальванической ячейки с выбранным электролитом и введенными в не-

го электродами (платиновый, стеклянный, хлор-серебряный и минеральный); pH-метра; многопозиционного переключателя радиотехнического типа, позволяющего подключать к pH-метру различные электроды и осуществлять контактирование минеральных электродов друг с другом; минерального электрода, представляющего собой аншлиф, запресованный в цементную цилиндрическую оболочку диаметром 10–15 м и высотой 5–8 мм и подключенный через платиновую проволоку к системе pH-метра. Нежелательные для измерений участки полированной поверхности запарафинированы. Данная установка позволяет одновременно измерять pH и ОП раствора и ЭП минерала.

Измерение ЭП минералов производится в дистиллированной воде. При этом регистрируется его величина и время установления потенциала, а также изменения pH среды. Результаты измерений, полученные для нескольких минералов, могут быть сопоставлены друг с другом. Определение pH осуществляется постепенным добавлением к кислотному раствору (сернокислому) 1%-го раствора щелочи (NaOH) через капельницу. Интервалы измерения ЭП составляют 5–10 мин, точность замеров ±10 мВ. Результаты измерений соотносятся с водородным показателем.

Проведение таких исследований позволяет построить графики ЭП–pH, которые наносятся на диаграмму состояния элементов в H_2O при +25°C [28; 149; 238] и химически интерпретируются с учетом их наклона (т.е. отношения между количеством ионов H^+ и числом электронов, участвующих в окислительной реакции) и состояния элементов в водном растворе на участках графиков с данным наклоном. Для каждого участка графика с одним наклоном составляются вероятные реакции окисления сульфида, в которых отношение ионов H^+ к электронам должно соответствовать экспериментальным данным, учитывающим угол наклона. В основе расчетов лежит известное уравнение Нернста, которое в нашем случае (для единичных активностей вступающих в реакцию и образующих ионов), запишется как

$$ЭП = E^0 - \frac{0{,}059\,m}{n}\,pH,$$

где E^0 — стандартный электродный потенциал, m — число ионов H^+, n — число электронов, величина

$$à = tg\alpha = \frac{0{,}059\,m}{n}\,pH,$$

и будет описывать наклон графика.

При написании реакций окисления минералов учитываются современные представления о формах существования элементов в разбавленных электролитах и данные минералогических наблюдений. Такой подход позволяет значительно сузить произвол в выборе реакций окисления минералов.

Экспериментальные исследования проводились совместно с Л.К. Яхонтовой и Л.Г. Нестерович [153]. Для приготовления электродов были использованы следующие минералы: пирит (однородный p-типа) и халькопирит (без примесей других фаз), галенит (с ничтожной вкрапленностью серебряных сульфосолей), полибазит и штромейерит (однородные), пираргирит и фрейбергит (оба с весьма малой вкрапленностью других сульфидов и сульфосолей) и самородное серебро (однородное). Предварительно все минералы были подвергнуты рентгеноспектральному микроанализу.

Эксперименты проводились при комнатной температуре. Результаты в виде графиков ЭП–pH, построенных после математической обработки данных трехразового повторения в каждом эксперименте, т.е. полученных для каждого минерального электрода, показаны на рис. 9, где также представлены и состояния Fe, Cu, Ag, Sb, S в H_2O по [238].

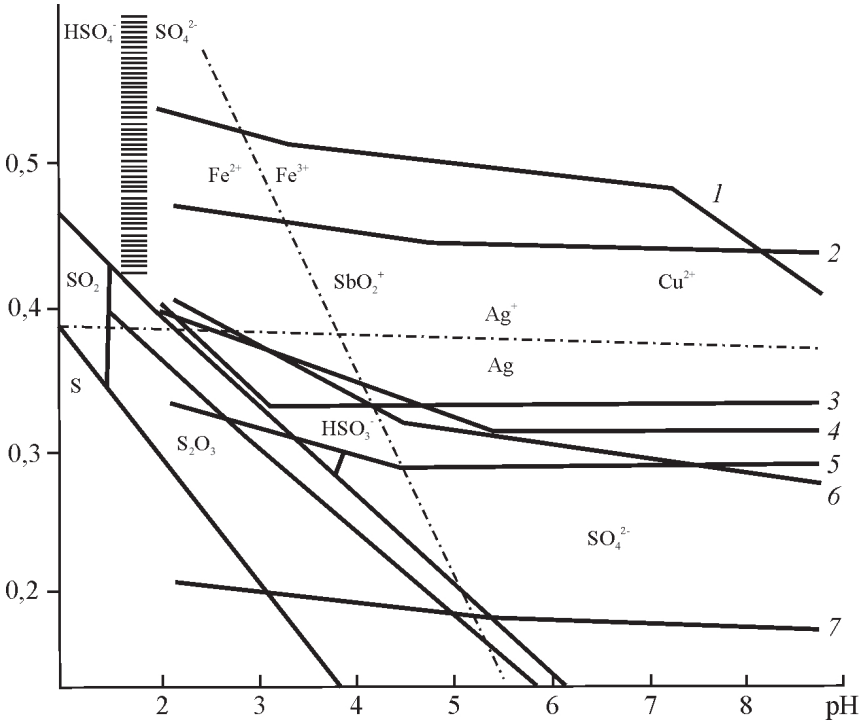


Рис. 9. Графики зависимости ЭП–pH сульфидов и сульфосолей и состояние Fe, Cu, Ag, Sb S в H_2O при 25°C:

1 – пирит; *2* – халькопирит; *3* – полибазит; *4* – штромейерит; *5* – пираргирит; *6* – фрейбергит; *7* –галенит

Результаты экспериментов достаточно четко разделили исследованные минералы на три группы по значениям ЭП: 1) галенит — значения ЭП во всем интервале изменения pH близки к 0,2 В, т.е. весьма низкие; 2) пирит (с дырочной проводимостью) и халькопирит имеют наиболее высокие ЭП в кислом растворе (pH<5); значения ЭП находятся в интервале 0,45–0,55 В; 3) группа серебряных сульфосолей и самородного серебра, занимающая промежуточное положение по значениям ЭП (0,3–0,4 В при pH=5) при весьма малом различии между собой.

Дополнительные эксперименты, выполненные для некоторых минералов, замкнутых в гальванические пары, показали, что халькопирит, имея более высокий ЭП, способствует окислению сульфосолей, а сульфосоли серебра действуют аналогично по отношению к галениту (рис. 10).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о следующих важных закономерностях: 1) галенит во всех исследованных минеральных ассоциациях должен занимать прочную позицию анода (донора электронов) и, следовательно, наиболее легко подвергаться окислению; 2) пирит и халькопирит по отношению к прочим минералам в окислительно-восстановительных процессах выступают в роли катода — акцептора электронов; при их непосредственном контакте друг с другом пирит существенно устойчивее; 3) сульфосоли серебра, особенно штромейерит и фрейбергит, а также полибазит, имея близкие ЭП, весьма слабо взаимодействуют друг с другом; пираргирит в этой группе занимает наименее устойчивую позицию. По отношению к галениту сульфосольные минералы являются высокопотенциальными партнерами, способствующими интенсивному окислению сульфида.

Химическая интерпретация процессов окисления сульфидов и сульфосолей с привлечением диаграмм состояния и экспериментальных графиков ЭП–pH показала, что в кислой среде (pH<5), когда реализуется процесс окисления руд, среди продуктов их деструкции формируются преимущественно кислые катионы $[CuHSO_4]^+$, $[FeHSO_4]^+$,

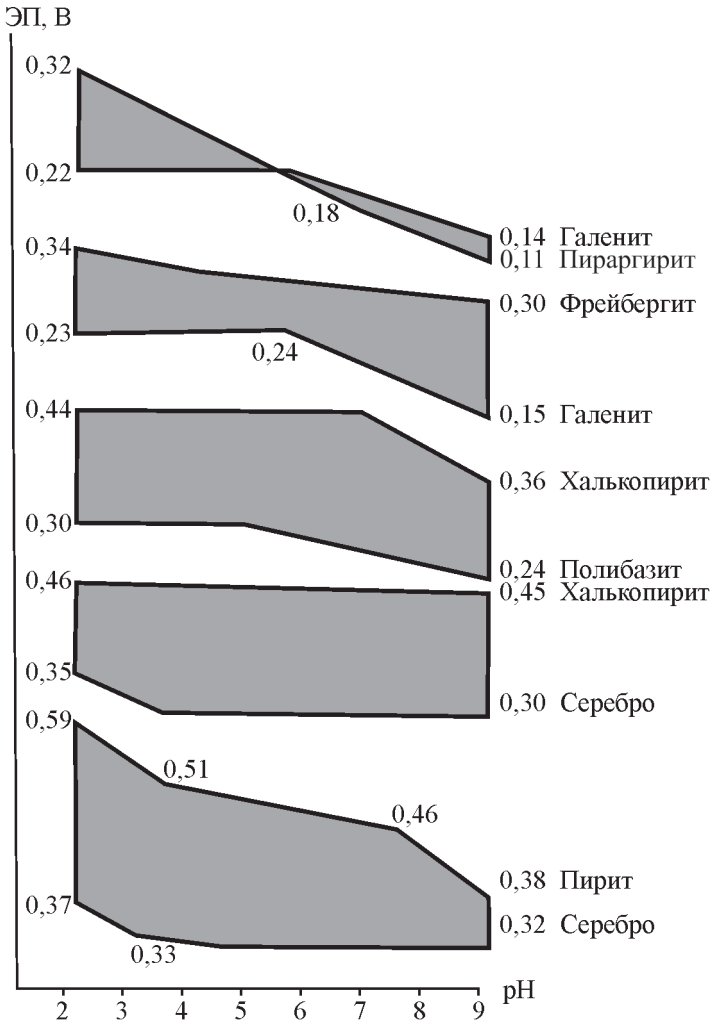


Рис. 10. Графики зависимости ЭП–pH в сернокислом растворе для различных минеральных пар

$[PbHSO_4]^+$ и $[AgHSO_4]^+$. В зависимости от окисляющегося сульфида серебро может быть также представлено тиосульфатными комплексами, в частности комплексом $[AgHS_2O_3]^0$.

Проведенные исследования показали, что на начальной стадии окисления сульфидов на месторождениях формируются кислые растворы, составляющие основу при образовании большой группы минералов — сульфатов, через гидролизные реакции. Начальная стадия окисления сульфидов, в первую очередь неустойчивого галенита, характеризуется низкими окислительными возможностями. Величина Eh растворов на самой ранней стадии составляет не менее 0,2 В.

Последовательность гипергенного минералообразования

Согласно экспериментальным данным, гипергенные преобразования начинаются с окисления сульфидов, т.е. с разрушения галенита и образования англезита, затем окисляются и сульфиды, имеющие больший электродный потенциал.

Среди серебряных минералов в кислой среде наименее устойчив пираргирит. Другие сульфосоли серебра (полибазит, стефанит, штромейерит, фрейбергит и тетраэдрит), а также гипогенное самородное серебро и акантит — несколько устойчивее, но, контактируя с пиритом, халькопиритом, сфалеритом или висмутином, из-за большой разницы

в электродных потенциалах они легко разрушаются. В результате в высококислой среде образуются сульфатный $[AgHSO_4]^0$ или тиосульфатный $[AgHS_2O_3]^0$ комплексы серебра [276]. Так, окисление пираргирита протекает по реакции: $Ag_3SbS_3+2H_2O+6O_2\rightarrow$ $\rightarrow 3[AgHSO_4]^0+SbO_2^+ +H^++2\bar{e}$.

Возникший малоустойчивый кислый комплекс серебра мигрирует в зоне гипергенеза и разрушается при встрече с восстановительным барьером, которым может быть любой сульфид (в соответствии с рядом Шурмана). Обычно это галенит — легко окисляющийся минерал. Их взаимодействие происходит по схеме: $2[AgHSO_4]^0+PbS\rightarrow$ $Ag_2S+PbSO_4+2H^++SO_4^{2+}$, что приводит к образованию акантита и труднорастворимого англезита. Кристаллизация маккинстриита, ковеллина и других гипергенных сульфидов связана с протеканием реакции, близкой к уже рассмотренной.

Таким образом, при цементационных процессах в гипергенной зоне месторождений концентрируются сульфидные минералы — акантит, ковеллин, халькозин, борнит, а также маккинстриит, фаматинит, самородная медь.

При дальнейшем развитии процесса окисления создается более окислительная обстановка, способствующая интенсивной деструкции пирита, халькопирита, арсенопирита и образованию подвижных сульфатных комплексов Fe и Cu — $[FeHSO_4]^+$, $[FeHSO_4]^{2+}$, $[CuHSO_4]^+$, которые при разбавлении растворов могут испытывать гидролизные превращения по схеме: $[AHSO_4]^{2+}+H_2O \rightarrow [A(OH)SO_4]^++2H^+$, где A — Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}. Соответственно будут выделяться минералы семейства ярозита (ярозит, плюмбоярозит, биверит, осаризаваит), брошантит, антлерит, а при высокой концентрации Fe и Cu — халькантит, сидеротил и другие минералы класса сульфатов. Здесь также образуются акантит и самородное серебро. Сульфатный комплекс Fe^{2+}, является сильнейшим восстановителем и способствует восстановлению серебра из его комплексных соединений: $[FeHSO_4]^++[AgHSO_4]^0\rightarrow [FeHSO_4]^{2+}+Ag$ [153].

Итак, на начальной стадии окисления сульфидов и сульфосолей серебра формируются кислые и слабокислые растворы, составляющие основу образования большой группы минералов: сульфатов, некоторых оксидов, сульфидов, а главное — основной доли серебряных минералов — акантита и самородного серебра.

Далее в ходе гипергенного процесса pH увеличивается, кислая-слабокислая обстановка сменяется слабощелочной (до щелочной) и происходит кристаллизация арсенатов, фосфатов и карбонатов (малахит, азурит, церуссит, кальцит, бисмутит). Комплексные катионы Fe^{2+}, возникающие локально, активно участвуют в гидролизно-окислительных реакциях и продолжают восстанавливать серебро из его подвижных форм. Поэтому нередко акантит ассоциирует с церусситом и малахитом. Таким образом, средняя стадия формирования зоны гипергенеза характеризуется развитием арсенатов, фосфатов и карбонатов. Затем при увеличении pH появляются оксиды Mn, нередко замещающие малахит и азурит или фиксирующие в своем составе Cu. Формируются также кремнистые соединения (опал, кварц) и слюдисто-глинистые минералы (галлуазит, сепиолит, каолинит и др.). Минералов серебра на заключительной стадии гипергенного развития практически не наблюдается.

На рассматриваемых месторождениях серебра гипергенное минералообразование происходит по следующей схеме: гипогенные сульфиды замещаются сульфатами и частично оксидами, затем выделяются арсенаты, фосфаты, карбонаты и силикаты и завершают процесс оксиды и гидрооксиды Fe, Mn, Si. Эта последовательность полностью согласуется с представлениями С.С. Смирнова [105]. Что касается вертикальной зональности (распределения) гипергенных минералов в профиле зоны гипергенеза с уче-

том ее многоэтапного формирования, то отмечаются некоторые несовпадения с классической схемой С.С. Смирнова. Так, нижние горизонты в основном представлены гипергенными сульфидами, в том числе акантитом и маккинстриитом, а также самородной медью. Выше по разрезу преобладают минералы класса сульфатов, иногда карбонатов и сульфоарсенатов. Присутствуют акантит, самородное серебро и гётит. Верхние горизонты наиболее многообразны по минеральному составу: здесь доминируют опал, кварц, гётит, спертиниит и другие оксиды Sb, Fe, Mn, Bi, наблюдаются также карбонаты, сульфаты, слюдисто-глинистые минералы, ковеллин, акантит, самородное серебро, кераргирит и др. Такое отличие в распределении минеральных ассоциаций в профиле серебряных месторождений — результат сложного гипергенного процесса, проходившего в разных климатических условиях и нестабильной геолого-тектонической обстановке.

Вопросы типоморфизма минералов в криолитозоне

Изучение типоморфизма минералов представляет собой теоретически и практически чрезвычайно важное научное направление в минералогии. В настоящее время существует определенный уклон в сторону исследований по типоморфизму эндогенных минералов и их парагенезисов, с которыми соотносятся как накопленный опыт, так и успехи в теории и методологии. Вопрос типоморфизма минералов, образованных в зоне гипергенеза, практически не изучен. Отсутствуют такие данные и в классической работе С.С. Смирнова [105]. Первые сведения по типоморфизму гипергенных минералов приведены в работах Л.К. Яхонтовой и А.П. Грудева [150].

Детальное изучение минералов из криогенной зоны гипергенеза показало, что главнейшими минералами, фиксирующими криогенную обстановку на серебряных месторождениях, помимо англезита, являются сульфаты из группы кристаллогидратных соединений (в основном ссомольнокит, ганнингит, роценит и сидеротил), ярозитового семейства (ярозит, биверит, осаризаваит, плюмбоярозит и бедантит) и группы брошантита (брошантит, антлерит). Присутствие этих минералов само по себе служит типоморфным признаком формирования окисленных руд в обстановке криогенеза, когда процессы вымораживания и «высаливания» сернокислых растворов наиболее характерны для условий минералообразования.

В качестве типоморфного признака следует также рассматривать широкую распространенность в окисленных рудах безводных сульфатов (англезит) и сравнительно маловодных сульфатных кристаллогидратов, тогда как высоководные минералы — халькантит, мелантерит, госларит и другие — встречаются реже. Малая гидратированность сульфатных минералов, являющихся первыми продуктами экзотермических реакций окисления сульфидов, служит показателем сравнительно быстрого протекания этих реакций в условиях относительно небольшого понижения температур.

Следующий типоморфный признак, выявленный при проведении настоящих исследований, связан с содержанием молекулярной воды в широко распространенных гипергенных минералах ярозитового семейства (биверит, осаризаваит, плюмбоярозит, ярозит и бедантит). Молекулярная вода необычна для данных сульфатов и отсутствует в них при образовании в некриогенных условиях. Этот типоморфный признак основных сульфатов — кристаллохимический, т.е. его проявление обусловливают структуры ярозитовых свинец- и медьсодержащих аналогов, имеющих межслоевые полости, способные разместить воду при кристаллизации в процессе вымораживания растворов. Литературные сведения и наши исследования сульфатов показали, что минералы се-

мейства ярозита, образованные в домерзлотных условиях, молекулярную воду не содержат.

Своеобразным типоморфным признаком служит наличие криогенной разновидности акантита, представленной коническими трубками. Спецификой криогенной зоны является отсутствие заметного количества трещинных вод и одновременно возможность образования капельно-жидкой воды в околотрещинных породах за счет локального плавления льда в связи с протеканием экзотермических реакций окисления сульфидов, что послужило причиной для реализации механизма роста трубок в результате подъема («отсоса») раствора из субстрата капиллярными силами. Другой серебряный минерал — тонкочешуйчатое самородное серебро, образован на криогенном барьере.

Итак, на рассматриваемых серебряных месторождениях в криогенной зоне гипергенеза типоморфными признаками являются следующие: 1) развитие таких минералов, как трубчатый акантит, тонкочешуйчатое самородное серебро и сульфаты — англезит, минералы семейства ярозита (ярозит, биверит, осаризаваит, плюмбоярозит), коркит, брошантит, антлерит, атакамит и водорастворимые кристаллогидратные соединения (ссомольнокит, роценит, ганнингит, сидеротил, халькантит, бонаттит, госларит, мелантерит, гексагидрит); 2) свойства этих минералов — присутствие молекулярной воды в минералах семейства ярозита и коркита, хорошая сохранность водорастворимых кристаллогидратных соединений и глубокое проникновение их в первичные руды.

Отсутствие минералов серебра в ассоциации с вышеназванными (к домерзлотным разновидностям не относится) свидетельствует о незначительной миграционной способности серебросодержащих растворов в криогенной обстановке и протекании реакций «in situ».

В целом для зоны гипергенеза серебряных месторождений в криогенных областях характерно следующее: 1) окисление сульфидов осуществляется в процессе сульфатизации, протекавшей без участия жидкой фазы; доминируют газофазные процессы, реализуемые при весьма низких парциальных давлениях кислорода; 2) длительное существование аридных условий обеспечивает возникновение специфических сульфатных зон гипергенеза; 3) преобладание замещенных разностей гипергенных минералов над переотложенными; 4) совмещение в верхних горизонтах профиля зоны гипергенеза минеральных ассоциаций (классов соединений), развивающихся в обычных условиях пространственно раздельно; 5) многократное отложение минералов серебра в приповерхностных частях зоны гипергенеза; 6) чередование гидролизных и сульфатных продуктов гипергенеза как отражение смены потепления промерзанием.

В Ы В О Д Ы

В представленной вниманию читателя работе впервые собран и систематизирован материал по минералогии окисленных руд серебряных месторождений разных минеральных типов: 1) золото-серебряный (Дукатское, Лунное, Арылахское, Терем); 2) золото-серебро-оловянный с полиметаллами (Доронинское); 3) серебро-полиметаллический (Тидидское, Гольцовое); 4) серебро-сурьмяный (Асгатское).

Особенность этих месторождений — мощные зоны окисления, которые согласно их минеральному составу следует охарактеризовать как оксидные (Арылахское, Доронинское, Асгатское, Терем) и оксидно-сульфатные (Дукатское, Лунное, Тидидское, Гольцовое). Глубина распространения зоны гипергенеза составляет в основном до 100 м (реже до 300 м) от современной дневной поверхности, конфигурация ее нижней границы в целом субгоризонтальная (слабовогнутая или волнообразная) и не согласуется с современным рельефом. Облик зоны гипергенеза определяется морфологией гипогенных рудных залежей, минеральным составом первичных рудных и жильных образований, наличием тектонически ослабленных зон и их сопряжений, составом вмещающих пород (окисление резко замедляется в основных вулканитах). Специфика морфологии зоны окисления также обусловлена наличием многолетней мерзлоты и чередованием периодов потепления и похолодания.

Для оконтуривания зон гипергенеза серебряных месторождений рекомендуется использовать Pb/Zn и Fe_2O_3/FeO, рассчитанные по данным разведочного опробования.

История формирования зон гипергенеза серебряных месторождений разных минеральных типов единая, с проявлением общих закономерностей в последовательности гипергенного минералообразования. Выделяются три этапа формирования зон гипергенеза: 1) домерзлотный (доледниковый) и доэрозионный (конец мела — палеоген); 2) домерзлотный эрозионный (неоген); 3) криогенный (четвертичный). Наиболее глубокие гипергенные преобразования руд связаны с первым этапом.

Окисленные руды разных минеральных типов серебряных месторождений имеют сложный минеральный состав. В зонах гипергенеза оксидно-сульфатного типа преимущественно распространены сульфаты (англезит, минералы семейства ярозита, группы брошантита и водорастворимые кристаллогидратные соединения) и несколько меньше оксиды и гидроксиды Fe и Mn, а в зонах оксидного типа преобладают оксиды и гидроксиды Fe и Mn при подчиненной роли сульфатов. Установлено около 80 гипергенных минералов, среди которых большинство — первые находки в Дукатском рудном районе и на Асгатском месторождении Монголии. Приведены фотоснимки известных и крайне редких гипергенных минералов, иллюстрирующие их форму выделений, микроструктуру и взаимоотношения друг с другом. Для многих минералов, входящих в состав окисленных серебряных руд, впервые указаны данные о химическом составе и структурных параметрах, ИК-спектроскопии и термических исследованиях.

Основные формы серебра в окисленных рудах Дукатского месторождения представлены собственно серебряными минералами (акантит и самородное серебро) и достаточно детально рассмотрены и охарактеризованы цветными и черно-белыми фотоснимками. Распределение этих минералов и их морфология подчиняется определенной вертикальной зональности. На нижних горизонтах преобладает каемочный акантит. Выше по разрезу появляется ультратонкозернистый вкрапленный акантит, а на верхних горизонтах — пластинчатое самородное серебро, ближе к поверхности сменяющееся проволоковидным.

На других рассмотренных месторождениях главный серебряный минерал — акантит указанных разновидностей, а самородное серебро распространено ограниченно и представлено пластинчатой формой.

Типоморфными признаками криогенной зоны гипергенеза являются наличие трубчатого акантита, тонкочешуйчатого самородного серебра во льду и широкое развитие сульфатов семейства ярозита, группы брошантита и водорастворимых сульфат-кристаллогидратов. Характерными свойствами самих сульфатов следует считать: 1) преобладание замещенных форм выделения минералов над переотложенными; 2) наличие молекулярной воды в минералах семейства ярозита и корките; 3) хорошая сохранность и проникновение на значительную глубину в первичные руды сезонных водорастворимых сульфат-кристаллогидратных соединений, которые часто изменяют химический состав (содержание воды) в течение суток. Для приповерхностных частей криогенной зоны окисления характерно совмещение гипергенных минеральных ассоциаций, развивающихся в немерзлотных районах пространственно раздельно. В то же время выделяются горизонты, обогащенные теми или иными минералами определенного класса.

Образование основной доли гипергенного акантита в домерзлотное время происходило на восстановительных барьерах — сульфидах. Формирование криогенного акантита связано с механизмом подъема («отсоса») раствора капиллярными силами, а техногенного — с поверхностной диффузией. Серебро восстанавливается до самородного, пройдя сульфидную стадию, или из насыщенных серебро-сульфатных комплексов, а также на криогенном барьере.

Экспериментальными исследованиями электрохимического поведения сульфидов и сульфосолей серебра в сернокислом растворе (pH=3) установлен ряд устойчивости рудных минералов в процессе окисления (в порядке ее увеличения): галенит → пираргирит → штромейерит → стефанит→ полибазит → фрейбергит → халькопирит → пирит.

Некоторые гипергенные минералы — токсичные продукты из-за своей чрезвычайно высокой растворимости (например ганнингит, госларит, ссомольнокит и др.), вследствие чего при разведке и отработке месторождений они влияют на здоровье персонала. Поэтому при проведении геологоразведочных и эксплутационных работ требуются специальные разработки для выполнения комплекса мероприятий, направленных на обеспечение безопасности условий труда и охраны окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абдуллин Р.С., Кальчев В.П., Пеньков И.Н., Балицкая О.В.* Структурные особенности сенармонтита (α-Sb_2O_3) по данным ядерного квадрупольного резонанса // Минералогический журнал. 1986. Т. 8, № 6. С. 67–71.
2. *Авдонин В.Н.* Мелантерит и роценит из Блявинского месторождения на Урале // Тр.Свердл. горн. ин-та. 1976. Вып. 124. С. 91–102.
3. *Авдонин В.Н.* Бонаттит — новый сульфат меди в Гайском месторождении // Новые данные о минералах СССР. М., 1978. Вып. 27. С. 5–7.
4. *Авдонин В.Н.* Ганнингит из техногенной зоны окисления Учалинского месторождения // Материалы по минералогии месторождения Урала. — Свердловск, 1984. С. 70–74.
5. *Авдонин В.Н., Малошаг В.П., Федорова Т.В.* Сульфаты цинка (госларит, бойлеит, ганнингит) в техногенной зоне окисления Дегтярского месторождения // Материалы по минералогии рудных районов Урала. — Свердловск, 1988. С. 121–126.
6. *Акопян Н.А.* К минералогии зоны окисления медно-молибденовых месторождений Армении // Изв. АН Армянской ССР. 1957. Т.10, № 1. С. 3–25.
7. *Аксенов В.С., Инин В.Д.* Находка цинксодержащего гринокита в рудах Орловского месторождения на рудном Алтае // Тр. ин-та геол. наук им. Сатпаева. Алма-Ата, 1970. Т. 29. С. 164–167.
8. *Альбов М.Н.* Образование штольцита в зоне окисления // Зап. ВМО. 1954. Ч. 83. Вып.2. С. 148–150.
9. *Амичба Т.М.* Изменение минерального состава оловянных руд в криолитозоне (на примере месторождений Северо-Восточной Якутии) // Структура, минералогия и зональность оловорудных месторождений Северо-Востока СССР в связи с вопросами локального прогноза. — М., 1983. С. 105–118.
10. *Амосов Р.А., Двуреченская С.С., Чувикина Н.Г.* Морфология и механизм роста кристаллов гипергенного серебра в месторождении золото-серебряной формации // Тр. ЦНИГРИ. 1986. Вып. 208. С. 39–48.
11. *Амосов Р.А., Двуреченская С.С.* Минералы-убийцы // Руды и металлы. 1992. С. 152–155.
12. *Андрущенко П.Ф.* Минералогия марганцевых руд Полуночного месторождения // Тр. ИГН АН СССР. 1954. Вып. 150. № 16. С. 1–98.
13. *Аполлонов В.Н., Двуреченская С.С.* Критерии отличия эндогенных и экзогенных парагенезисов самородного серебра и акантита // Термодинамика в геологии. — Миасс, 1988. Т.1. С.21–22.
14. *Афанасьева Е.Л., Исаенко М.П.* Определитель гипергенных минералов окисленных сульфидных руд в отраженном свете. — М.: Недра, 1981.
15. *Баранова Ю.П., Бискэ С.Ф.* Северо-Восток СССР. Сер. История развития рельефа Сибири и Дальнего Востока. — М.: Наука, 1964.
16. *Барсанов Г.П., Чистякова М.Б., Яковлева М.Е.* Термические особенности халцедона // Новые данные о минералах СССР. — М., 1978. Вып. 27. С. 10—18.
17. *Берман Ю.С., Сандомирская С.М.* Минералогия серебра существенно серебряного месторождения // Тр. ЦНИГРИ. 1979. Вып. 143. С. 50–61.
18. *Бетехтин А.Г.* Минералогия. — М.: Госгеолиздат. 1950.

19. *Богатырев Б.А., Антоненко Л.А., Арапова О.В. и др.* Современные водные сульфаты алюминия и железа в южноуральских бокситовых рудниках // Кора выветривания: Ежегодный сб. 1986. Вып. 19. С. 41–50.
20. *Болдырев А.И.* Инфракрасные спектры минералов. — М.: Недра, 1976.
21. *Бонштедт-Куплетская Э.М.* // Зап. ВМО. Новые минералы. 1961. Ч.90. Вып.4. С.440.
22. *Бугельский Ю.Ю.* Гипергенная миграция рудных компонентов в различных климатических районах // Кора выветривания: Ежегодный сб. 1962. Вып.4. С. 261–288.
23. *Бутузова Г.Ю., Штеренберг Л.Е., Воронин Б.И., Горькова Н.В.* Атакамит в металлоносных осадках Атлантического океана // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1177–1181.
24. *Велизаде С.Ф., Нагиев Н.Ф., Щиралиев А.Б., Эфендиева Э.М.* Сульфаты из Бюлюльдюзского рудопроявления (Мал. Кавказ) // Изв. АН Аз.ССР. Сер. Наука о Земле. 1987. № 4. С. 112–120.
25. *Викулова М.Ф.* Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. — М.: Госгеолтехиздат, 1957.
26. *Воган Д., Крейг Дж.* Химия сульфидных минералов. — М.: Мир, 1981.
27. *Волошин А.В., Пахомовский В.И., Степанов В.И. и др.* Герхардит, ликазит и спертиниит из зоны окисления халькозиновых руд Джезказгана (первая находка в СССР) // Новые данные о минералах. 1988. Вып. 35. С. 40–47.
28. *Гаррельс Р.М.* Минеральные равновесия. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
29. *Гафт М.Л., Скоробогатова Н.В., Морашкин В.В. и др.* Поисковое значение люминесценции природных галогенидов серебра // Минералогический журнал. 1989. Т. 11. № 3. С. 58–63.
30. *Геворкьян С.В., Егорова Л.Н., Кутний В.А., Соболевский Ю.В.* Минеральный состав марганцевых руд по данным ИК-спектроскопии и рентгенографии // Минералогический сборник. 1989. № 43. Вып.2. С.29–37.
31. *Германов А.И.* Кислород подземных вод и его геохимическое значение // Изв. АН СССР. Сер. геология. 1955. № 6. С. 28–35.
32. *Гетманская Г.И., Рябева Е.Г.* Штольцит из вольфрамового месторождения Ангокит (Сев.Бурятия) // Новые данные о минералах. 1982. Вып. 30. С. 183–186.
33. *Годовиков А.А.* Минералогия. — М.: Недра, 1983.
34. *Голованов И.М.* Коронадит из зоны окисления свинцово-цинкового месторождения Кургашинкан (УзССР) // Докл. АН СССР. 1960. Т. 130. № 4. С. 843–846.
35. *Готман Я. Д.* Минералогическое изучение цинковых руд окисленной зоны месторождения Ачисай // Тр. ВИМС. 1937. С. 35–41.
36. *Грицик В.В., Гончарова Э.И.* Первая находка плюмбоярозита в полиметаллических рудах Береговского месторождения Украины // Минералогический журнал. 1993. Т.15. № 5. С. 90–91.
37. *Двуреченская С.С., Стружков С.Ф.* Минералого-геохимические критерии выявления и оконтуривания зоны окисления на сереброрудных месторождениях одного из районов Охотско-Чукотского вулканогенного пояса // Материалы науч. конф. молодых ученых. М., 1984. С. 34–35.
38. *Двуреченская С.С.* Минералогия зоны гипергенеза одного из золото-серебряных месторождений северо-востока СССР: Автореф. дисс. на соиск. уч.ст. канд. геол.- минер. наук. — М.: МГУ, 1987.
39. *Двуреченская С.С., Боярская Р.В., Амосов Р.А.* О трубчатых и нитевидных кристаллах акантита // Минералогический журнал. 1993. Т. 15. № 1. С. 90–94.

40. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж*. Породообразующие минералы. – М.: Мир, 1966. Т.3
41. *Доломанова Е.И., Нестерова Ю.С., Аракова Г.А*. Бедантит Tl- и Sn-содержащий из месторождения сопки Большой Шерловой горы // Тр. Минер. музея им. Ферсмана. 1962. Вып. 13. С. 179–190.
42. *Дорохова Г.Н., Вагина Ф.Л., Бутина Л.Г*. Диагностика и количественная оценка кальцита, доломита, сидерита, смитсонита, церуссита, монгеймита методом ИК-спектроскопии в технологических пробах полиметаллических руд // Изв. АН Каз. ССР. 1988. № 4. С.77–80.
43. *Дорфман М.Д., Сивцов А.В., Цепин А.И*. Первая находка коронадита в Монголии // Новые данные о минералах. 1989. № 36. С.135–139.
44. *Дунин-Барковская Э.А*. О новых членах изоморфного ряда оливенит-адамит // Зап. ВМО. 1960. Ч.89. Вып.4. С.400–414.
45. *Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч.* и др. Система минералогии — М.: Изд-во иностр. лит.,1951. Т. I. 2 полутом.
46. *Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч.* и др. Система минералогии — М.: Изд-во иностр. лит., 1953. Т. II. 1 полутом.
47. *Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч.* и др. Система минералогии — М.: Изд-во иностр. лит., 1954. Т. II. 2 полутом.
48. *Еникеев М.Р.* О биверите из Алтын-Топкан // Тр.Ташкентского гос.ун-та. Нов. сер. 1964. Вып.249. Кн.21. С. 36–39.
49. *Захарова Е.М., Стружков С.Ф*. Микротвердость самородного серебра // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 2. С.470–474.
50. *Иванов О.П*. Основные факторы развития зон окисления сульфидных месторождений в условиях многолетней мерзлоты // Геохимия. 1966. № 9. С.1095–1105.
51. *Иванова В.П*. О мелантерите и фиброферрите с Чукотского полуострова // Зап. ВМО. 1945.Ч. 74. Вып. 3. С. 179–188.
52. *Иванова В.П., Касатов В.К., Красавина Т.Н*. Термический анализ минералов и горных пород– Л.: Недра, 1974.
53. *Иванова Т.К*. Пленка гидроксидов железа как особая геохимическая система // Жизнь земли: Землеведение и природные ресурсы. М., 1986. С. 123–127.
54. *Ильченко Е.А., Геворкьян С.В*. Применение колебательной спектроскопии для диагностики некоторых минералов класса карбонатов // Минералогический журнал. 1982. Т.4. № 4. С.85–90.
55. *Казаченко В.Т., Фатьянов И.И., Чубаров В.М.* О свинец-, медь- и кремнийсодержащих продуктах эндогенного изменения магнетита и сульфидов на одном из месторождений Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса // Новые данные по минералогии Дальнего Востока. — Владивосток, 1987. С. 139–144.
56. *Кайер С.* Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. Сб. статей. — М.: Изд-во иностр. лит. 1955. С. 242–250.
57. *Калюжный В.А., Сливкова Р.П., Фирер Г.М*. О сепиолите из каменноугольных толщ Юго-Западного Притиманья // Новые данные о минералах СССР. 1978. Вып. 27. С. 205–209.
58. *Кашкай Ч.М*. Группа алунита и его структурных аналогов. — Баку: Элм, 1977.
59. *Каюпова М.М., Марзуванов В.Л*. Кентролит и коронадит // Зап. ВМО. 1969. Ч. 98. Вып. 5. С. 586–592.
60. *Кислик В.З., Высоцкий Э.Ф., Фролов Г.Н., Беловская П.В*. О находке кизерита в соленосных отложениях Припятского прогиба // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29. № 2. С. 159–161.

61. *Козлов И.Т., Левшов П.П.* Амакинит — новый минерал из группы бруситапирохлорита // Зап. ВМО. 1962. Ч. 91. Вып. 1. С. 72–77.
62. *Кольцов Н.И.* О нахождении гринокита в Садонском серебро-свинцово-цинковом месторождении // Петрография и минералогия. 1933. Сб. 1. С.16–17.
63. *Константинов М.М., Калинин А.И., Наталенко В.Е., Стружков С.Ф., Двуреченская С.С.* Золото-серебряное месторождение Дукат (Россия) // Геология рудных месторождений. 1995. Т.37. № 4. С. 317–334.
64. *Костов И.* Минералогия. — М.: Мир, 1971.
65. *Кравцов Е.Д.* Криогенная зона окисления касситеритово-сульфидных месторождений северо-востока Якутской АССР // Проблемы криолитологии. 1974. Вып. 4. С. 164–175.
66. *Крылова В.В.* Марганцевая минерализация как поисковый признак золото-серебряных руд: Автореф. дисс. на соиск.уч.ст. канд. геол-минер. наук. — М.: ЦНИГРИ, 1981.
67. *Ларсен Е., Берман Г.* Определение прозрачных минералов под микроскопом. — М.: Недра, 1965.
68. *Левых Н.Н.* Генетические особенности каолинитов Белоруссии. — Минск: Наука и техника, 1988.
69. *Листова Л.И., Бондаренко Г.П.* Растворение сульфидов свинца, цинка и меди в окисленных условиях. — М.: Наука, 1969.
70. *Лунгерсгаузен Г.Ф., Раковец О.А.* Некоторые новые данные по стратиграфии третичных отложений Горного Алтая // Материалы по региональной геологии. — М., 1958. С. 79–101.
71. *Минералогический* справочник технолога-обогатителя / Под ред. Б.Ф.Куликова, В.В. Зуева, И.А., И.А. Вайншенкер, Г.А. Митенкова — Л.: Недра, 1985.
72. *Минералы* / Под ред. Ф.В. Чухрова, Э.М. Бонштедт-Куплетской: Справочник. — М.: Наука, 1960. Т. I.
73. *Минералы* / Под ред. Ф.В. Чухрова, Э.М. Бонштедт-Куплетской: Справочник — М.: Наука, 1963. Т. II. Вып. 1.
74. *Минералы* / Под ред. Ф.В. Чухрова, Э.М. Бонштедт-Куплетской: Справочник — М.: Наука, 1965. Т. II. Вып. 2.
75. *Минералы* / Под ред. Ф.В. Чухрова, Э.М. Бонштедт-Куплетской: Справочник — М.: Наука, 1967. Т. II. Вып. 3.
76. *Минералогическая* энциклопедия / Под ред. К. Фрея — Л.: Недра, 1985.
77. *Митрофанский А.В.* Арсенаты в рудах зоны окисления одного из золоторудных месторождений Казахстана // Матер. конф. молодых ученых-геологов Средней Азии и Казахстана. Душанбе, 25-30 сентября 1988. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. — Душанбе, 1990. С. 38–48.
78. *Митряева Н.М., Котельников П.Е., Тасов Б.М.* Оксиды сурьмы в рудах Бестюбе (Атасуйский горнорудный район) // Изв. АН Каз.ССР. 1990. Т. 6. С. 40–44.
79. *Михеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. — М.: Госгеолтехиздат, 1957.
80. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1966.
81. *Наркелюн Л.Ф., Трубачев А.И., Салихов В.С.* и др. Окисленные руды Удокана. — Новосибирск: Наука, 1987.
82. *Нестеров Н.В.* Гипергенное обогащение золоторудных месторождений Северо-Востока Азии. — Новосибирск: Наука, 1985.

83. *Нечаев С.В., Бучинская К.М*. Гринокит в руднометальных метасоматитах Украинского щита // Минералогический журнал. 1993. Т.5. № 5. С. 87–89.
84. *Николаева Л.А.* Генетические особенности самородного золота как критерии при поисках и оценке руд и россыпей. — М.: Недра, 1978.
85. *Петровская Н.В*. Самородное золото. — М.: Наука, 1973.
86. *Пилипенко П.П.* Минералогия Западного Алтая // Изв. Томского ун-та. 1915. Кн.62.
87. *Пилипенко П.П.* Описание генезиса и геохимии рудных месторождений Карамазарского района. За недра Сред. Азии. 1932. № 2. С.44–52.
88. *Пиррус Э.* Ярозит — продукт современного гипергенеза в пористых алевролитах кембрия Эстонии // Изв. АН ЭССР. 1982. Т. 31. № 1. С. 1–6.
89. *Питулько В.М*. Вопросы формирования криогенных зон окисления сульфидных месторождений // Новые данные по геологии Северо-Востока СССР. — Магадан, 1973. Вып. 55. С.192–207.
90. *Питулько В.М*. Особенности вторичной зональности месторождений в перигляциальных областях // Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР. — Магадан, 1976. Вып. 69. С. 154–168.
91. *Плюснина И.И*. Инфракрасные спектры минералов. — М.: Изд-во МГУ, 1977.
92. *Постникова В.П., Яхонтова Л.И*. Минералогия зоны гипергенеза оловорудных месторождений Комсомольского района. — Владивосток: Дальневосточный научный центр АН СССР, 1984.
93. *Постникова В.П.* Редкие оксиды марганца из Белогорского месторождения (Приморье) // Минералогический журнал. 1987. Т. 9. № 2. С. 81–84.
94. *Протодьяконова З.М., Тимофеева Т.С., Исанов Р.Р., Соколова Л.А*. Надорит и лаурионит в рудах Кара-Елчи (Туркм. ССР) // Записки Узбек. отд. ВМО. 1974. Вып. 27. С. 95–97.
95. *Рамдор П*. Рудные минералы и их срастания. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
96. *Рой С*. Месторождения марганца. — М.: Изд-во иностр. лит., 1986.
97. *Румянцев Г.С., Пудовкина З.В.* Гинсдалит из зоны окисления колчеданного месторождения Иерро (о.Куба) // Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. — Л., 1974. С. 144–148.
98. *Русанов В.С.* Геоморфология Восточной Якутии. — Якутск, 1967.
99. *Сахарова М.С., Посухова Т.В., Артеменко О.В*. Типоморфизм самородного серебра // Минералогический журнал. 1983. Т.5. № 3. С.3–13.
100. *Семенов Е.М., Юшко-Захарова О.Е., Максимюк И.Е. и др*. Минералогические таблицы. — М.: Недра, 1981.
101. *Серафимова Е.К.*, *Семенова Т.Ф., Сулимова Н.В*. Минералы меди и свинца древних фумарольных полей горы 1004 (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 1994. № 3. С. 35–49.
102. *Сергеев Н.Б., Зайков В.В., Латутина И.П., Трофимов О.В*. Золото и серебро в зоне гипергенеза серноколчеданной залежи Гайского месторождения (Южный Урал) // Геология рудных месторождений. 1994. Т. 36. № 2. С. 169–183.
103. *Сидоренко Е.Ф*. О мелантерите из Закарпатской области // Минералогический сборник Львовского минералогического общества. 1955. № 9. С. 186–199.
104. *Славская А.И., Славина Е.В*. Коркит из месторождения Узунжал // Зап. ВМО. 1962. Т.91. Вып.2. С. 225–227.
105. *Смирнов С.С*. Зона окисления сульфидных месторождений. — М.: Изд-во АН СССР, 1951.

106. *Смольянинов Н.А., Синегуб Е.С*. Определение гипергенных минералов. — М.: Госгеолиздат, 1950.
107. *Смольянинов Н.А*. Практическое руководство по минералогии. – М.: Недра, 1972.
108. *Соколов П.Н., Коробов Ю.И., Косухина И.Г. и др*. Минералогия воднорастворимых сульфатов Наманского проявления алюминита (Якутская АССР) // Морфология, генезис и закономерности размещения минералообразования Алтая, Саянской складчатой области и Сибирской платформы. — Новосибирск, 1985. С. 120–124.
109. *Справочник*. Методы минералогических исследований / Под ред. А.И.Гинзбурга. — М.: Недра, 1985.
110. *Справочник*-определитель рудных минералов в отраженном свете / Под ред. Т.Н.Чвилевой, М.С.Безсмертной, Э.М.Спиридонова и др. — М.: Недра, 1988.
111. *Сребродольский Б.И.* Ярозит и алунит зон окисления серных месторождений // Минералогический сборник Львовского ун-та. 1987. № 41/1. С. 65–69.
112. *Сребродольский Б.И*. Загадки минералогии. — М.: Наука, 1987.
113. *Сребродольский Б.И*. Вторичные минералы в образцах пород морского дна // Минералогический сборник Львовского ун-та. 1988. № 2. С.82–83.
114. *Стоянов С., Стоянова М.* Интересный случай образования редкого минерала ссомольнокита // Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов. Материалы XI съезда ММА. Новосибирск, 1978. — М., 1980. С. 291–296.
115. *Телух Д.М*. Вольфрамоносные тонкодисперсные гётиты зоны окисления скарново-шеелитового месторождения // Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений: Тр. 4-й Респ. конф. Ленинград, 24-26 ноября 1981. — Л., 1986. С. 104–108.
116. *Трофимова Л.А., Козловская З.А.* Характер распределения акцессорного урана в ярозитах в связи с условиями их образования // Физико-химические и экспериментальные исследования рудных процессов на месторождениях Казахстана. – Алма-Ата, 1984. С. 82–86.
117. *Трубачев А.И*. Минералы зоны окисления Удоканского месторождения меди и закономерности их размещения // Геология и геофизика. 1981. № 5. С. 88–99.
118. *Флейшер М.* Словарь минеральных видов. — М.: Мир, 1990.
119. *Хауффе К*. Реакции в твердых телах и на их поверхности. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
120. *Цитович Н.А*. О незамерзающей воде в рыхлых горных породах // Изд-во АН СССР. Сер. геол. 1947. № 3.
121. *Черников А.А., Двуреченская С.С., Органова Н.И*. и др. Аргентит, гипогенный и гипергенный акантит и их роль при накоплении серебра в рудах // Изв. РАН. Сер. геологическая. 1992. №12. С. 66–80.
122. *Черников А.А., Дорфман М.Д., Двуреченская С.С*. Особенности образования минеральных ассоциаций криогенного и глубинного гипергенеза // Докл. РАН 1994. Т. 335. № 4. С.485–488.
123. *Чухров Ф.В*. Зона окисления сульфидных месторождений степной части Казахстана. — М.: Изд-во АН СССР, 1950.
124. *Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Рудницкая Е.С., Ермилова Л.П*. О природе и генезисе галлуазитов // Изв. АН СССР. 1966. № 5. С. 3–20.
125. *Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Ермилова Л.П., Горшков А.И.* Проблема лепидокрокита // Зап. ВМО. 1973. Ч.102. Вып. 5. С. 563–571.

126. *Чухров Ф.В., Горшков А.И., Рудницкая Е.С.* и др. Новые данные о гипергенных минералах марганца // Междунар. геол. конгресс XXVI сессия. Геохимия, минералогия. — М., 1980. С.143–159.
127. *Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А.* Гипергенные окислы марганца. — М.: Наука, 1989.
128. *Шагалов Е.С.* Гексагидрит из Баженовского месторождения хризотил-асбеста // Материалы Всерос. науч. конф. студ., аспир., научн. сотрудн. и преп. вузов. – Екатеринбург, 1997. С. 223.
129. *Шадлун Т.Н.* Минералогия зоны окисления колчеданного месторождения Блява на Южном Урале. — М.: ГИН АН СССР, 1948. Вып. 96.
130. *Щегольков Ю.В., Иванов В.Ш., Амосов Р.А., Двуреченская С.С.* Природная и техногенная сульфуризация поверхности самородного серебра по данным Оже-электронной и рентген-фотоэлектронной спектроскопии // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 6. С. 1466–1469.
131. *Шило Н.А.* Тектоно-геоморфологическая эволюция поверхности Северо-Востока и россыпеобразование // Проблемы наук на Северо-Востоке СССР. — Магадан, 1967. С. 146–153.
132. *Шило Н.А., Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н.* и др. Минералогия и генетические особенности золото-серебряного оруденения северо-западной части Тихоокеанского обрамления. — М.: Наука, 1992.
133. *Штрюбель Г., Циммер З.Х.* Минералогический словарь. — М.: Недра, 1987.
134. *Шуй Р.Т.* Полупроводниковые рудные минералы. — М.: Недра, 1979.
135. *Эммонс В.* Вторичное обогащение рудных месторождений. — М.–Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1935.
136. *Эшкин В.Ю.* Штольцит из хрусталеносного месторождения Приполярного Урала // Зап. ВМО. 1962. Ч. 91. Вып.2. С. 207–211.
137. *Юрк Ю.Ю., Шнюков Е.Ф., Крамм Т.П.* Новые находки сульфатов железа в керченских и таманских железорудных месторождениях // Докл. АН УССР. 1960. № 9. С. 1271–1275.
138. *Юркенсон Г.А.* О необычных брошантитах Удоканского месторождения меди // Зап. ВМО. 1973. Ч. 102. Вып. 1. С. 103–106.
139. *Юшкин Н.П., Маслов М.А., Михляев А.С.* Роценит. Пайхойская находка. // Геология и полезные ископаемые Северо-Восточной европейской части СССР: Ежегодник. – Сыктывкар, 1976. С. 105–112.
140. *Юшко С.А.* Минералы свинца и серебра в рудах свинцово-цинкового оруденения хребта Каратау // Изв. вузов. Геология и разведка. 1961. № 1. С.25–40.
141. *Яблокова С.В.* Самородное золото из первичных руд и зоны окисления Куранахских месторождений // Тр. ЦНИГРИ. 1968. Вып.79. С. 153–162.
142. *Янчук Э.А., Ляшенко В.С., Орловский Г.Н., Безверхняя И.П.* Природа термических превращений криптомелана // Минералогический журнал. 1988. Т. 10. № 3. С. 51–58.
143. *Яренская М.А.* Гринокит // Минералы Казахстана. — Алма-Ата, 1989. С. 105–107.
144. *Яренская М.А.*Маккинстриит // Минералы Казахстана. — Алма-Ата, 1990. С. 140–141.
145. *Ярош Н.А.* К минералогии зоны окисления Благодатного месторождения на Среднем Урале // Тр. горно-геол. института (Урал. филиал АН СССР). Минерал. сборник. 1955. № 3. Вып. 26. С. 50–67.

146. *Яхонтова Л.К*, *Грудев А.П*. Изучение электрохимического взаимодействия арсенидов, контактирующих друг с другом // Вестник МГУ. Сер. геология. 1966. № 3. 1970. № 6.
147. *Яхонтова Л.К.* Минералогия и генезис зоны окисления арсенидных никель-кобальтовых месторождений: Автореф. дисс. на соиск.уч.ст. д-ра геол.-минер. наук. М., 1972.
148. *Яхонтова Л.К., Сидоренко Г.А., Столярова Т.Н.* Никельсодержащие сульфаты из зоны окисления Норильских месторождений // Зап. ВМО. 1976. Ч.105. Вып.6. С. 710–720.
149. *Яхонтова Л.К., Исаев З.Я.* Электрохимическое изучение окисления висмутина Устарасайского месторождения // Новые данные о минералах СССР. 1978. Вып. 27. С.189–192.
150. *Яхонтова Л.К., Грудев* А.П. Особенности типоморфизма минералов окисленных руд // Зап. ВМО. 1984. Ч.113. Вып. 6. С. 673–682.
151. *Яхонтова Л.К., Грудев А.П.* Минералогия окисленных руд — М: Недра, 1987.
152. *Яхонтова Л.К., Двуреченская С.С., Сандомирская С.М*. и др. Сульфаты из криогенной зоны гипергенеза. Новые находки. Номенклатурные вопросы // Минералогический журнал. 1988. Т. 10. № 4. С. 3–15.
153. *Яхонтова Л.К., Нестерович Л.Г., Двуреченская С.С*. Характер окисления серебряных сульфосолей // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 4. С. 949–951.
154. *Aguayo F.L.* Alteracion supergenica de sulfuros en algunos yacimientos del se de Espana // Nota preliminar. Estudios geol. 1987. № 43. P. 117–125.
155. *Allen V.T., Fahey J.J.* Mansfeldite, a new arsenate, the aluminum analogue of scorodite, and the mansfeldite-scorodite series // Amer. Miner. 1948. Vol. 33. № 3–4. P.122–134.
156. *Andrew A.S., Togashi Y., Taylor D.F.* Origin of kaolinite in the Elura Zn-Pb-Ag deposit / Res. Rev., 1983: Ser. short pap. recent and curr. res. activ. Floreat Park, North Ryde and Baas Becking Lab. CSIRO Div. Miner. Canberra, s.a. P.36–38.
157. *Arno M., Schnor-Kohlen G., Haase J.* Uber einige Neufund (Matulait Chalkanhtit und Iarosit) sowie uber Neubildungen von Dufrenit und Ferrisicklerit und die Gruppe der Mangonomelane einschlieblich Chalkophanit // Aufschluss. 1989. Bd. 40. № 5. P. 295–307.
158. *Baltatzis E.M., Stamatakis M.G., Kyriakopoulos K.G.* Rozenite and melanterite in lignitic layers from the Voras mountain, western Macedonia, Creece // Mineral. Mag. 1986. Vol. 50. № 4. P.737–738.
159. *Bariand P.* Contribution a la mineralogie de l′Iran // Bull. Soc. fr. min. crist. 1963. T.LXXXVI. № 1. P. 17–64.
160. *Barros de Oliveira Sonia Maria, Delvinge Jean.* Evolucao mineralogica dos jacupiranguitos de Jacupiranga (SP) durante a alteracao intempetica // Rev. bras. geocienc. 1988. Vol. 18. № 1. P. 79–85.
161. *Bates Thomas F., Hildebrand Fred A., Swineford Ada.* Morphology and structure of endellite and halloysite // Amer. Miner. 1950. Vol. 35. № 7/8. P. 463–484.
162. *Berry L.G.* Observations on conichalcite, cornwallite, euchroite, liroconite and olivenite // Amer. Miner. 1951. Vol. 36. № 5–6. P.484–503.
163. *Birch W.D., Heyden A.* Minerals from the Kintore Opencut, Broken Hill, New South wales // Australia. Miner. Rec. 1988. Vol. 19. № 6. P.425–436.

164. *Boudeulle M., Muller J.* Structural characteristics of hematite and goethite and their relationships with kaolinite in a laterite from Cameroon. A tem study // Bull. miner. 1988. Vol. 111. № 2. P.149–166.
165. *Boyle R.W.* The geochemistry of silver and its deposits with notes on geochemical prospecting for the element. — Ottawa, Dep. of Energy. Mines and Resourcer. 1969. (Geological survey of Canada. Bulletin 160).
166. *Butler B.S., Schaller W.T.* Some minerals from Beaver County. Utah // Amer. J. Soil. Sci. 1911. Vol. 32. P.418–424.
167. *Campbell A. S., Schwertmann U*. Iron oxide mineralogy of placic horizons // Amer. J. Soil Sci. 1984. Vol. 35. № 4. P.569–582.
168. *Claringbull G. F*. An-X-ray study of schultenite // Miner. Mag. 1950. Vol. 29. № 211. P. 287–290.
169. *Corma A., Perez-Pariente J., Soria J.* Physiko-chemical characterization of Cu^{2+}- exchanged sepiolite // Clay Miner. 1985. Vol. 20. № 4. P. 467–475.
170. *Cornell R.M., Giovanoli R.* Effect of solution conditions on the proportion and morphology of goethite formed from ferrihydrite // Clays and Clay Miner. 1985. Vol. 33. № 5. P. 424–432.
171. *Cornell R.M., Schneider W., Giovanoli R*. The fransformation of ferrihydrite into lepidocrocite // Clay Miner. 1989. Vol. 24. № 3. P. 549–553.
172. *Cortelezzi C.R.* Occurrence of osarizawaite in Argentina // Neues Jahrb. Miner. Monats. Stuttgart. 1977. № 1. S. 39–44.
173. *Dai Y., Hughes J. M*. Crystal-structure refinements of vanadinite and pyromorphite // Can. Miner. 1989. Vol. 27. № 2. P.189–192.
174. *David J., Jansa J., Novak F., Prachar I.* Philipsbornite from the Sn-W deposit Cinovec in the Krusne Hory Mts (Czechoslovakia) // Vestnik. UUG Praga. 1990. Vol. 65. № 6. P. 367–369.
175. *Deville J.* Quelgues notions sur la malachite // Miner et fossiles. 1990. Vol.16. № 172. P.7–12.
176. *Doubek Z., Jahn J.* Epsomit a hexahydrit z mezozoika tribecskej serie na juh od Nitry // Miner. Slov. 1987. Vol. 19. № 4. P. 351–352.
177. *Dubinska E*. Sepiolity i mineraly talkopodobne ze Szklar kolo Zabkowic Slaskich (Dolny Slask) // Arch. Miner. Warzawa. 1984. Vol. 39. № 2. P.53–99.
178. *Dutrizac J.E*. Factors affecting alkali jarosite precipitation // Met.Trans. 1983. Vol.14. № 1–4. P.531–539.
179. *Englang B.M., Ostwald J*. Chalcophanite from Sunny Corner, New South Wales, Australia // Austral. Gem and Treas. Hunter. 1984. № 89. P.263–264.
180. *Farmer V.C*. The infrared spektra of minerals. - London: Miner. Soc., 1974.
181. *Fleischer M., Chao G., Mandarino J*. New mineral names // Amer. Miner. 1982. Vol.67. № 7–8. P.854–860.
182. *Frondel C*. New manganese oxides: hydrohausmannite and woodruffite // Amer. Miner. 1953. Vol.38. P.761–769.
183. *Garavelli C.L*. Bonattite un nuovo minerale di alterazione del Glacimento Elbano di Capo Calamita // Lincei-Rend. Societa mineral. Ital. Anno XIII. 1957. Vol. 22. P. 318–327.
184. *Giuseppetti G., Tadini C.* The crystal sructure of osarizawaite // Neues Jahrb. Miner. Monats. Stuttgart. 1980. № 9. S. 401–407.

185. *Giuseppetti G., Tadini C.* Corkite, $PbFe_3[SO_4][PO_4](OH)_6$, its crystal structure and ordered arrangement of the tetrahedral cations // Neues Jahrb. Miner. Monats. Stuttgart. 1987. № 2. S.71–81.
186. *Goble R.I.* The leaching of copper from anilite and the production of a metastable copper sulfide structure // Can. Miner. 1981. Vol. 19. P. 583–591.
187. *Grice J.D.*, *Gasparrini E.* Spertiniite, $Cu(OH)_2$, a new mineral from the Jeffrey mine, Quebec // Can. Miner. 1981. Vol. 19. № 2. P. 337–340.
188. *Hannington M. D.* The formation of atacamite during weathering of sulfides on the modern seafloor // Can. Miner. 1993. Vol. 31. № 4. P. 945–950.
189. *Hariya Y.* Mineralogical studies of manganese dioxide and hydroxide minerals in Hokkaido, Japan // J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Geol. Miner. 1961. Ser. 4. № 10. P.641–702.
190. *Hartlay E.G.J.* Uber die zusammensetzung der naturlichen Arseniate and Phosphate // Zeit. Krist. 1901. № 34. S.113.
191. *Hawthorne F.C., Groat L.A., Raudsepp M., Ercit T.S.* Kieserite, $Mg[SO_4]H_2O$, a titanite group mineral // Neues Jahrb. Miner. Abh. Stuttgart. 1987. Hf. 157. № 2. S.121–132.
192. *Hawthorne F.C., Groat L.A., Eby R.K.* Antlerite, $Cu_3SO_4(OH)_4$, a heteropolyhedral wallpapir structure // Can. Miner. 1989. Vol. 27. № 2. P.205–209.
193. *Heide K.* Zur Kristallchemie des Kieserits ($MgSO_4H_2O$) // Min. und Lagerstattenforschung. Akademie-Verlag: Berlin, 1969. Reihe B. Band 14. Heft 2. P.97–105.
194. *Helios-Rubicka E.* Sorption of Ni, Zn and Cd on sepiolite // Clay Miner. 1985. Vol. 20. № 4. P.525–527.
195. *Hideo Minato, Minoru Otosu* // Kobutsugaku Zasshi. J. Miner.Soc. Jap. 1986. Vol. 17. P.55–60.
196. *Hikichi Yasuo, Ohsato Hi.* Syntheses and thermal changes of plumbogummite-group phosphata minerals // Kobutsugaku Zasshi. J. Miner. Soc. Jap. 1989. Vol. 19. № 2. P. 67–78.
197. *Hiroyuki M., Hariya Yu.* Todorokite with long spacing and structure of manganese dioxide minerals // Kobutsugaku Zasshi. J. Miner. Soc. Jap. 1984. Vol. 16. № 4. P. 301–308.
198. *Hiroyuki M., Himadri B.* Hollandite and cryptomelane in the manganese oxidedeposits of the Sausar Croup, India // Baneriee Mineralogycal Journal. 1987. Vol. 13. № 7. P.424–433.
199. *Hoppe G., Damaschun F.* Das historische Buttermilcherz von Andreasberg (Harz, BRD), ein Gemenge von Chlorargyrit und Schichtsilikaten // Chem. Erde. 1986. Vol. 45. № 1–2. P. 147–158.
200. *Janjic S., Zivkavic P., Bogdanovic Z.* Haloyzit iz lezista bakra coka, Marin (Majdannek) // Глас. Прир. муз. Београду. Ф. 1987-1988. № 42 - 43. С. 15–22.
201. *Jambor J.L., Boyle R.W.* Gunningite, a new zinc sulphate from the Keno Yill-Galena Hill area, Yukon // Can. Miner. 1962. Vol. 7. Part. 2. P. 209–218.
202. *Jambor J.L.* Second occurrence of bonattite // Can. Miner. 1962. Vol.7. Part. 2. P.245–252.
203. *Jambor J.L., Traill R.J.* On rozenite and siderotil // Can. Miner. 1963. Vol.7. № 5. P.751–763.
204. *Kocarek E., Sevcu J., Trdlicka Z.* Mineralogicke studium jilovych nerostu nekterych hlin a jilu ze Strakonicka // Sb. Jihocesk. muz. Cesk. Bude vicich. Prir. vedy. 1985. 25. № 3. P.91–98.

205. *Krause E., Ettel V.A*. Solubility and stability of scorodite, $[FeAsO_4]2H_2O$ // Amer. Miner. 1988. Vol. 73. № 7-8. P.850–854.
206. *Kubisz J.* Magnesium szomolnokite-(Fe,Mg)$[SO_4]$ H_2O // Bull. Akad. Polon. Sci. Ser. Sci. geol.- geogr. 1960. Vol. 8. № 2. P.101–105.
207. *Kubisz J.* Rozenite-a new mineral // Bull. Acad.Polon. Sci. Ser.Sci. geol.- geogr. 1960. Vol. 8. № 2. P.107–113.
208. *Kunov A*. Cacoxenite, corkite, hinsdalite and plumbogumite in the chfla deposit, Eastern Rhodopes // Geochem. Mineral. and Petrjl. Sofia, 1996. 31. P.61–64.
209. *Lai Lairen, Li Yi* // Куанъу сюэбао. Acta miner. sin. 1988. Vol.8. № 3. P.282–288.
210. *Lieber W*. Uber die Entstehung von gediegenem Kupfer in der Natur // Aufschluss. 1998. Hf. 49. № 6. S. 345–357.
211. *Magalhaes M.*, *Clara F.*, *Pedrosa de Jesus Julio D., Williams Peter A*. The chemistry of formation of some secondary arsenate minerals of Cu (II), Zn (II) and Pb (II) // Miner. Mag. 1988. Vol. 52. № 5. P. 679–690.
212. *Mathieson A.M, Wadlsey A.D.* The crystal structure of cryptomelane // Amer. Miner. 1950. Vol. 35. № 1–2. P.99–101.
213. *Mendelovici E., Nadiv S., Lin I.J*. Morphological and magnetic changes during mechano-chemical transformation of lepidocrocite to hematite // J. Mater. Sci. 1984. Vol. 19. № 5. P.1556–1562.
214. *Michel F. A., Everdingen R. O*. Formation of a jarosite deposit on Cretaceous shales in the Fort Norman area, Northwest Territories // Can. Miner. 1987. Vol. 25. № 2. P. 221–226.
215. *Miller F.A.,* Wilkins C. H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic // Ions. Anal. Chem. 1952. Vol. 24. P. 1253.
216. *Mitchell R. S.* Mineral which alternate with the seasons; epsomite versus hexashydrite versus starkeyite // Rocke and Miner. 1978. Vol. 53. № 4.
217. *Modreski P. J., Scovil J. A.* Stolzite, wulfenite, s hidden brother: occurrence at the Fat Jack gold mine. Vavapai County, Arizona // Miner. Rec.1990. Vol. 21. № 1. P. 99–100.
218. *Morris R.C.* Osarizawaite from Western Australia // Amer. Miner. 1962. Vol. 47. № 9–10. P. 1079–1093.
219. *Mukherjee B.K.* Infrared investigations of laterite profiles in Shevaroys and Kolli hills, Salem district, Tamil Nadu // J. Geol. Soc. India. 1984. Vol. 25. № 9. P. 611–613.
220. *Naganna C., Bouska V.* X-ray study of woodruffite from Sandur ore deposits, Mysore State, India // Mineral. Mag. 1963. № 33. P.506–507.
221. *Naganna C.* Mineralogy of the manganese ores from Sandur ore deposits, Bellary District, Mysore State, India // Acta Univ. Corolinae. 1964. № 2. P. 86.
222. *Nakashima K., Teruyoshi J.* K-rich cryptomelane from Mt. Kumogi area Shimane Prefecture, Southwest Japan // Neues Jahrb. Miner. Monats Stuttgart. 1991. № 3. S.113–128.
223. *Nambu M., Okada K., Tanida K*. Hollandite from Miyazaki mine, Miyagi Prefecture, Japan // J. Min. Soc. Japan. 1964. № 6. P. 313–323.
224. *Nambu M., Tanida K*. Hollandite from Funakozawa mine, Iwate Prefecture // Chigaku Kenkyu. Spec. 1965. P.78–88.
225. *Negbenebor A. I., Williams P. A., Bevins R. F*. et al. Composition of pyromorphites from Broken Hill, New South Wales // Rec. Austral. Mus.Suppl. 1992. № 5. P.29–37.
226. *Nickel E.H.* Ring crystals of osarizawaite from Whim Creek, Western Australia // Amer. Miner. 1980. Vol. 65. № 11–12. P.1287–1290.

227. *Osadczuk A*. Srebronosnosc skal zloz miedzi strefy przedsudeckiej w sasiedztwie facji utlenionej // Rudy i metale niezelaz. 1986. Vol. 31. № 7. P. 232–235.
228. *Ostwald J.* A low-zinc chalcophanite from Norseman, Western Australia // Miner. Mag. 1984. Vol. 48. № 4. P. 556–558.
229. *Ostwald J.* Some observations on the chemical composition of chalcophanit // Miner. Mag. 1985. Vol. 49. № 5. P.752–753.
230. *Ostwald J*. Some observations on the chemical composition of todorokite // Miner. Mag. 1986. Vol. 50. № 2. P. 336–340.
231. *Ostwald J.* A note on chalcophanite formation in a Recent lake // Miner. Mag. 1986. Vol. 50. № 3. P.538–541.
232. *Paar W. H., Burgstaller J*., Chen T.T. Osarizawaite-beaverite in tergrowths from Sierra Gorda Chile // Miner. Rec. 1980. Vol. 11. № 2. P. 101–104.
233. *Perseil E.A., Giovanoli R*. Sur la variation de la composition ponctuelle des termes de la serie isostructurale: Cryptomelane-Hollandite-Coronadite et les conditions de gisement // Schweiz. miner. und petrogr. Mitt. 1988. Vol.68. № 2. P.113–123.
234. *Pieczka A., Pieczonka J., Piestrzynski A*. Minerals of the weathering zone of Miedzianka polymetallic deposit, Rudawy Janowickie (Lower Silesia, Poland) // Miner. pol. 1988(1989). Vol. 19. № 1. P.75–98.
235. *Pock V. R.* Sekundarmineralien des Erzganges bei Zimmer bach in den Vogesen (Frankreich) // Aufschluss. 1993. Hf. 44. № 19. S. 313–328.
236. *Post J.E., Appleman D.E.* Chalcophanite, $ZnMn_3O_73H_2O$. New crystal — structure determinations // Amer. Miner. 1988. Vol. 73. № 11–12. P. 1401–1404.
237. *Potter R.M., Rossman G.P*. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration and structural relationships by infrared spectroscopy // Amer. Miner. 1979. Vol. 64. № 11/12. P.1199–1218.
238. *Pourbaix M*. Atlas d′Equilibres electrochimiques a 25°C. — Paris. 1963.
239. *Pring A.* Minerals of the Moonta and Wallaroo Mining Districts, South Australia // Miner. Rec., Australia. 1888. Vol.19. № 6. P. 407–416.
240. *Puttner M*. Pyromorphit von der Kulmitzen Carinthia II // Porularwiss Teil. 1988. № 98. S. 99–102.
241. *Puttner M.* Silberamalgam, Quecksilber, Cinnabarit und Pharmakosiderit aus einer Tetraedrit-Vererzung bei Tratten im Gailtal. Carinthia II // Porularwiss Teil. 1997. Hf. 107. № 1. S. 53–60.
242. *Radtke A.S., Taylor C.M., Hewett D.F*. Aurorite, argentian Todorokite, and hydrous silver-bearing lead manganese oxide // Econ. Geol. 1967. Vol. 62. № 2.
243. *Rao A.B.* Note on DTA study of Some Rare Brazilian Phosphate minerals // Miner. Mag. 1966. № 35. P. 427–428.
244. *Rao J.S.R. Krishna, Kasipathi C.* Occurrence of todorokite from Adilabad manganese mines, Andhra Pradesh // Curr. Sci. India. 1985. Vol. 54. № 17. P. 862.
245. *Robinson B.W., Morton R.D.* Mckinstryite from the Echo Bay Mine. N.W.T. Canada // Econ. Geol. 1971. Vol. 66. № 2. P. 342–347.
246. *Roland G., Schwab, Hardy Herold*. Compounds of the crandallite type: Sunthesis and properties of pyre goyazite, gorceixite and plumbogummite // Neues Jahrb. Miner. Monats. Stuttgart. 1990. № 1. S.113–126.
247. *Satoshi M., Fumihiko M*. Segnetite from mane Torane, Japan // Kobutsugaku Zasshi. J. Mineral. Soc. Jap. 1997. Vol. 26. № 4. P.181–184.

248. *Scharm B., Scharmova M., Sulovsky P., Kulin P.* Philipsbornite, arsenof lorencite (La) and arsenoflorencite- (Nd) from the uranium distrit in northern Bohemia Czechoslovakia // Cas. miner a geol. 1991. Vol. 36. № 2–3. P. 103–113.
249. *Schlomann V.C.* Weitere Beobachtungen zum Mineralbestand des Munstertals im Sudschwarzwald // Aufschluss. 1993. Hf.44. № 3. S. 281–285.
250. *Schmetzer K., Tremmel G., Medenbach O.* Philipsbornit, $PbAl_3H[(OH)_6[AsO_4]_2$ aus Tsumeb, Namibia-ein zweites vorkommen // Neues Jahrb. Miner. Monats. Stuttgart. 1982. № 6. S. 248–254.
251. *Schnorrer-Kohler G.* Melanterit und Romerit-zwei neue Eisensulfate von der Grube Clara // Lapis. 1988. Hf. 13. № 3. S. 23.
252. *Schnorrer-Kohler G*. Osarizawait, $PbCuAl_2[SO_4]_2(OH)_6$ ein Mineral der Alunit-Beudantit-Crandallit-Gruppe aus der Grube Clara bei Oberwolfach (Schwarzwald) // Aufschluss. 1988. Hf. 39. № 1. S.49–51.
253. *Schnorrer-Kohler G.* Mineralogische Notizen IV // Aufschluss. 1988. Hf. 39. № 3. S.153–168.
254. *Singer A., Stahr K., Zarei M.* Characteristics and origin of sepiolite (Meershaum) from Central Somali // Clay Miner. 1998. Hf. 33. № 2. P. 349–362.
255. *Skinner B.I., Jambor S.L., Ross M.* Mckinstryite, a new copper-silver sulfide // Econ. Geol. 1966. Vol. 61. № 8. P. 1383–1389.
256. *Smith R.L., Simous F.S*. Hidalgoite, a new mineral // Amer. miner. 1953. Vol. 38. № 11–12. P. 1218–1224.
257. *Stiers W., Schwertmann U.* Evidence for manganese substitution in synthetic goethite // Geochim. et cosmochim. acta. 1985. Hf. 49. № 9. S. 1909–1911.
258. *Stolburg C.S*. Osarizawaite from the Silver Hill mine Arizona // Miner. Rec. 1988. Vol.19. № 5. P. 311–313.
259. *Stopp G.* Die «Heillge - Dreifaltigkeit - Fundgrube» Zschopau, ein klassischer Fundort von Pyromorphit // Lapis . 1991. Hf. 16. № 5. S. 13–18.
260. *Stuhr S., Wolf D., Rosler H.J.* Carminit $PbFe_2OH[AsO_4]_2$, und Dussertit, $BaFe_3H[(OH)_6[AsO_4]_2$ zwei DDR - Erstbeschreibungen aus den Sekundar- mineralparagenesen des Westerzgebirges // Freiderg. Forschungst. 1989. № 437. S. 89–103.
261. *Symes R.F., Wirth M., Young B*. Schultenite from Caldbeck Feits, Cumbria, the first British occurrence // Miner. Mag. 1990. Vol. 54. № 4. P.659.
262. *Szymanski J.T*. The crystal structure of plumbojarosite $PbFe_3[SO_4]_2(OH)_6$ // Can. Miner. 1985. Vol. 23. № 4. P.659–668.
263. *Szymanski J.T*. The crystal structure of beudantite $PbFe_3[AsO_4][SO_4](OH)_6$ // Acta crystallogr. 1987. A 43. Suppl. P. 158.
264. *Taguchi Y*. On osarizawaite, a new mineral of the alunite group, from the Osarizawa Mine, Japan // Miner. J. Japan. 1961. Vol. 3. № 4. P. 181–194.
265. *Tarkian M., Breskovska V*. Grenockite from the Madjarovo Pb-Zn ore district // Eastern Rhodope, Balgarie. Miner. and Petrol. 1989. Vol. 40. № 2. P.137–144.
266. *Thornber M.R*. Supergene alteration of sulphides. VII Distribution of elements during the gossan-forming process // Chem. Geol. 1985. Vol. 53. № 3-4. P. 279–301.
267. *Tiegeng Liu, Guohong Gong, Lin Ye*. Kuangwn xuebao // Acta mineral. sin. 1995. Vol. 15. № 3. P. 286–290.
268. *Toledo-Groke M.C., Melfi A.J., Parisot J.C*. Criptomelana cuprifera formada durante o intemperismo das rochas da jazida de cobre do Salobo 3a. Serra dos Carajas // Rev. inst. geol. (Bras) 1990. 8–11. № 1. P. 35–42.

269. *Uher P.* Skorodit z Sb - loziska Pezinok // Miner. siov. 1990. Vol. 22. № 5. P. 451–454.
270. *Van Tassel R*. Jarosite, natrojarosite, beaverite, leonhardtite, et hexahydrite du Congo Belge // Inst. Roy. Sci. Nat. Belge Bull. 1958. Vol. 34. № 44. P.1–12.
271. *Vink B.W*. Stability relations of malachite and azurite // Miner. Mag. 1986. Vol. 50. № 1. P.41–47.
272. *Wadsley A.D.* Synthesis of some hydrated manganese minerals // Amer. Miner. 1950. Vol. 35. № 7–8. P. 485–499.
273. *Walenta K*. Mansfieldite von Neubulach Swarzwald // Neues Jahrb. Miner. Monats. Stuttgart. 1963. Hf. 4. S.79–87.
274. *Walenta K., Zwiener M., Dunn P. J.* Philipsbornite, a new mineral of the crandallite series from Dundas, Tasmania // Neues Jahrb. Miner. 1982. № 1. S.1–5.
275. *Walenta K*. Uber den Barium-Pharmakosiderit // Aufschluss. 1994. Hf. 45. № 2. S.73–81.
276. *Webster J.G*. The solubility of gold and silver in the system Au-Ag-S-O_2-H_2O at 25^0C and I atm // Geochim. et cosmochim. acta. 1986. Vol. 50. № 9. P.1837–1845.
277. *Weise G*. Funde von Rozenit Fe[SO_4]4H_2O in der DDR // Fundgrube. 1985. Hf. 21. № 4. S.89–90.
278. *Wilhelm G*. Pharmakosiderit, Silberglanz und Pyrargyrit vom Silberbergbau Seekopf in den Goldberger Tauern bei Gastein, Salzburg // Karinthin. 1981. № 84. S.266–267.
279. *Wilson C.C*. Structural studies of schultenite in the temperature range 125-324 k. by pulsed single crystal neutron diffraction-hudrogen ordering and structural distortions // Miner. Mag. 1994. Vol. 58. № 4. P. 629–634.
280. *Xugi X., Shigin G.* Electron microscopic inverstigation on manganese minerals in the multi-metallic modules from the middle Pacific Ocean // Acta mineral. sin. 1992. Vol.66. № 3. P.219–225.
281. *Young B., Nancarrow P.H.A*. Rozenite and other sulphate minerals from the Cumbrian coalfleid // Miner. Mag. 1988. Vol. 52. № 4. P. 551–553.

Гипергенные минералы серебряных месторождений

Фото 1. Проволоковидное самородное серебро.
Дукатское месторождение. Штуфы, натуральная величина

Фото 2. Проволоковидное самородное серебро.
Дукатское месторождение. Штуфы

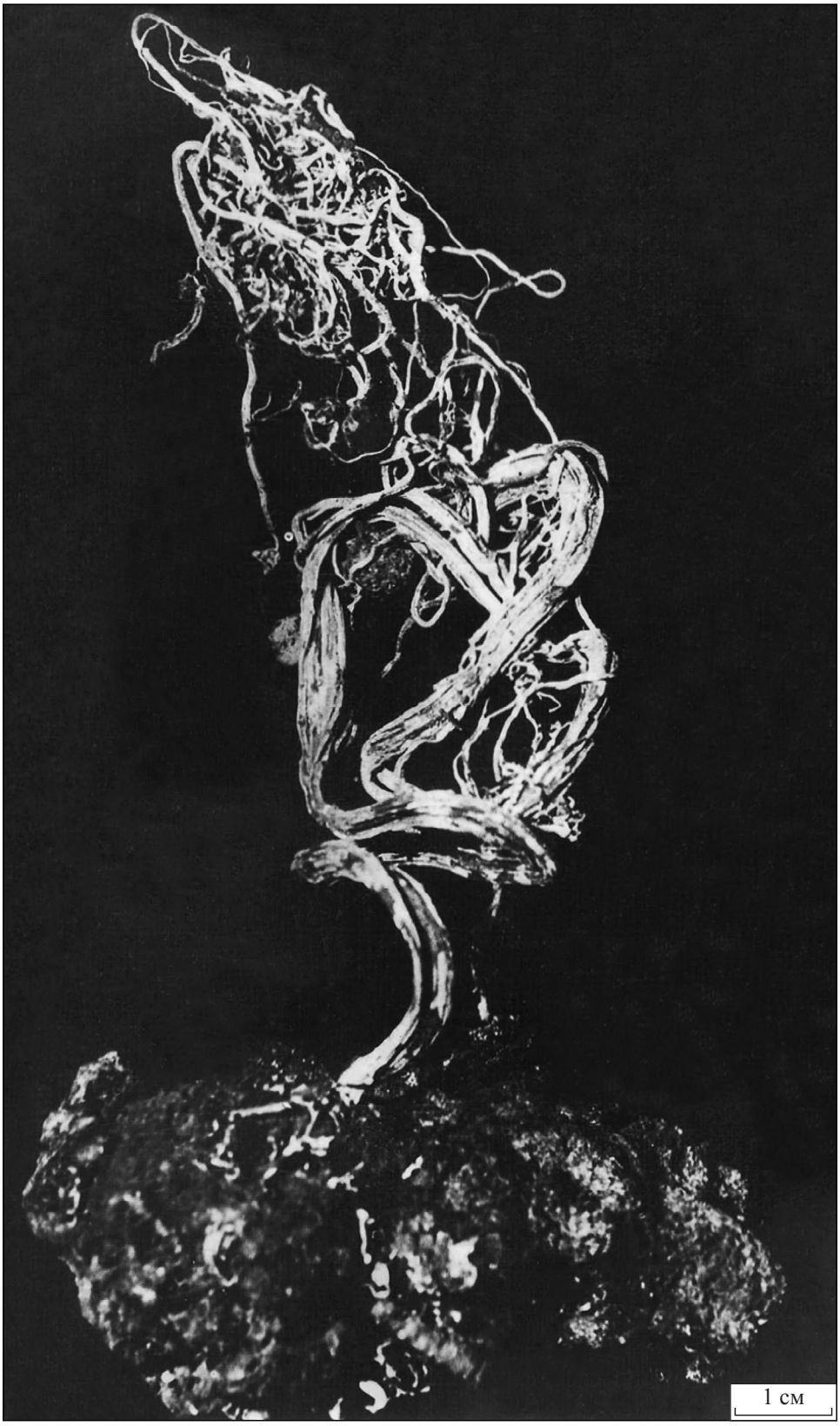


Фото 3. Проволоковидное самородное серебро.
Дукатское месторождение. Штуф

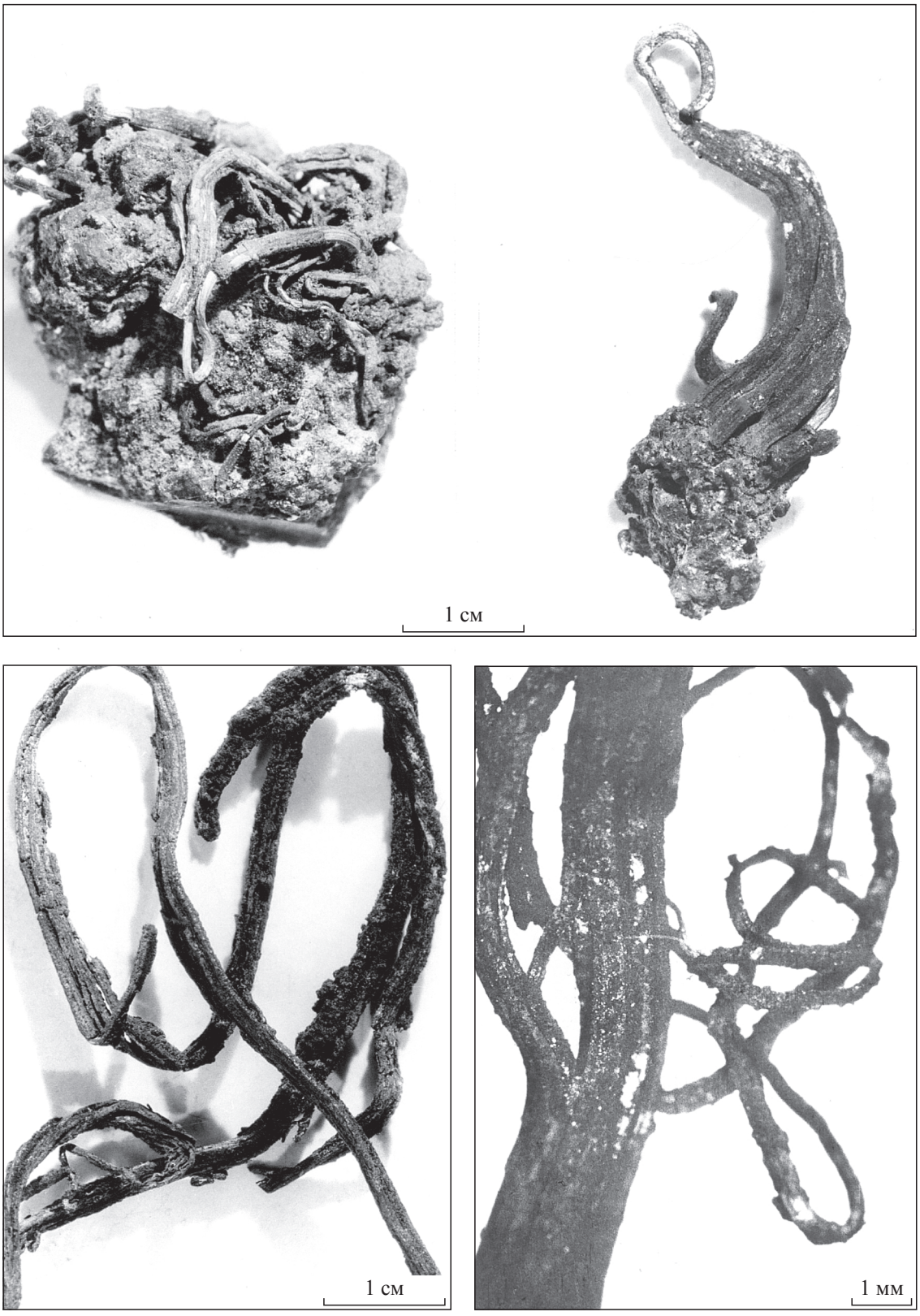


Фото 4. Закрученные проволоки самородного серебра.
Дукатское месторождение. Штуфы

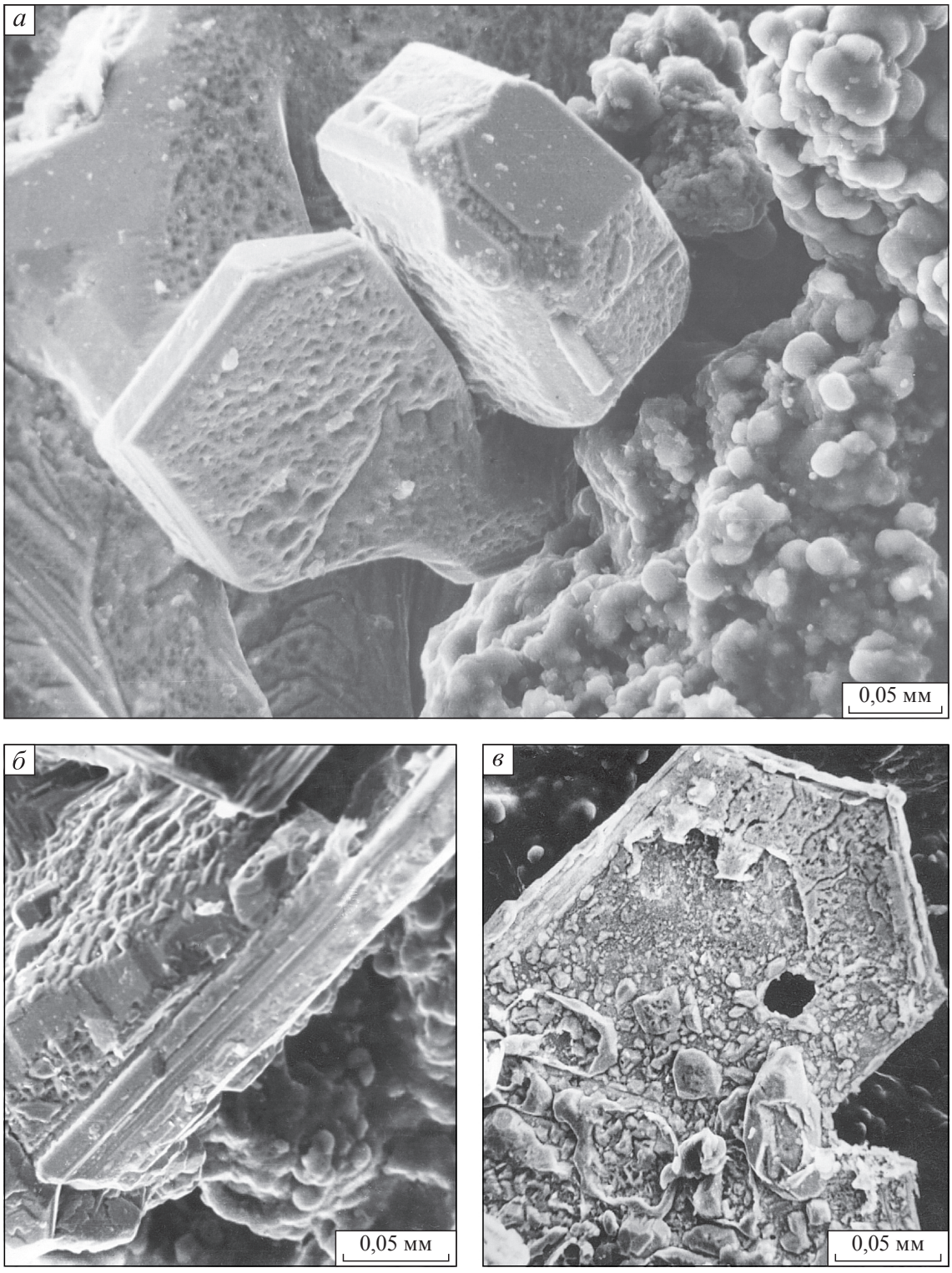


Фото 5. Уплощенные шестиугольные пластинки самородного серебра среди почковидного гётита: с пористой поверхностью (*а*), бороздовой гранью (*б*), со следами растворения и образования каверн (*в*).
Дукатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

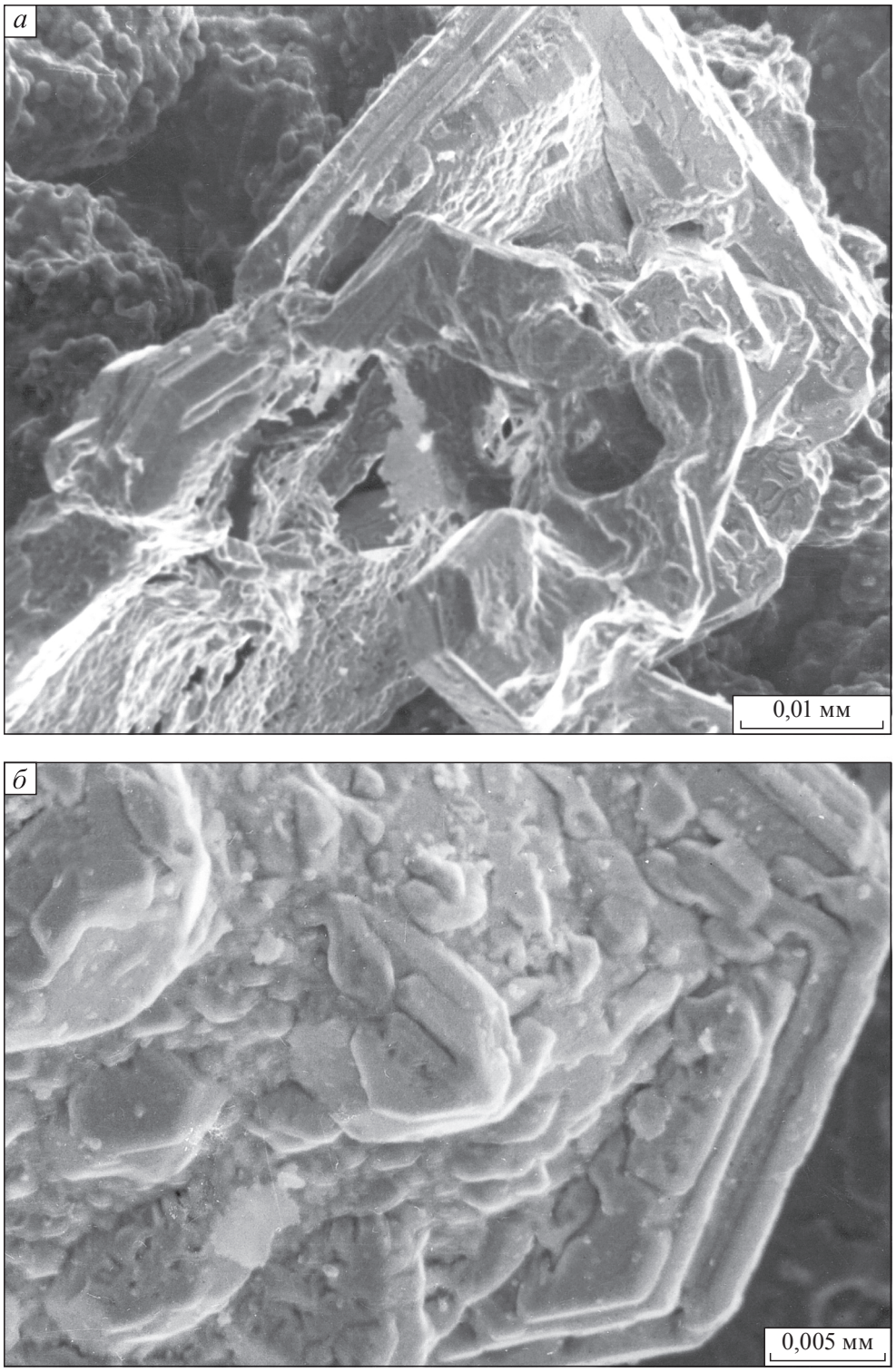


Фото 6. Субструктура поверхности пластинчатого самородного серебра: с отщеплениями гексагональной формы с углами при вершинах 120° (*а*), с прерывистыми ступенями роста (*б*).
Дукатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

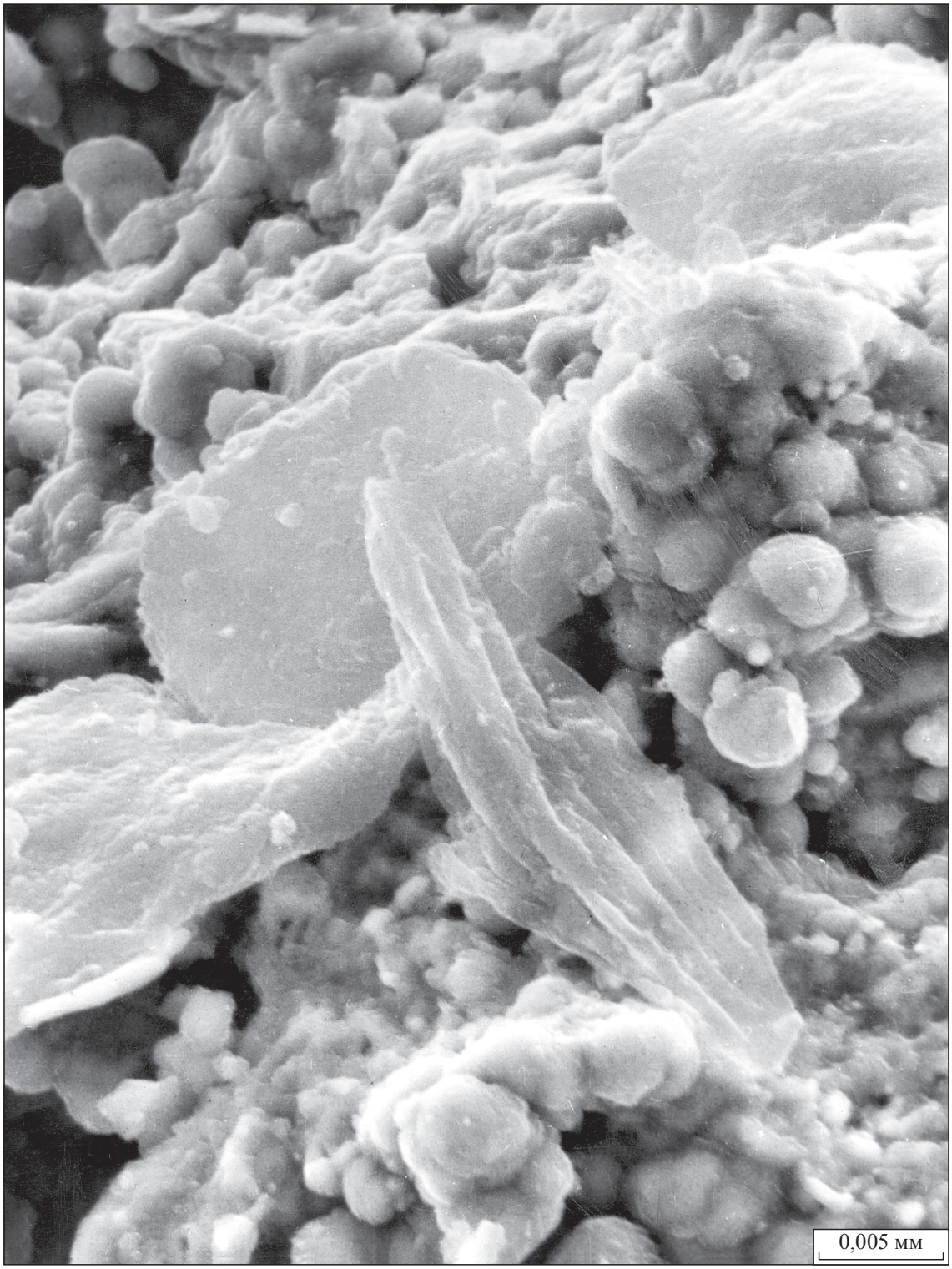


Фото 7. Серебряная «фольга» на поверхности почковидного гётита.
Дукатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

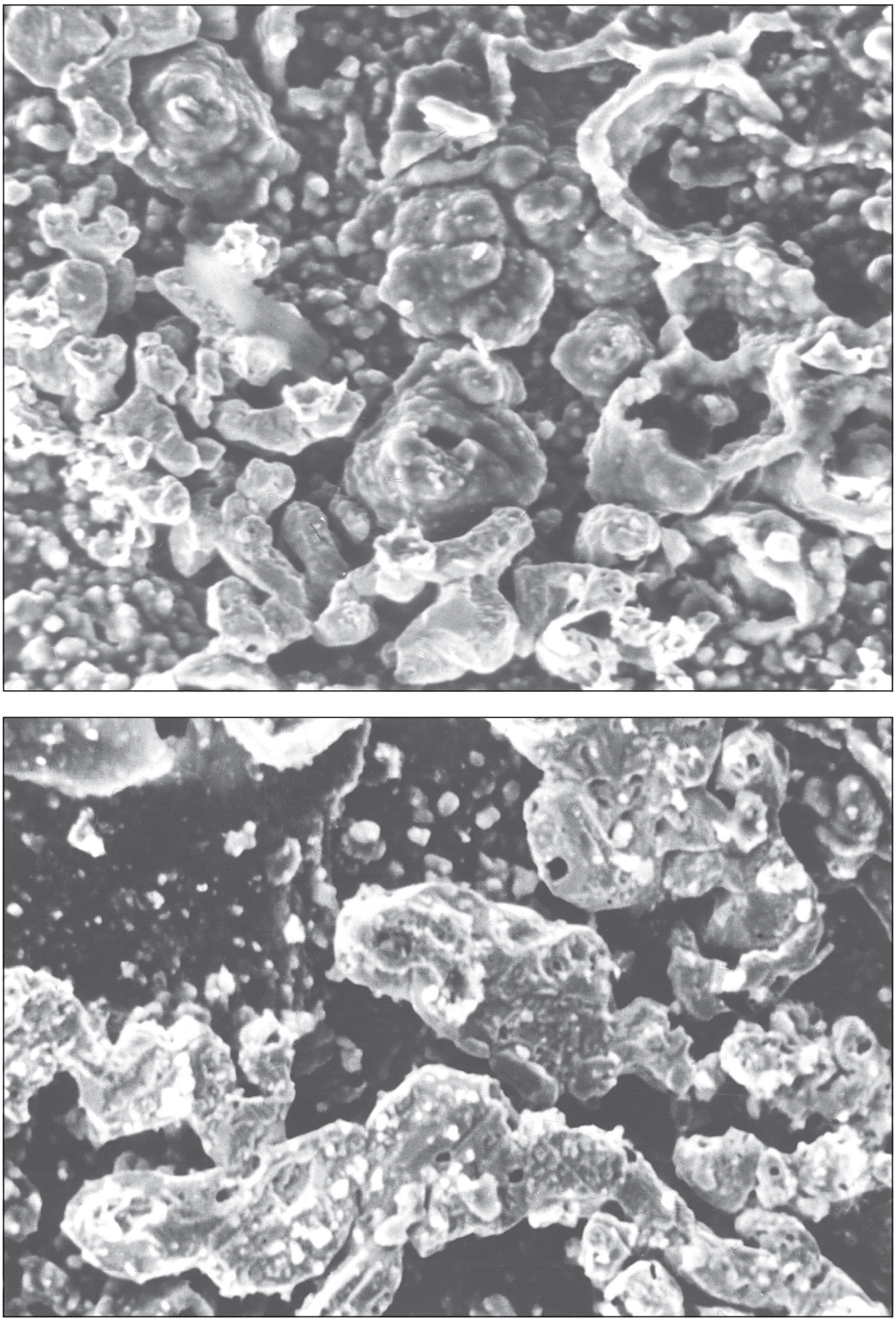


Фото 8. Дендритовидные тонкие пластинки самородного серебра среди гётита.
Асгатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

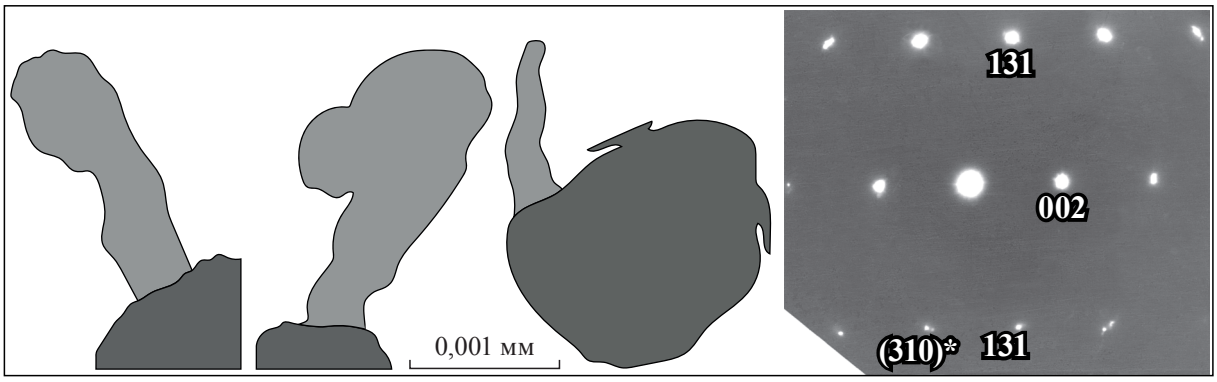


Фото 9. Частицы проволоковидного самородного серебра и акантита (темно-серый); электронограмма, отображающая плоскость (310)* решетки самородного серебра.
Арылахское месторождение. Просвечивающий электронный микроскоп

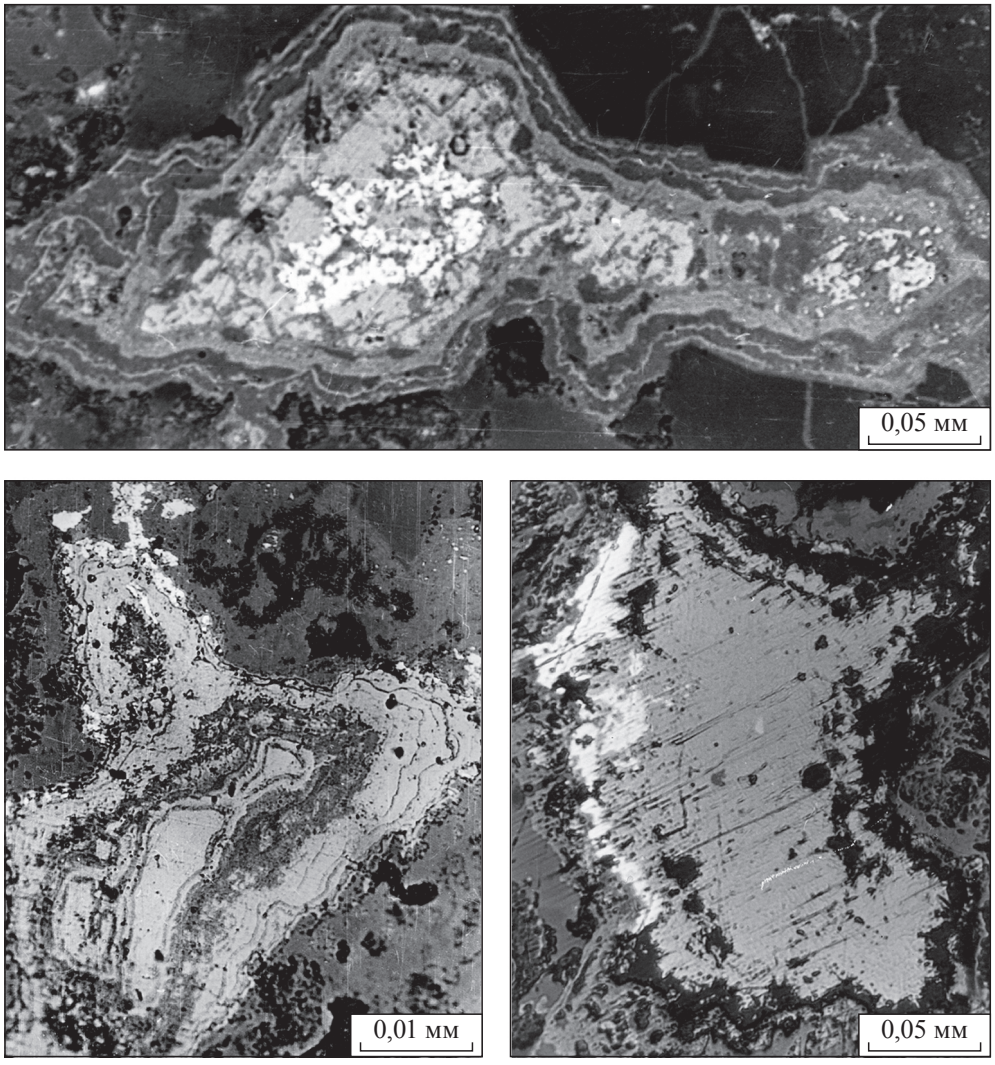


Фото 10. Развитие акантита (светло-серый) по самородному серебру (белый) среди гётита (темно-серый).
Дукатское месторождение. Аншлифы

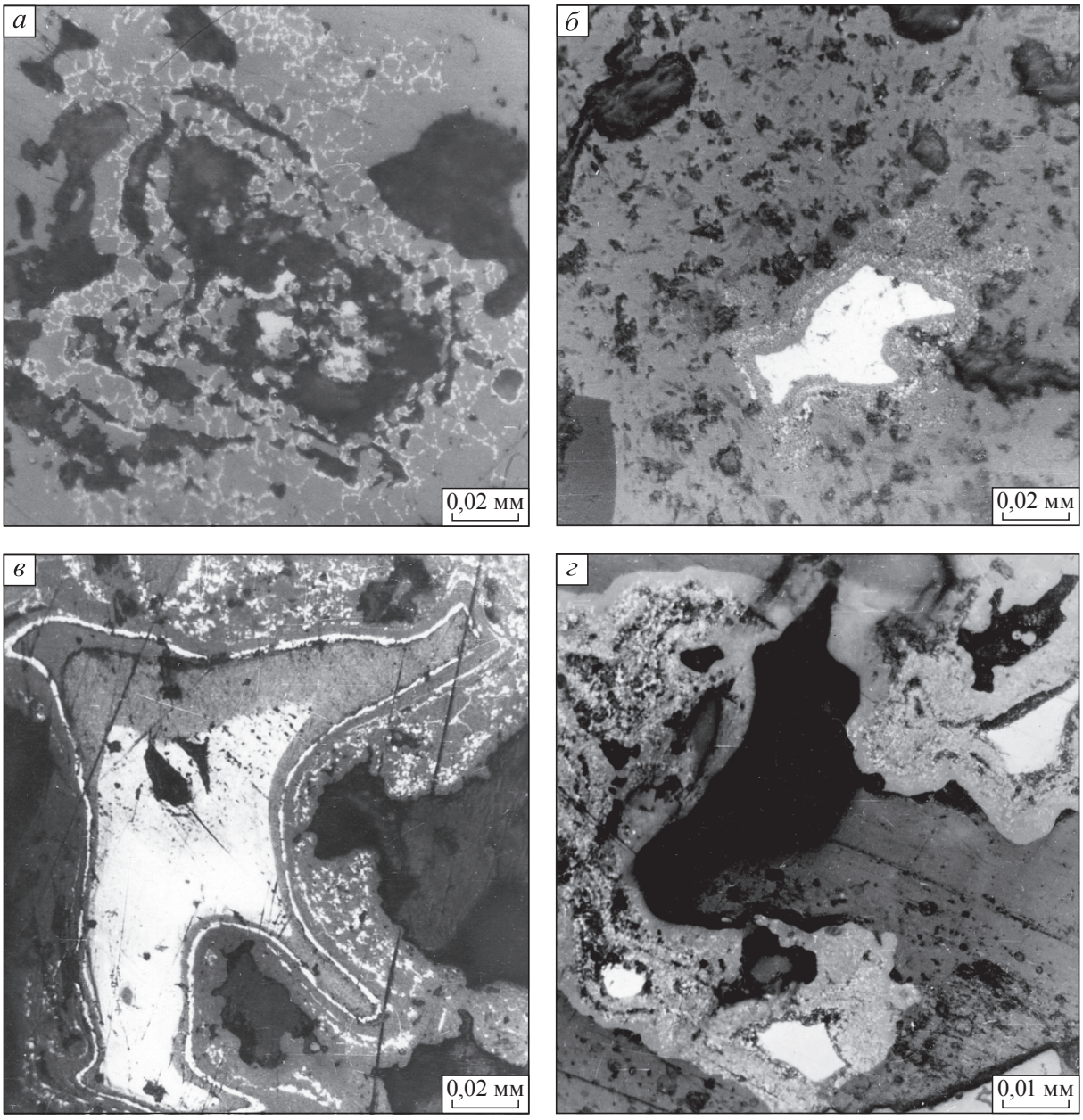


Фото 11. Мирмекитоподобные и точечные выделения электрума вокруг реликтов гипогенного самородного золота: в акантите (*а*) и гётите (*б–г*).
Месторождения: Дукатское (а), Доронинское (б), Арылахское (в, г). Аншлифы

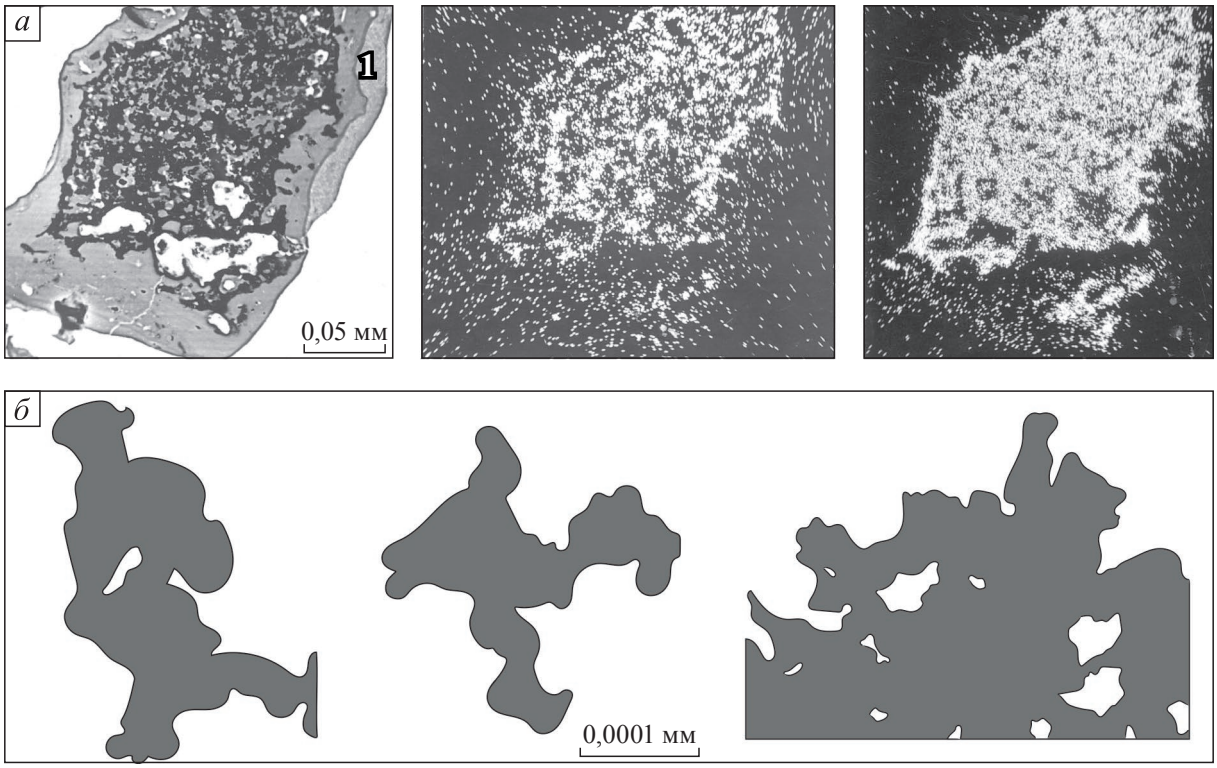


Фото 12. Распределение электрума в гётите с каймой алюмосодержащего гётита (1) (*а*); изображения частиц электрума со снимков (*б*).
Арылахское месторождение. Поглощенные электроны и рентгеновское излучение (а); просвечивающий электронный микроскоп (б)

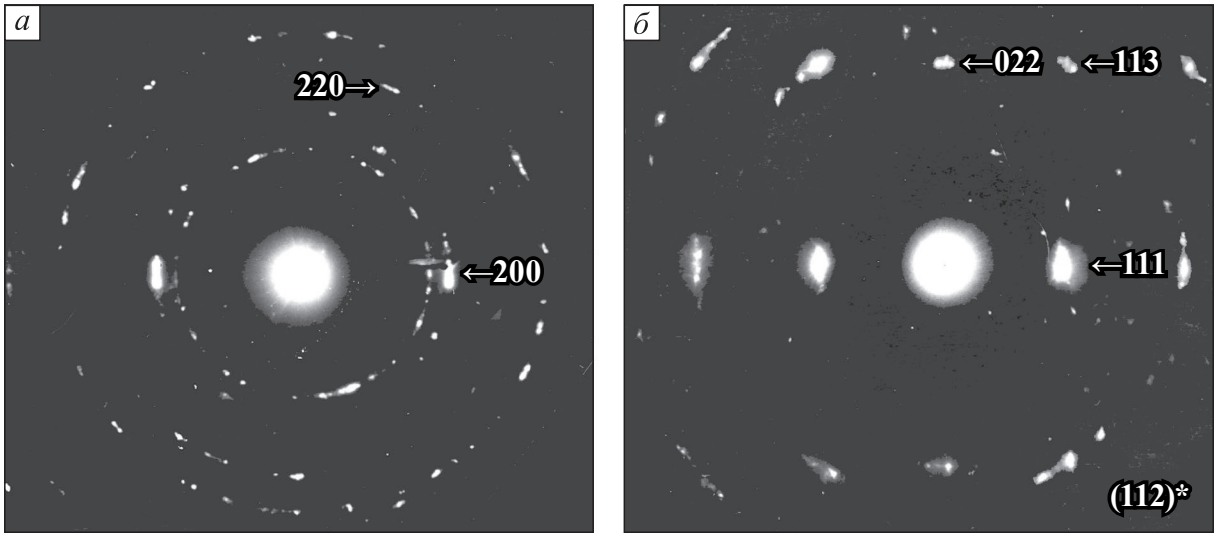


Фото 13. Электронограммы гипергенного самородного золота: с кольцевыми рефлексами (*а*), с плоскостью (112)* (*б*).
Арылахское месторождение

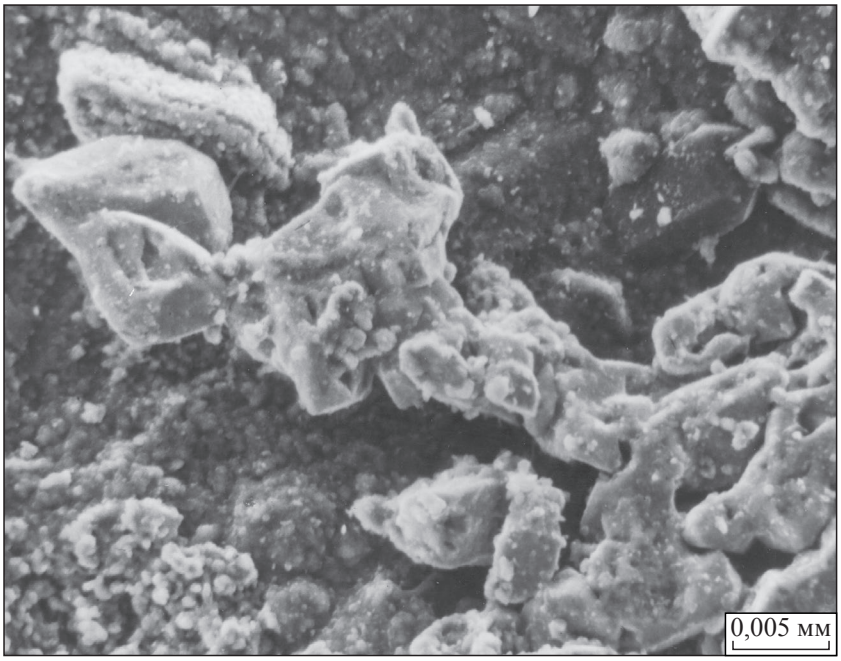


Фото 14. Пленочные и октаэдрические образования самородной меди на окисленном сидерите.
Асгатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

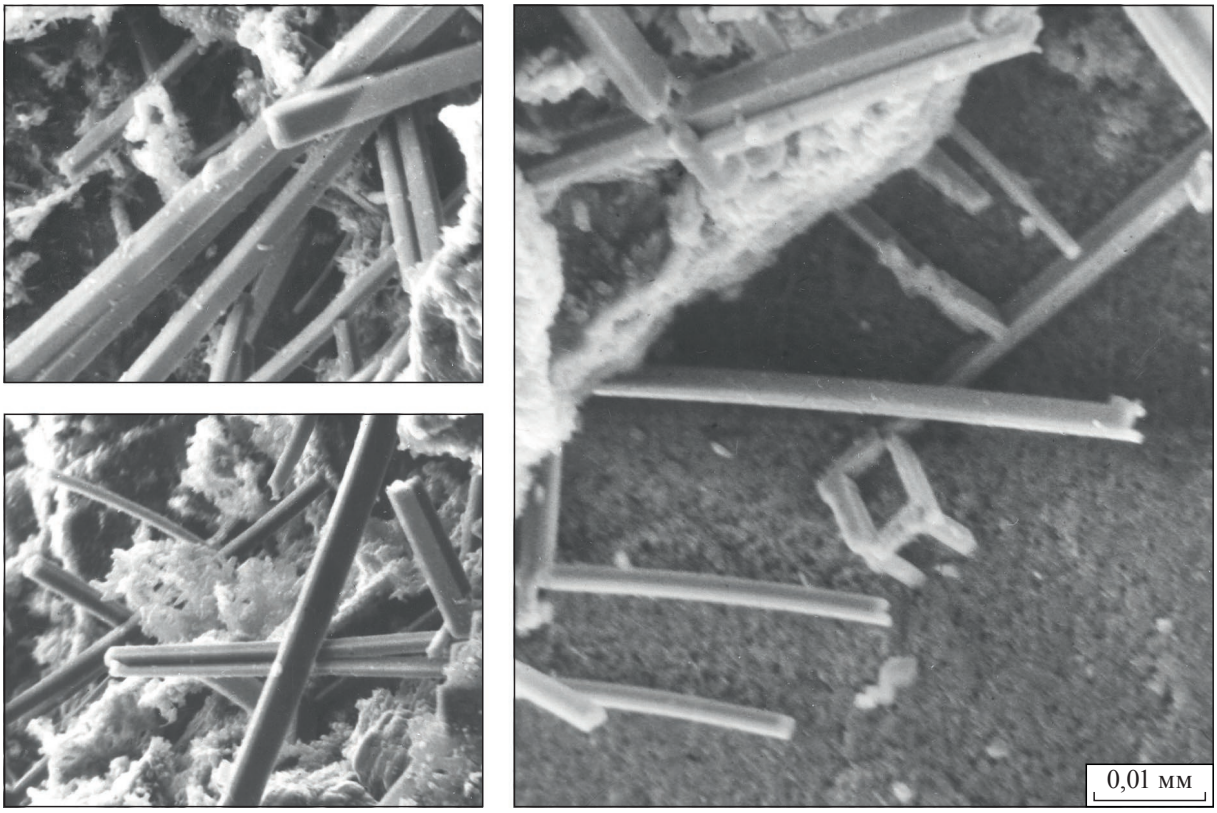


Фото 15. Параллельные срастания двойниковых кристаллов самородной меди на окисленном сидерите.
Асгатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

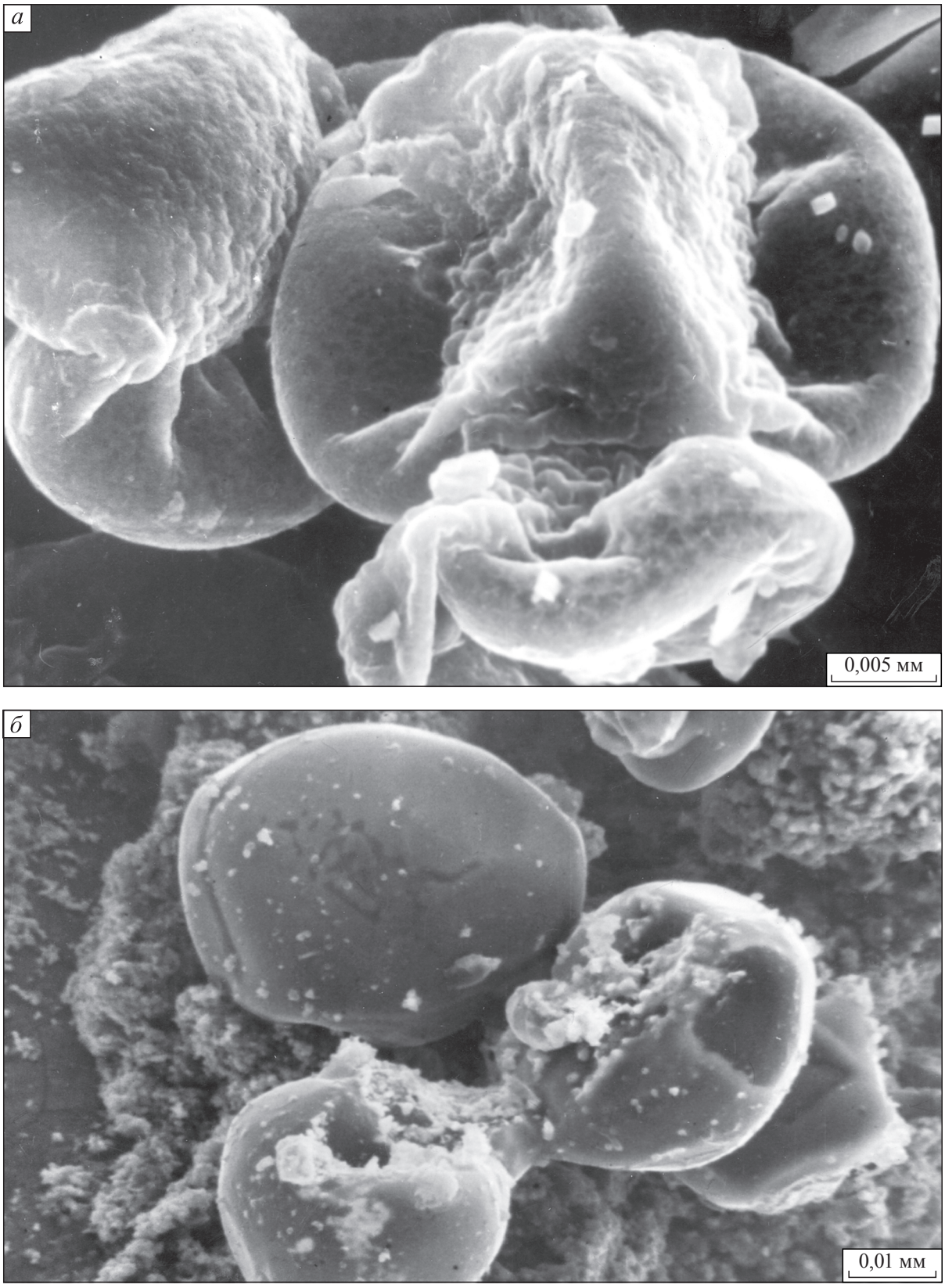


Фото 16. Форма выделений самородной серы на кальците: *а* – глобулярная, *б* – гантелевидная (светлые наросты на поверхности – акантит).
Месторождение Лунное. Растровый электронный микроскоп

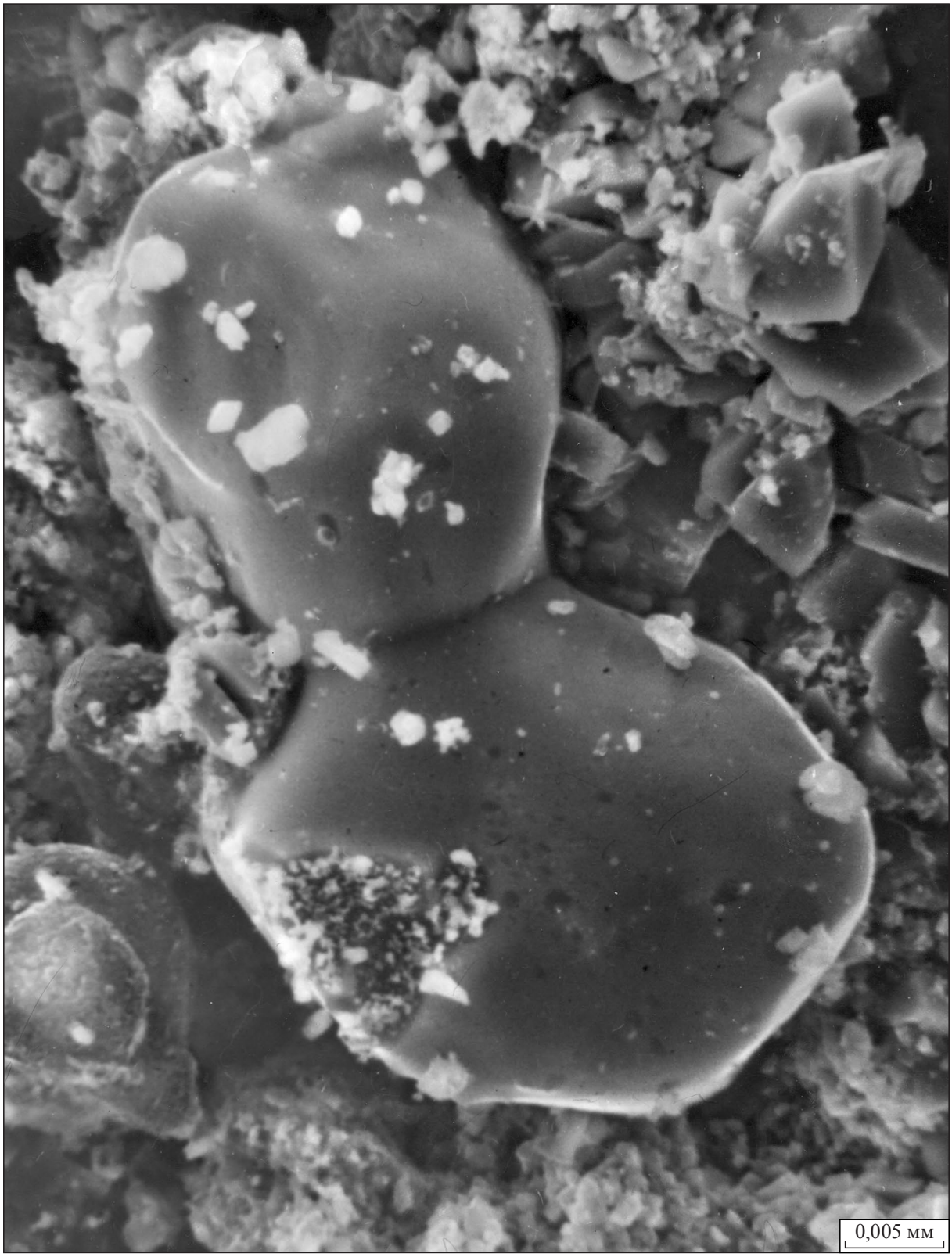


Фото 17. Сросток двух шаровидных (глобулярных) выделений самородной серы в цеолит-карбонатном агрегате; нижнее зерно эродировано с врастанием в него акантита (светлый).

Месторождение Лунное. Растровый электронный микроскоп

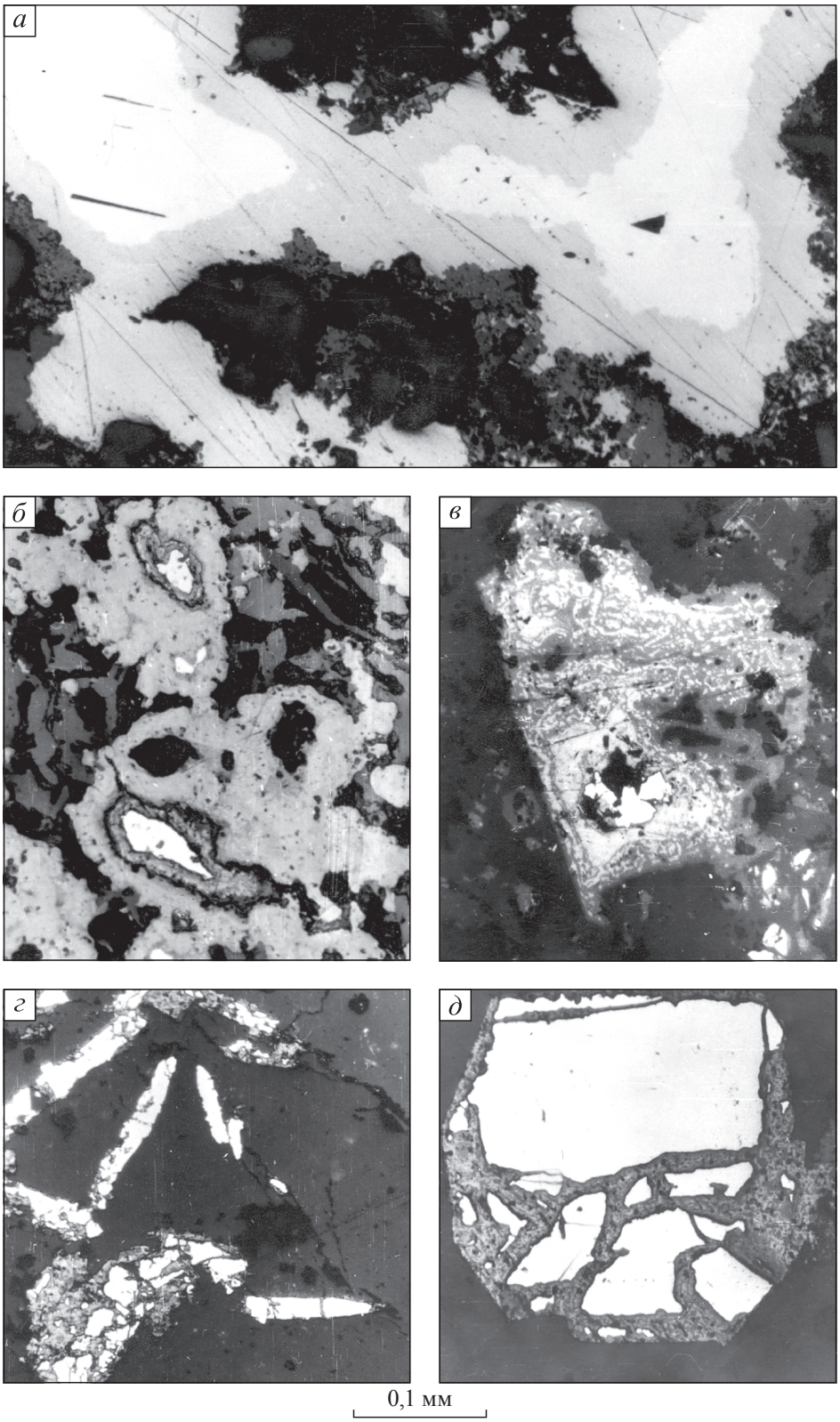


Фото 18. Каемочный и цементационный акантит: каймы — с англезитом вокруг галенита (*а*), ярозит-гётитом вокруг пирита (*б*), бёдантит-фармакосидеритом вокруг арсенопирита (*в*); цементация акантит-гётитовой смесью раздробленных сульфидов: марказита (*г*) и пирита (*д*).

Месторождения: Дукатское (а) и Арылахское (б–д). Аншлифы

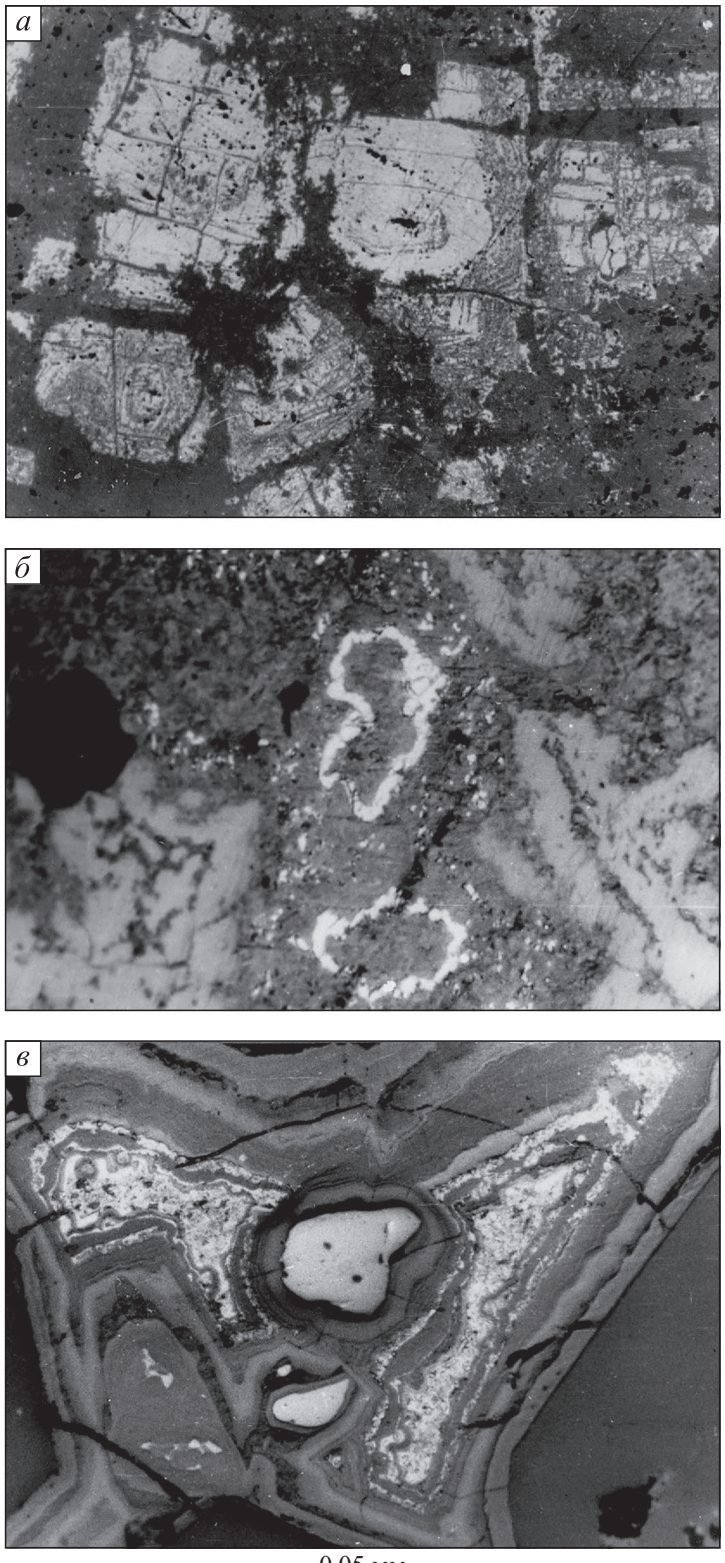


Фото 19. Форма выделений акантита: разросшиеся каймы в Cu-биндгеймите (*а*), овоиды в спертиниите (*б*) и тонкая вкрапленность акантита в смеси с гётитом по краям реликтового магнетита (середина) с каймой гётита (*в*).
Месторождения: Терем (а), Асгатское (б), Дукатское (в). Аншлифы

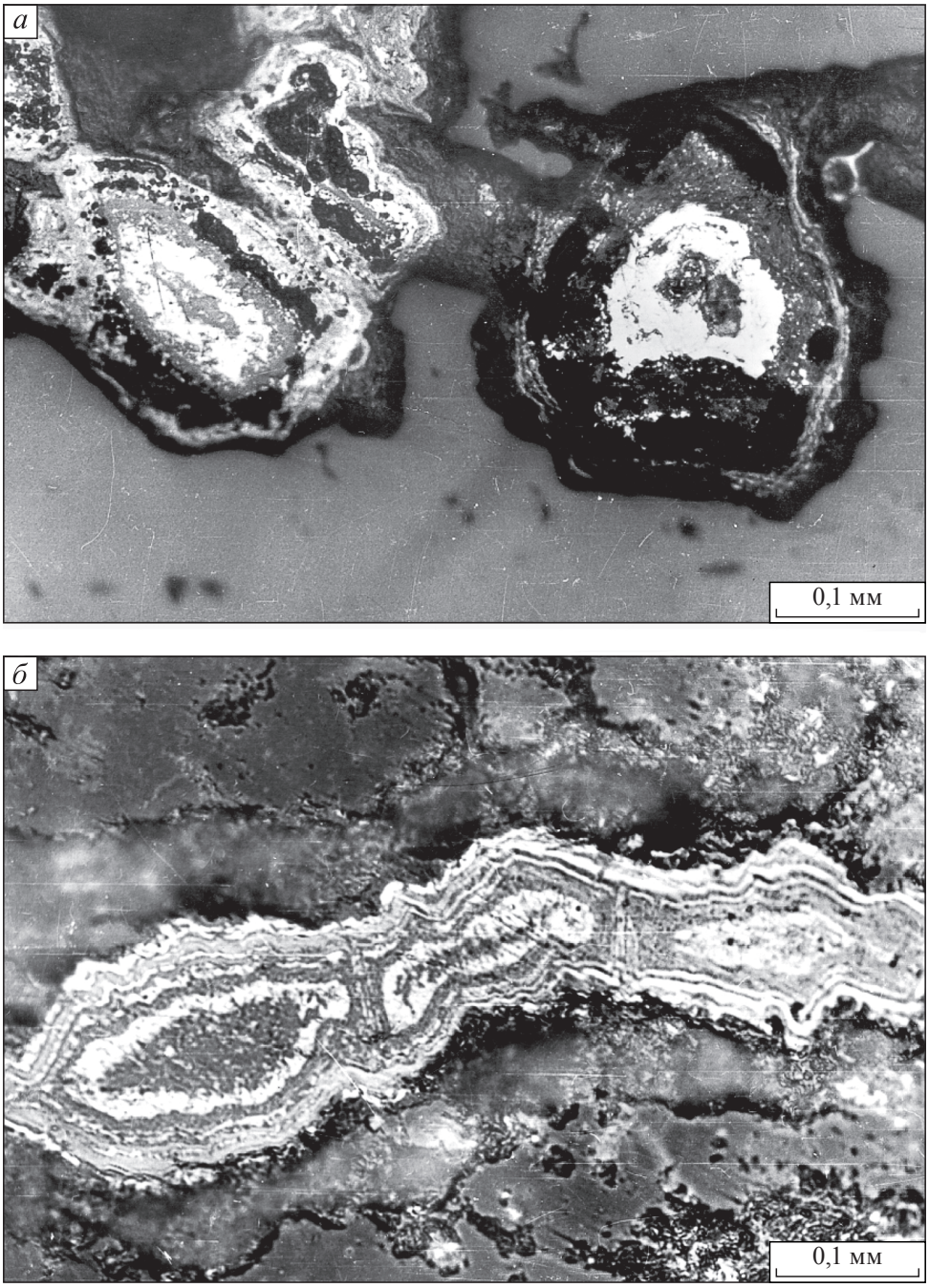


Фото 20. Ритмично-зональные образования акантита в гётите.
Месторождения: Арылахское (а), Дукатское (б). Аншлифы

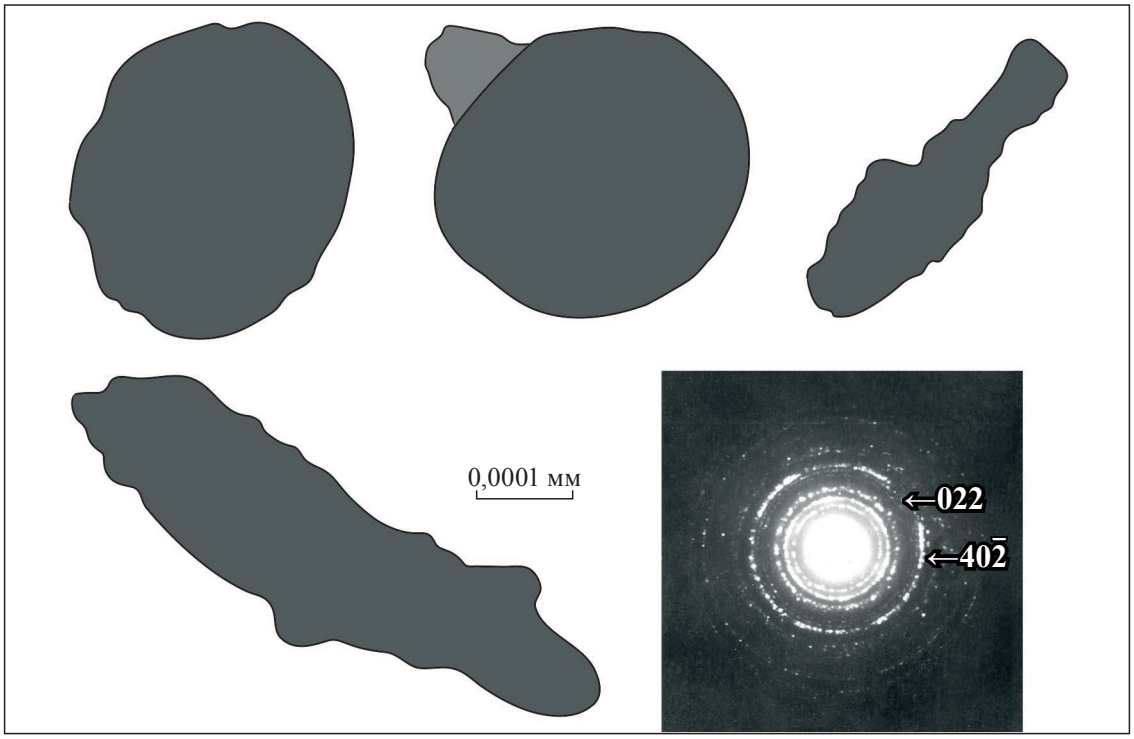


Фото 21. Изометричные и удлиненные частицы акантита (со снимков), электронограмма акантита.
Арылахское месторождение

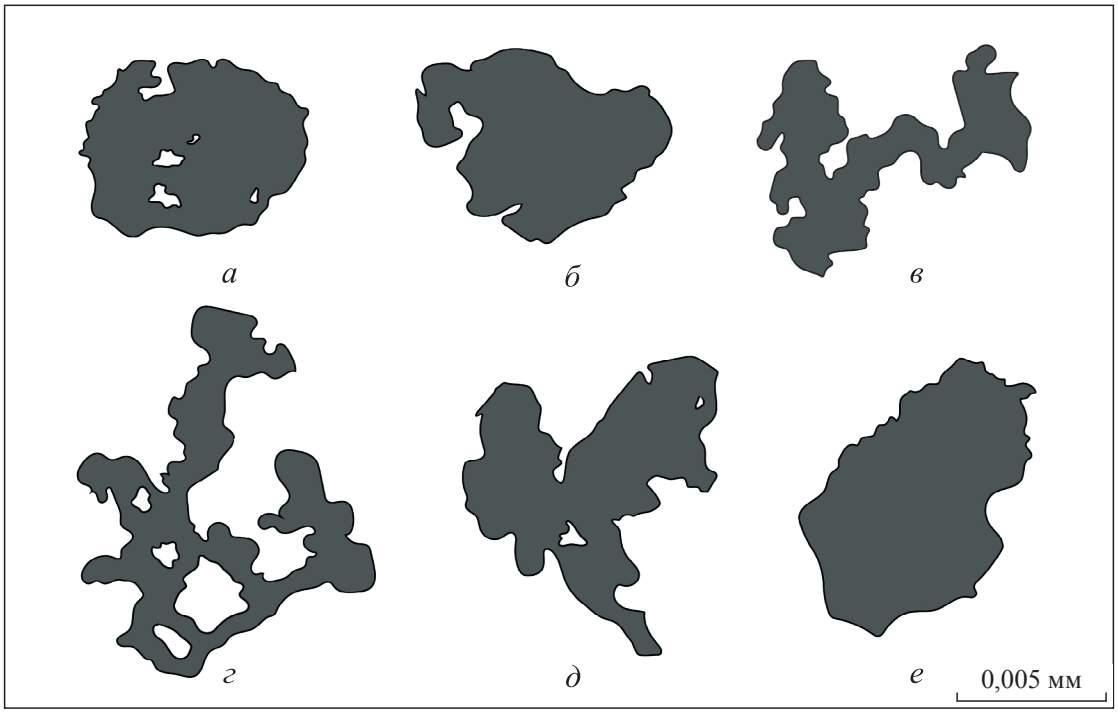


Фото 22. Каркасные и неправильные частицы акантита (со снимков).
Месторождения: Арылахское (а–д) и Дукатское (е)

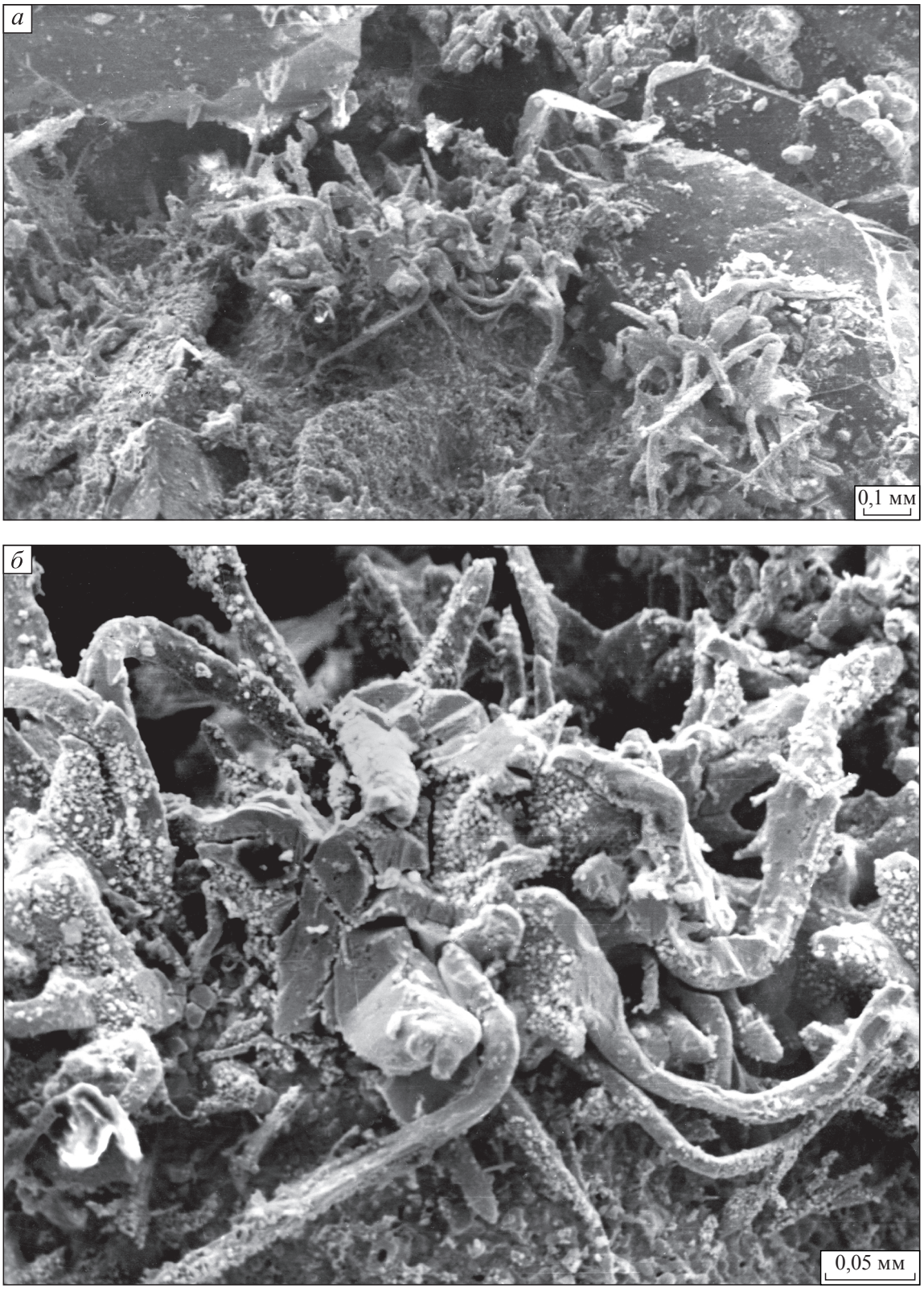


Фото 23. Трубки криогенного акантита на поверхности материнского домерзлотного гипергенного акантита (подложка — друзовидный кварц).

Дукатское месторождение. Растровый электронный микроскоп, общий вид (а) и фрагмент (б)

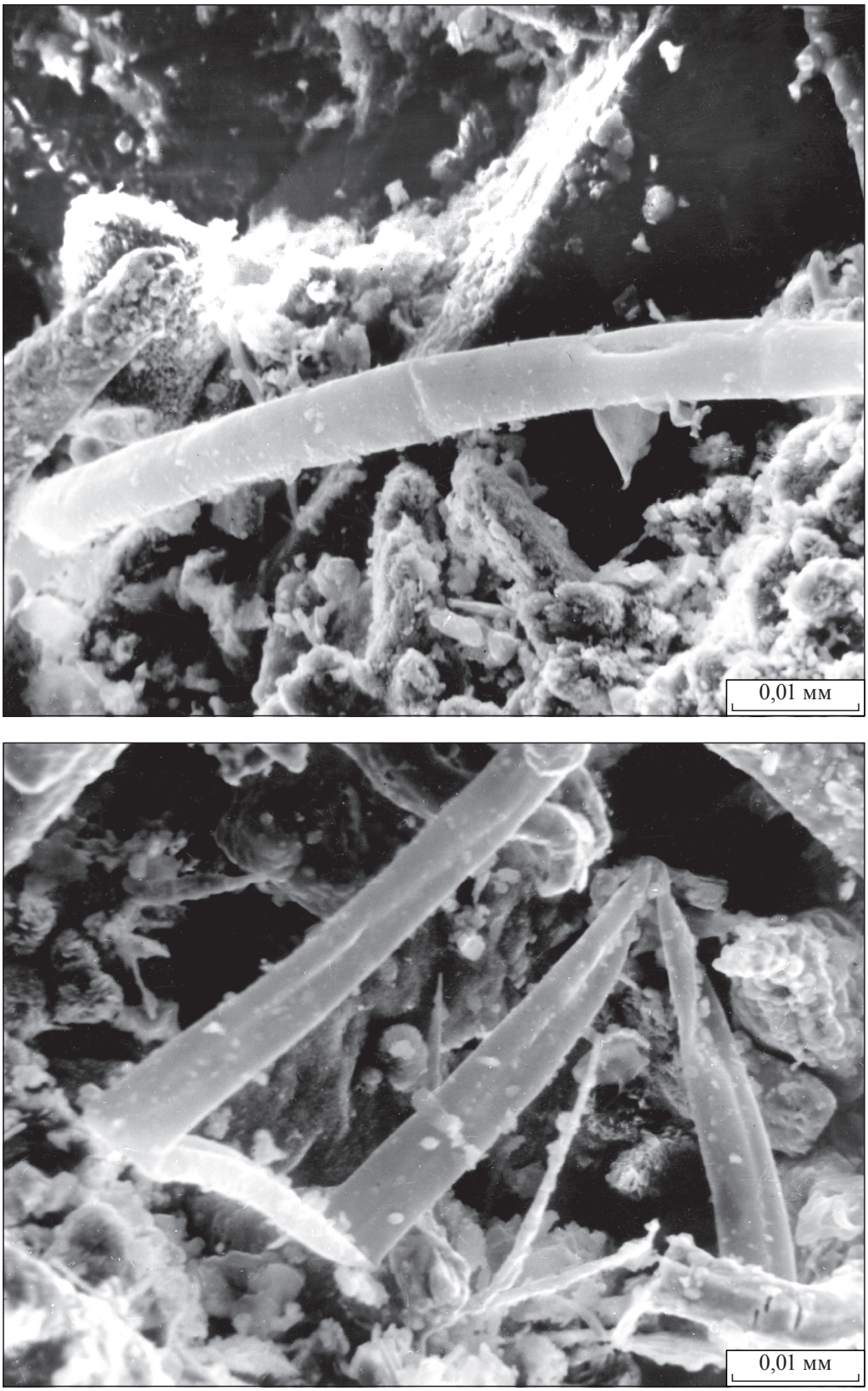


Фото 24. Прямая и изогнутая трубки криогенного акантита с гладкой поверхностью.
Дукатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

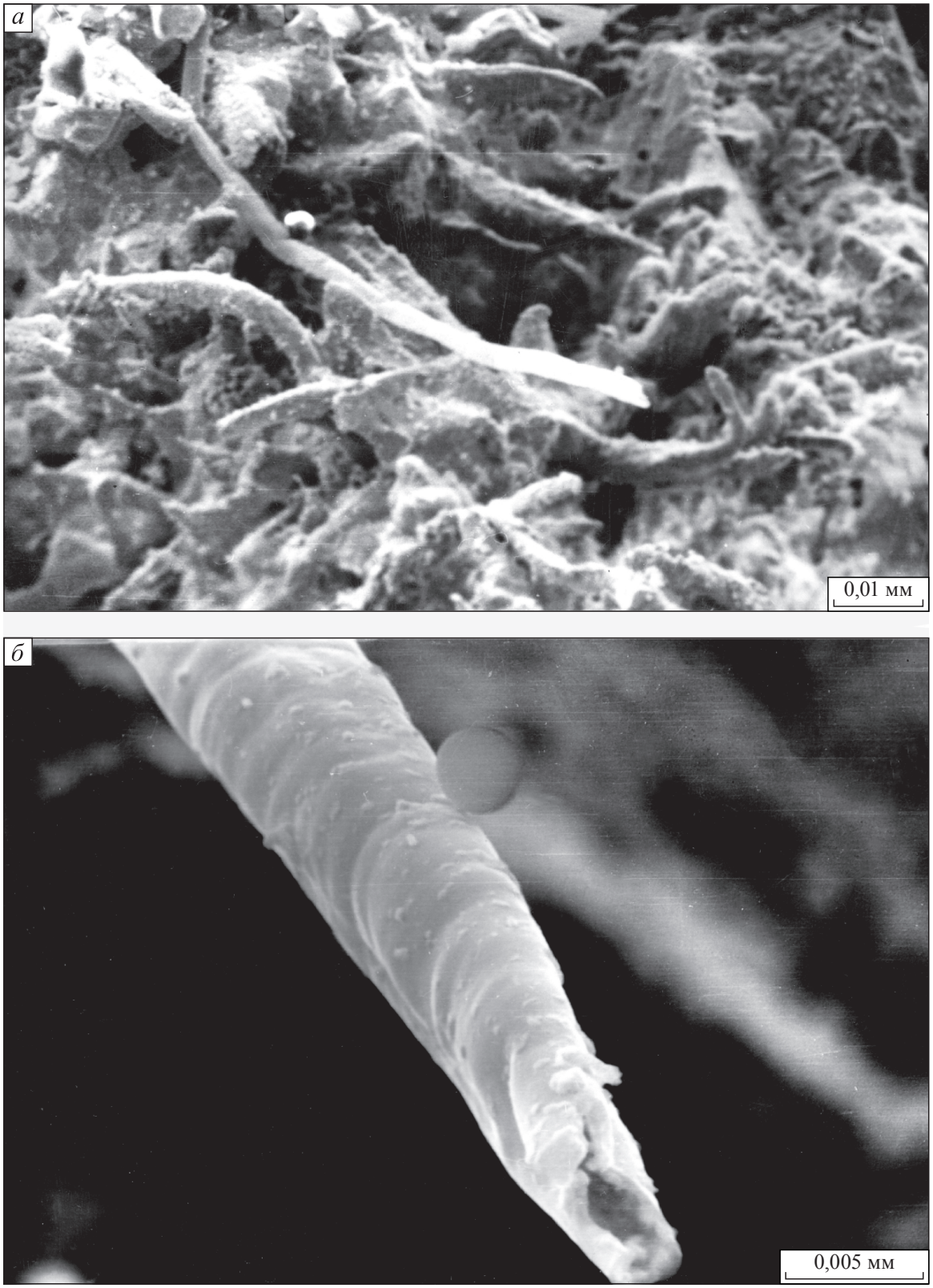


Фото 25. Трубка криогенного капиллярит-акантита с кольцевыми слоями роста, отверстием в конической верхушке и ровным шариком акантита.
Дукатское месторождение. Растровый электронный микроскоп, общий вид (а) и фрагмент (б)

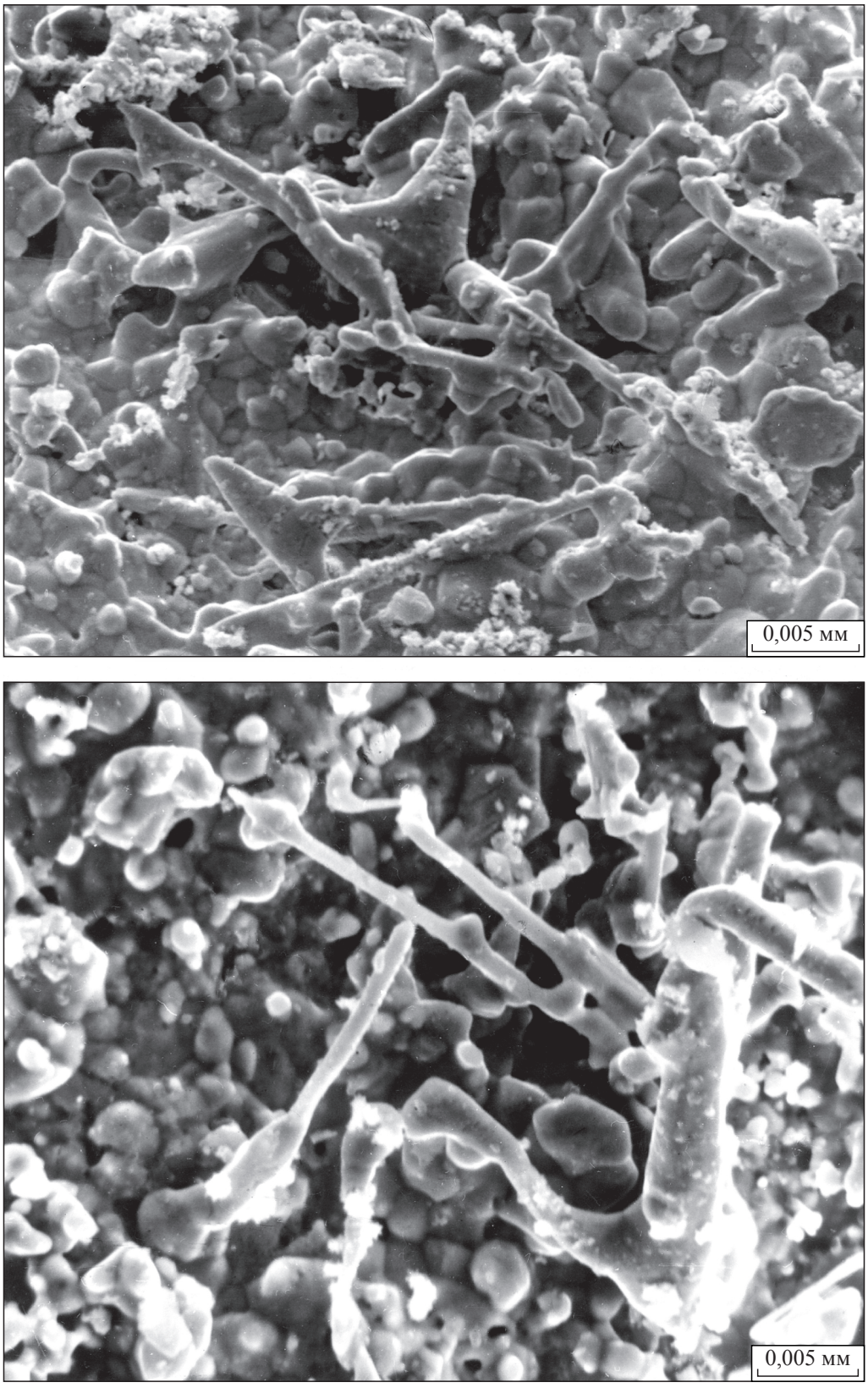


Фото 26. Ветвящиеся трубки криогенного акантита с гладкой поверхностью, заметными полусферическими утолщениями и коническими верхушками.
Дукатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

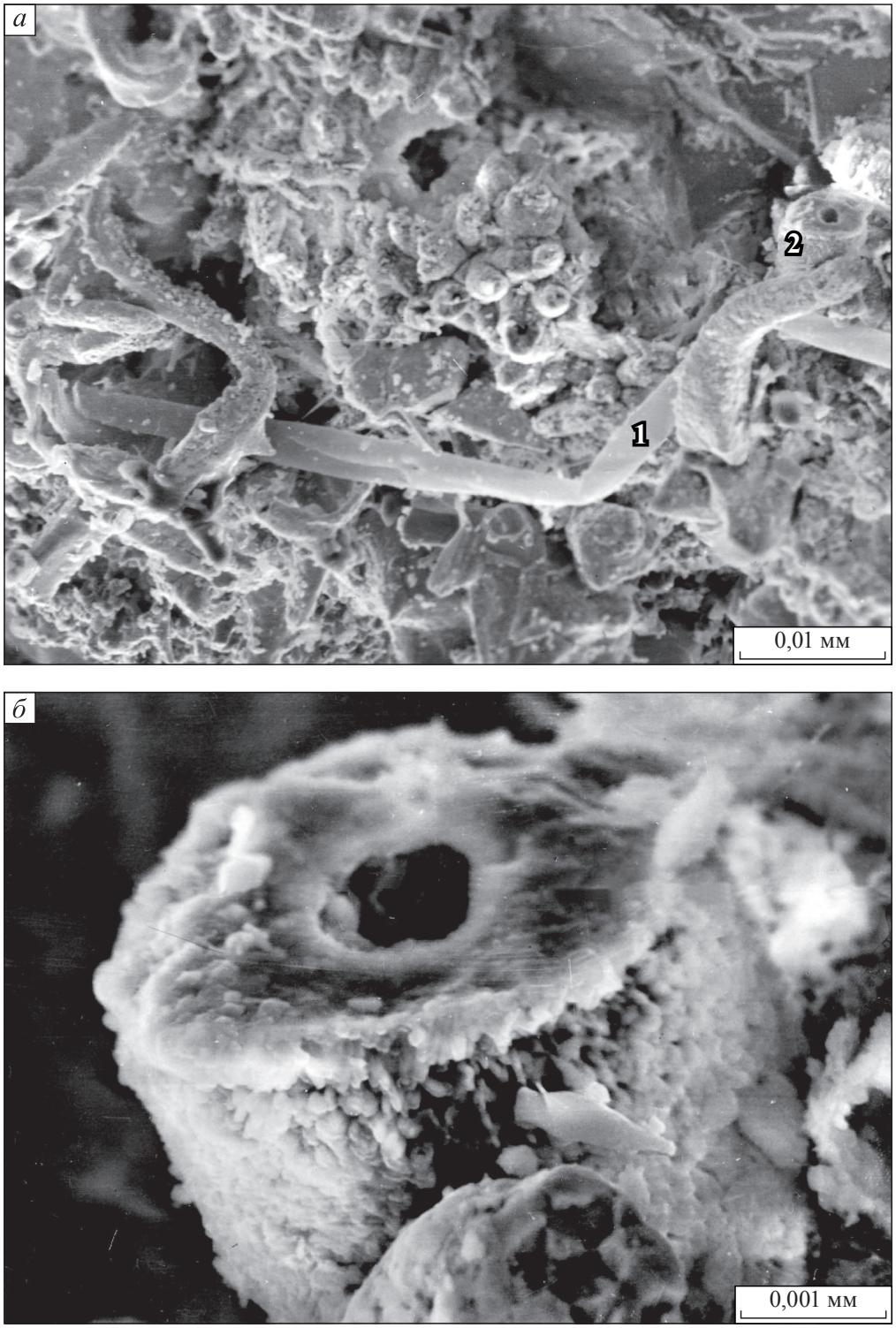


Фото 27. Трубки двух разновидностей акантита на корке материнского гипергенного акантита: первая – с гладкой поверхностью и мелкими розетками того же акантита (1); вторая – с друзовидной поверхностью, возникшая при сульфуризации нитевидного кристалла самородного серебра (2).

Дукатское месторождение. Растровый электронный микроскоп, общий вид (а) и фрагмент (б)

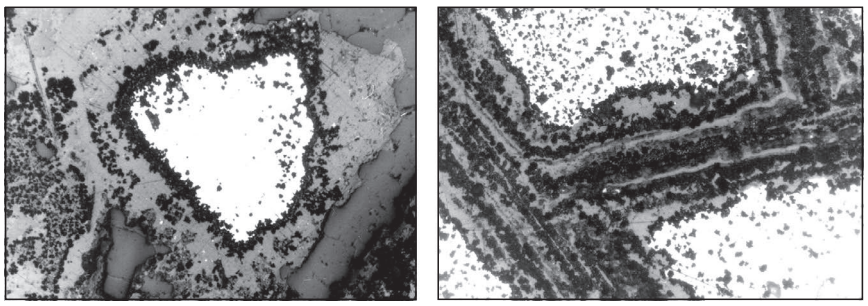


Фото 28. Развитие техногенного акантита – серебряная чернь – по гипергенному акантиту в галенит-англезитовых агрегатах.
Дукатское месторождение. Аншлифы

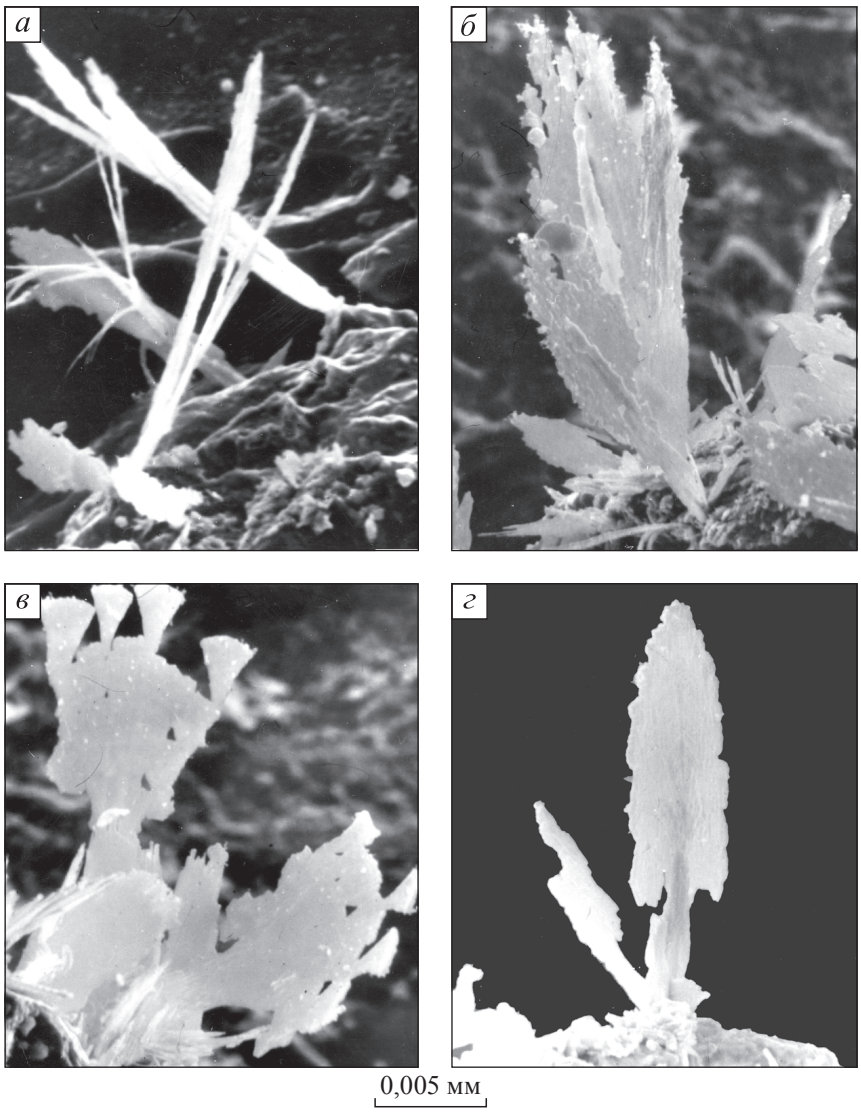


Фото 29. Форма выделений техногенного акантита: метельчатая (*а*, *б*), сферокристаллы, обнаруживающие периодичность роста по наличию в них зон с треугольными отверстиями (*в*) и ланцетовидные кристаллы (*г*).
Дукатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

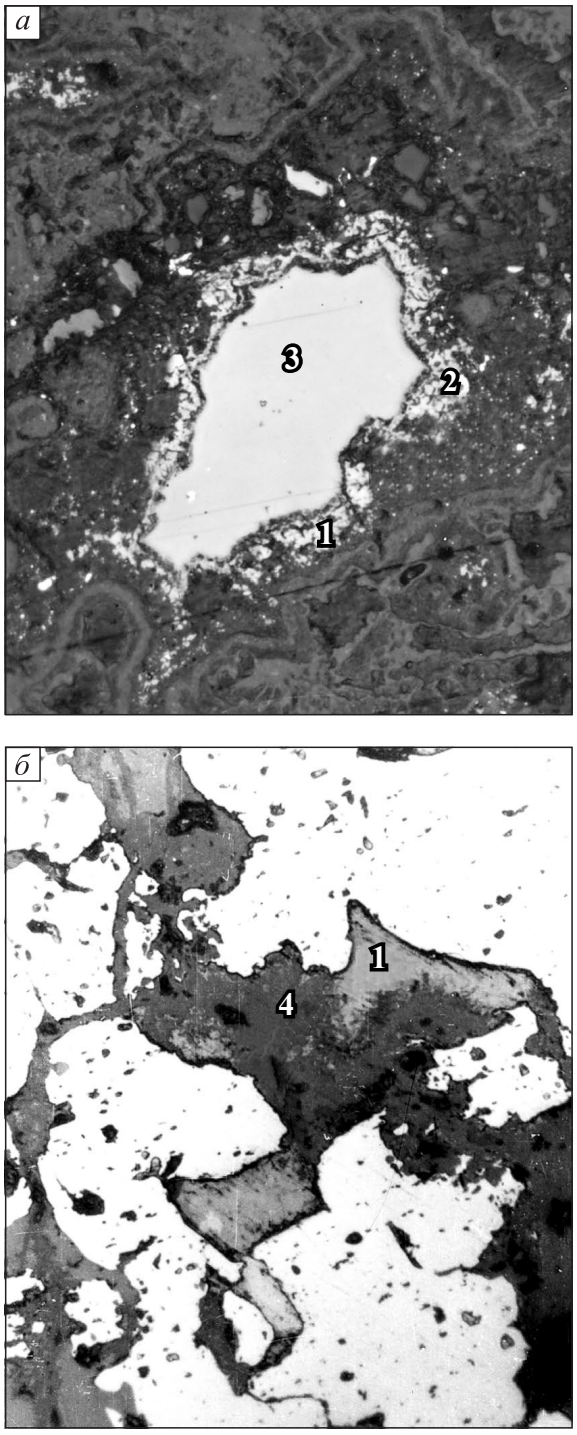


Фото 30. Кучные скопления маккинстриита (1) и редкие включения самородного серебра (2) вокруг тетраэдрита (3) в спертиниит-гётитовом агрегате (*а*); маккинстриит с англезитом (4) в интерстициях пирита (*б*).
Месторождения: Асгатское (а) и Арылахское (б). Аншлифы

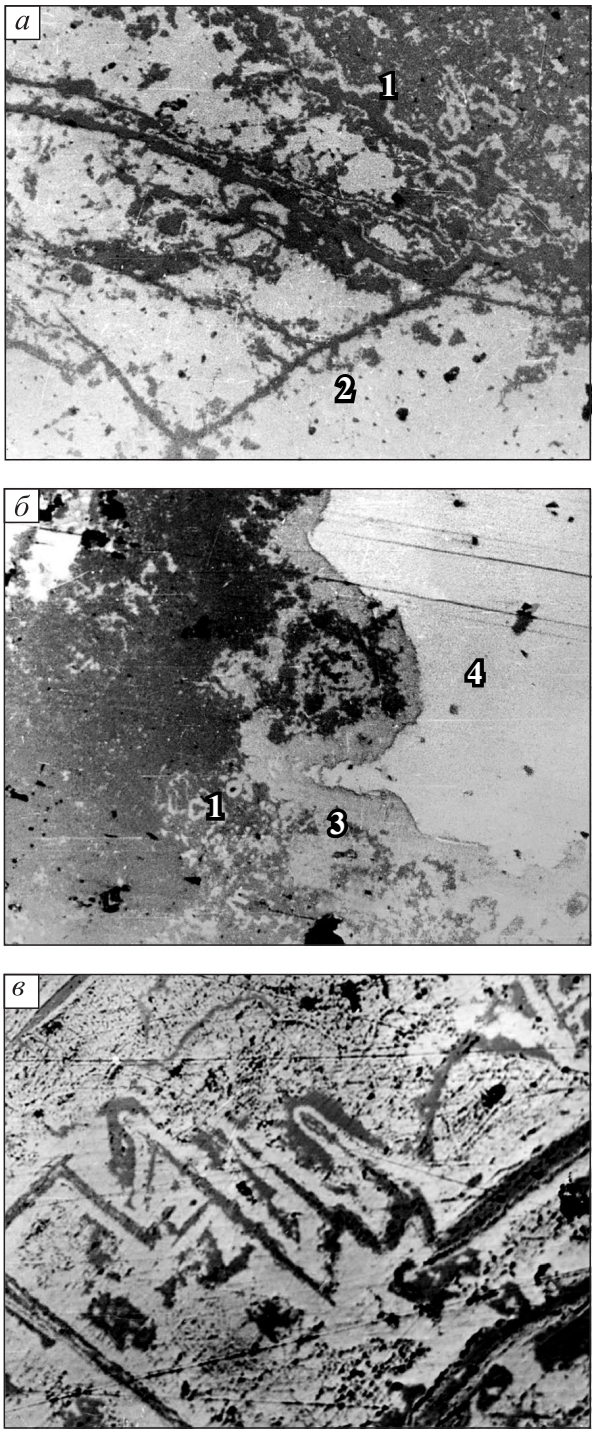


Фото 31. Форма выделений фаматинита и халькозина. Фаматинит (1) петельчатый в англезите на контакте с фрейбергитом (2) (*а*) и колломорфный в акантит-англезитовом агрегате (3) на контакте с галенитом (4) (*б*); халькозин петельчатый в англезите (*в*).
Месторождения: Тидидское (а, б) и Дукатское (в). Аншлифы

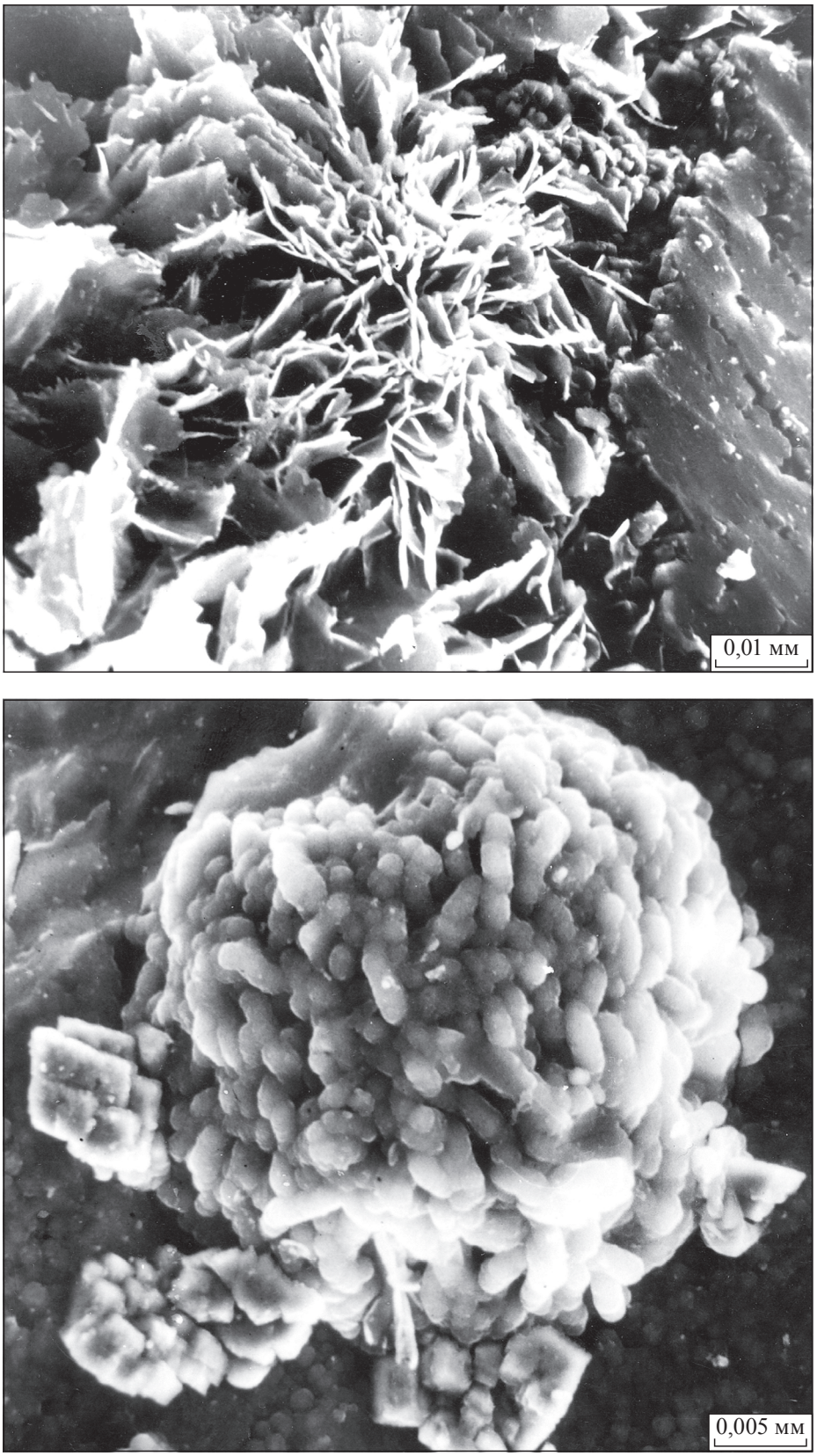


Фото 32. Розетковидные сростки пластинчатых кристаллов тодорокита.
Месторождение Лунное. Растровый электронный микроскоп

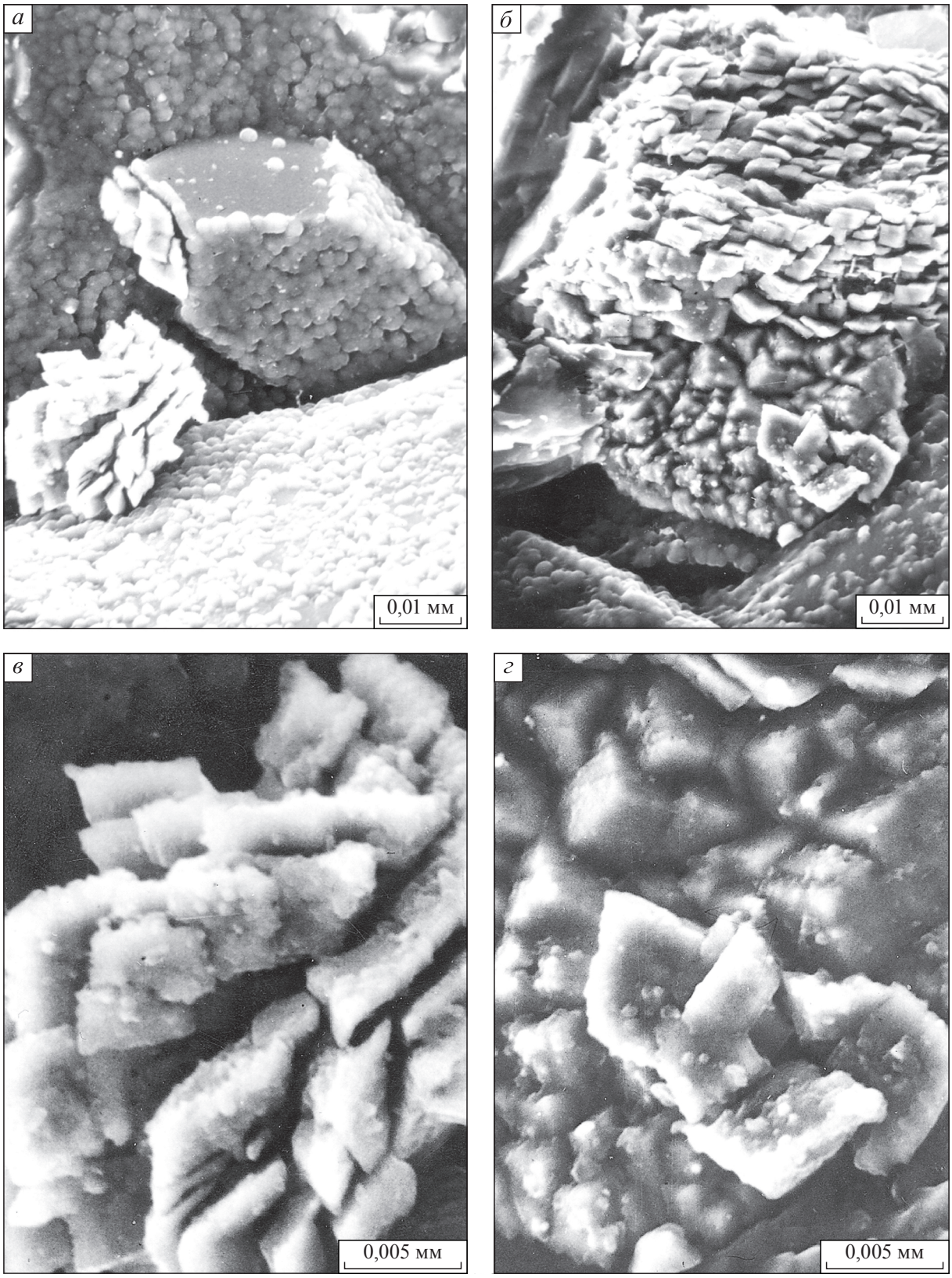


Фото 33. Розетковидные сростки тодорокита среди колломорфного гётита на поверхности друзовидного кварца.

Месторождение Лунное. Растровый электронный микроскоп, общий вид (а, б), фрагмент (в, г)

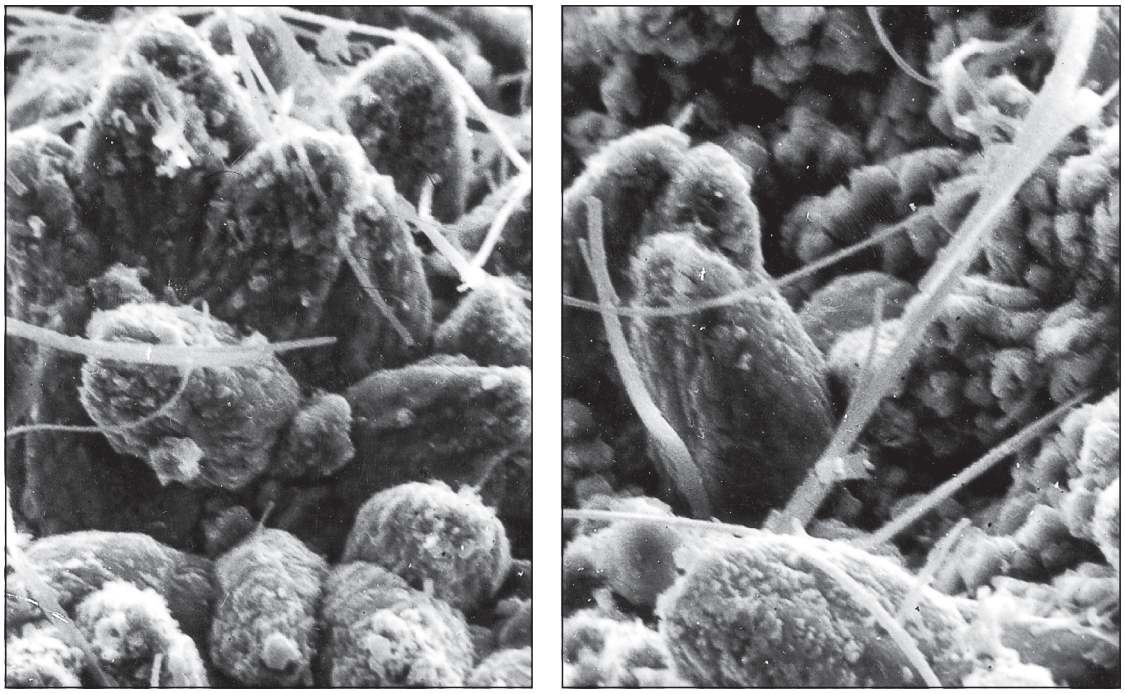


Фото 34. Волосовидные выделения тодорокита на кварце.
Асгатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

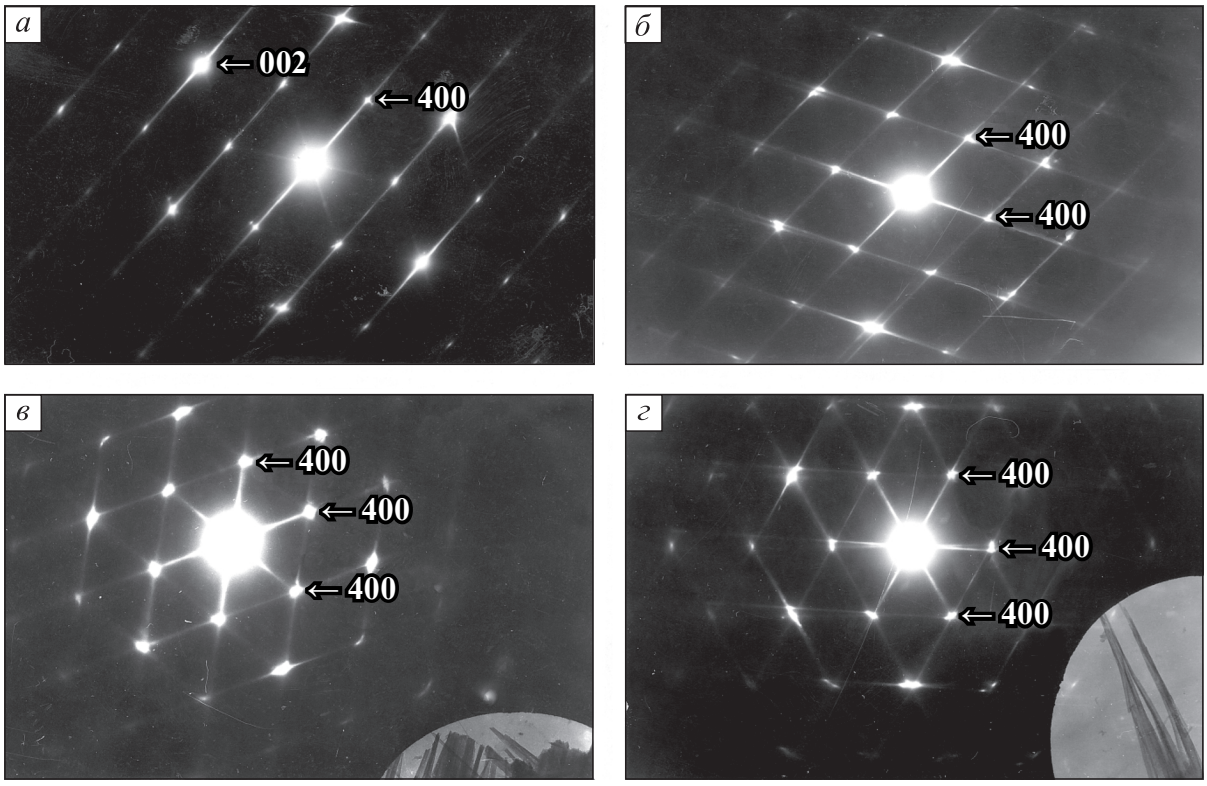


Фото 35. Электронограммы неупорядоченной структуры тодорокита: монокристалла (*а*), сростка двойникового (*б*) и тройникового (*в, г*).
Месторождение Лунное

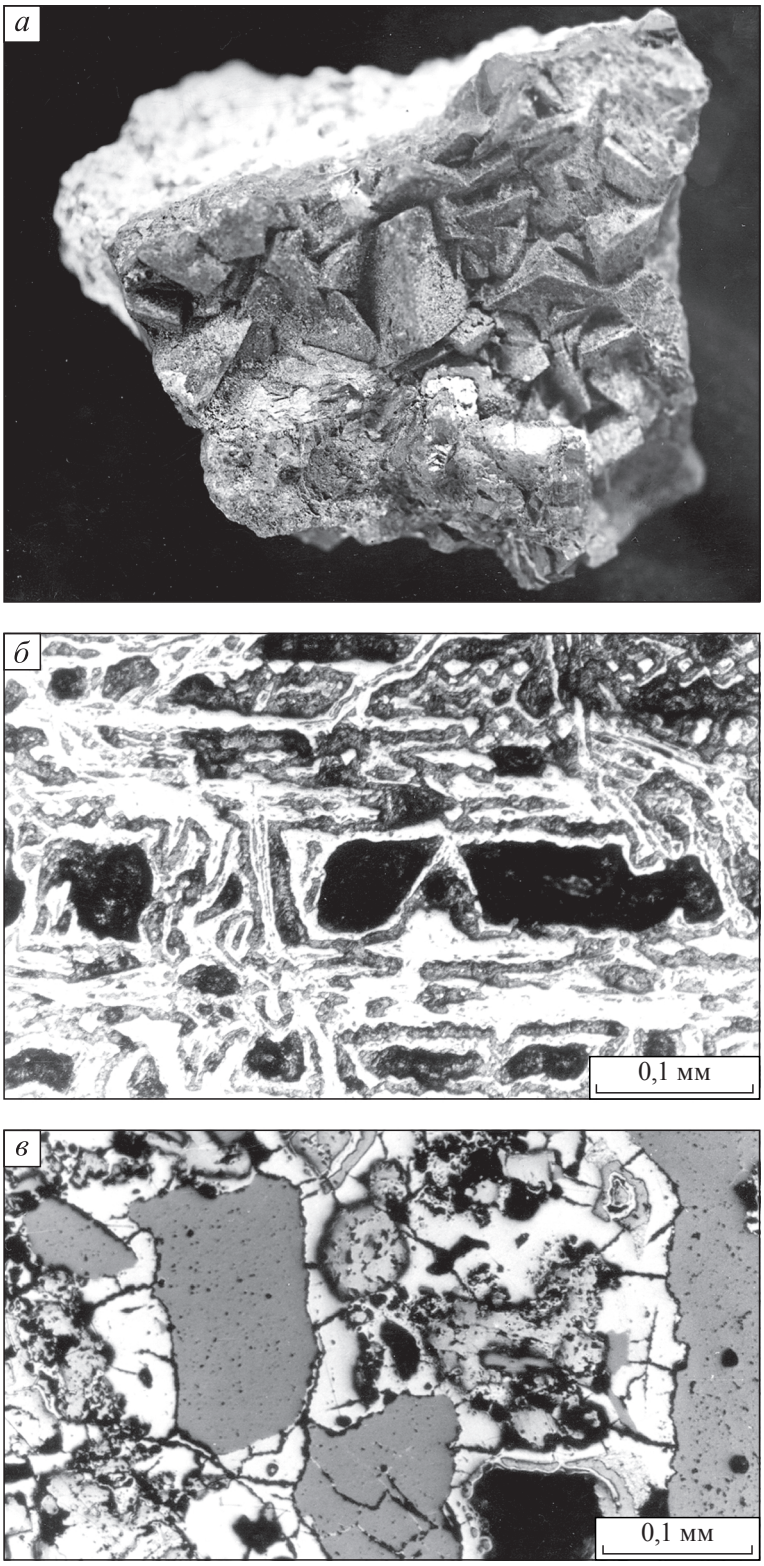


Фото 36. Гётит: псевдоморфоза по манганосидериту (*а*); с пустотами выщелачивания карбонатов (*б*) и минералов семейства ярозита (темно-серый), частично замещенных гётитом (светло-серый) в поле кварца (*в*).

Месторождения: Гольцовое (а), Терем (б), Доронинское (в). Штуф, натур. величина (а); анилифы (б, в)

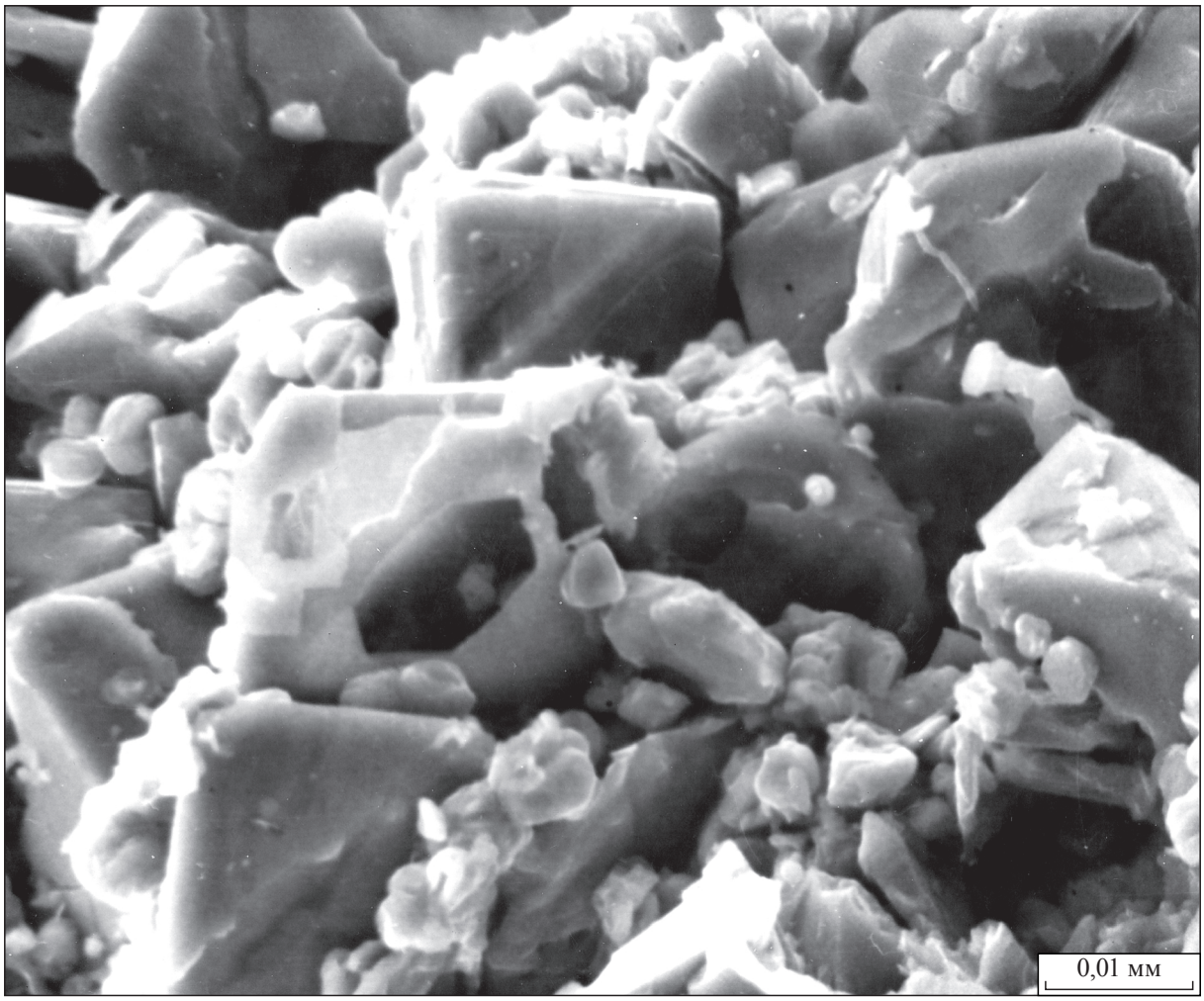


Фото 37. Каркасные кристаллы гётита с пустотами выщелачивания ярозита.
Дукатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

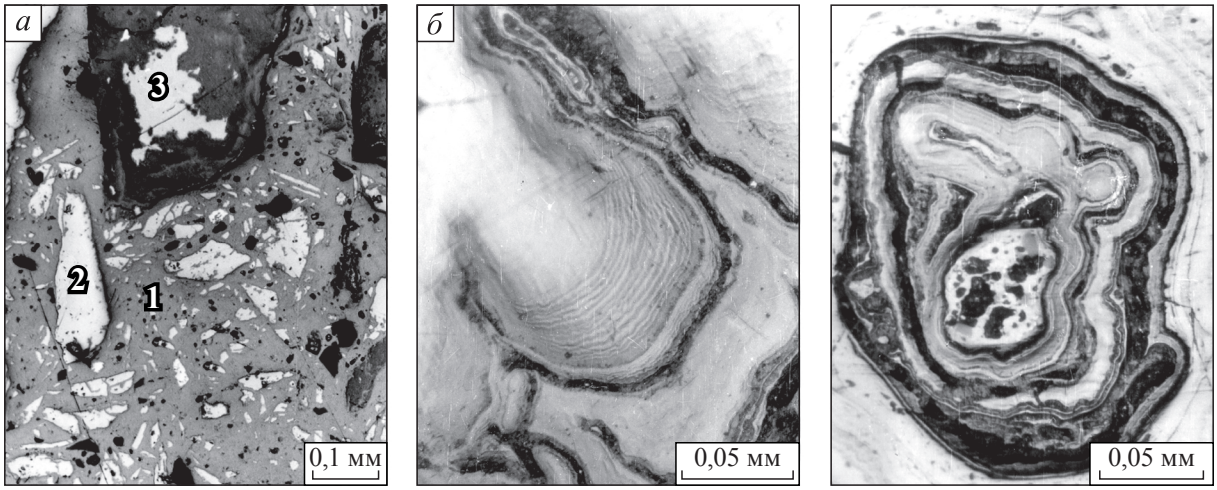


Фото 38. Микротекстуры гётита (1): цементационная (*а* – обломки неокисленного тетраэдрита (2) и окисленного (3)); колломорфная (*б*).
Месторождения: Доронинское (а), Арылахское (б). Аншлифы

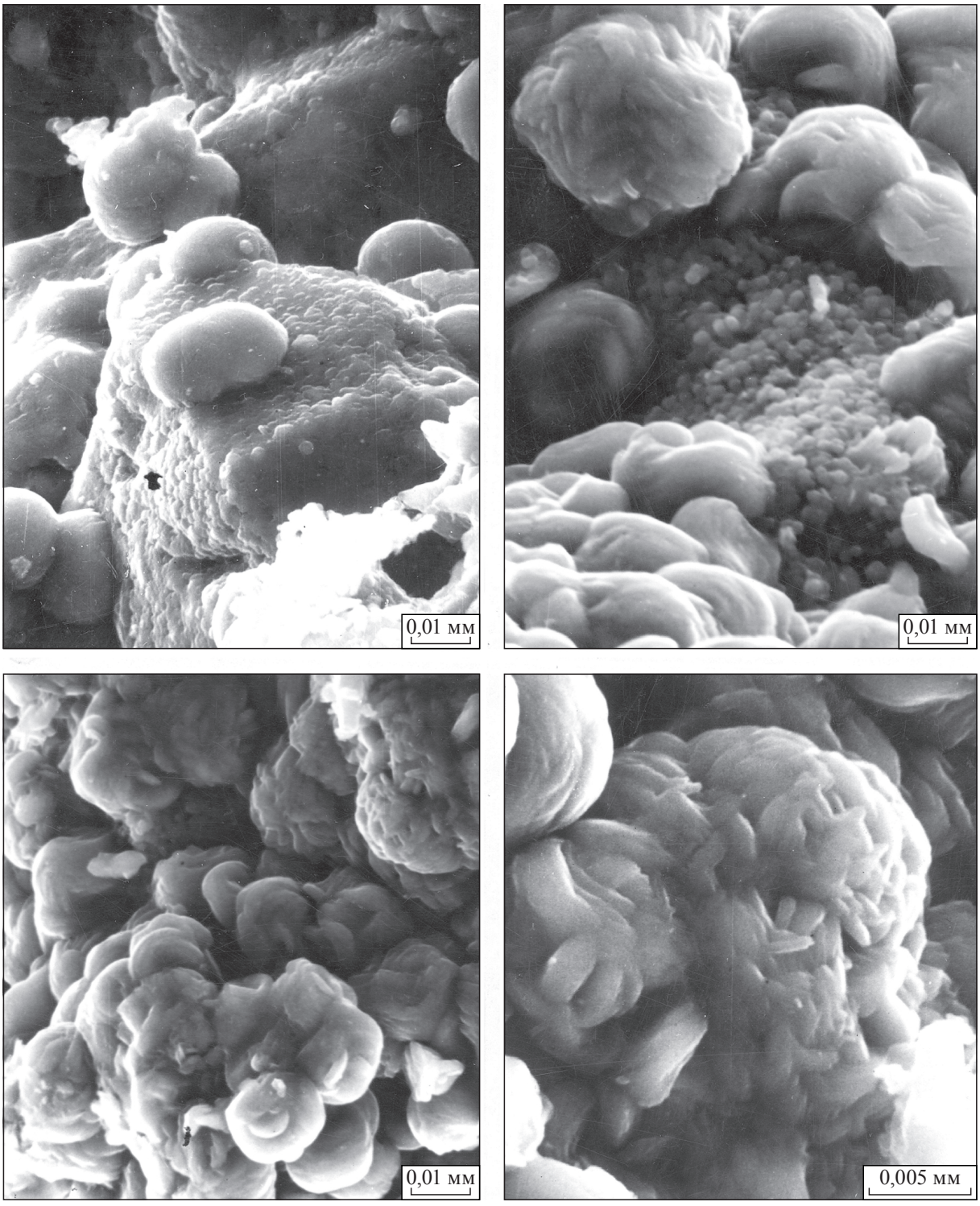


Фото 39. Почко- и розетковидные выделения гётита на поверхности гипергенных минералов.

Дукатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

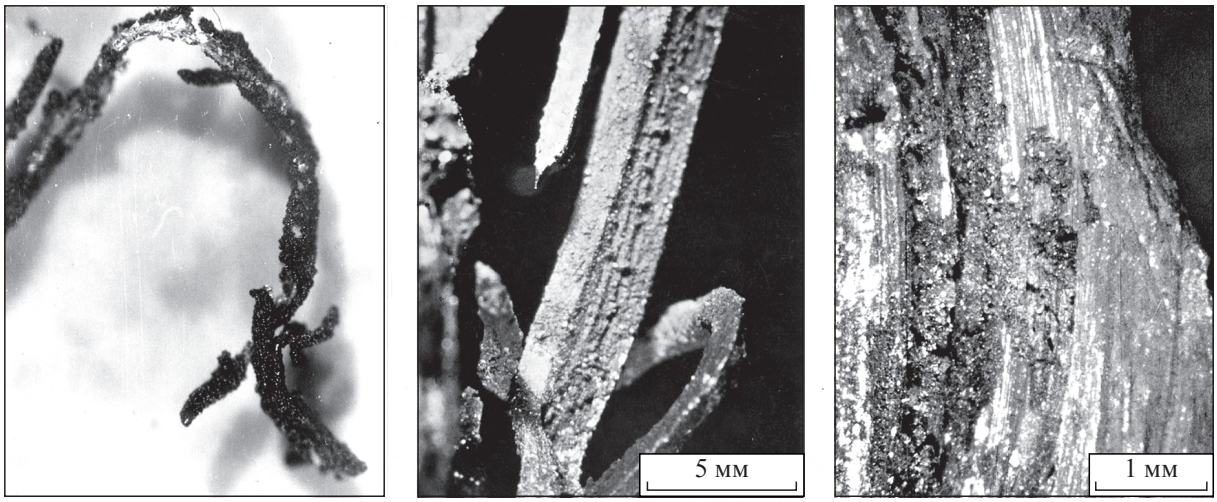


Фото 40. Почковидный гётит на проволоковидном самородном серебре.
Дукатское месторождение. Штуфы, фото слева – натуральная величина

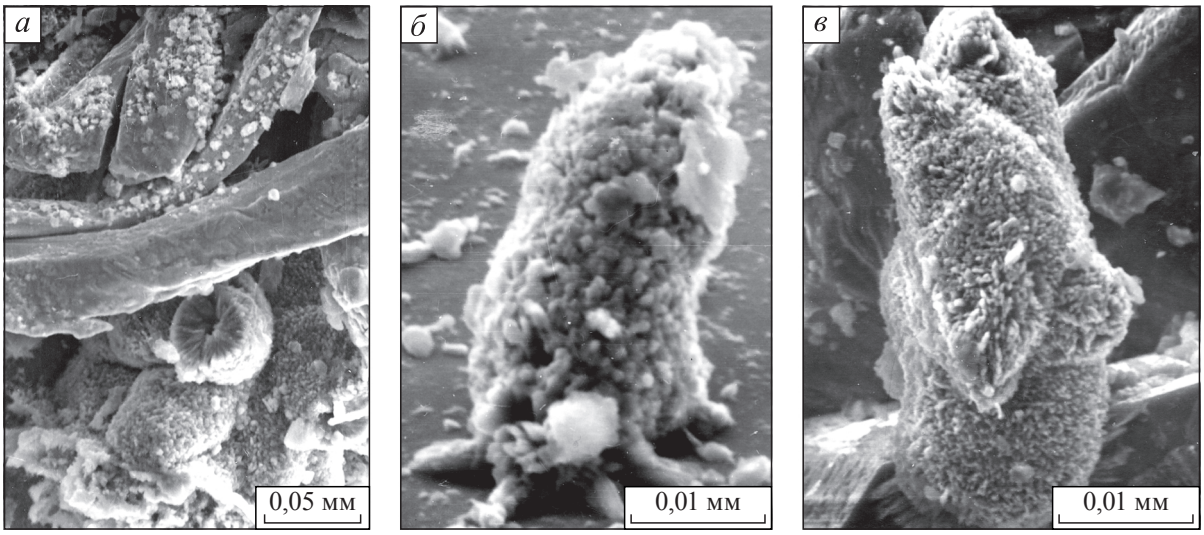


Фото 41. Причудливые выделения колломорфного гётита: среди криогенного акантита (*а*) и на поверхности кварца (*б*, *в*).
Дукатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

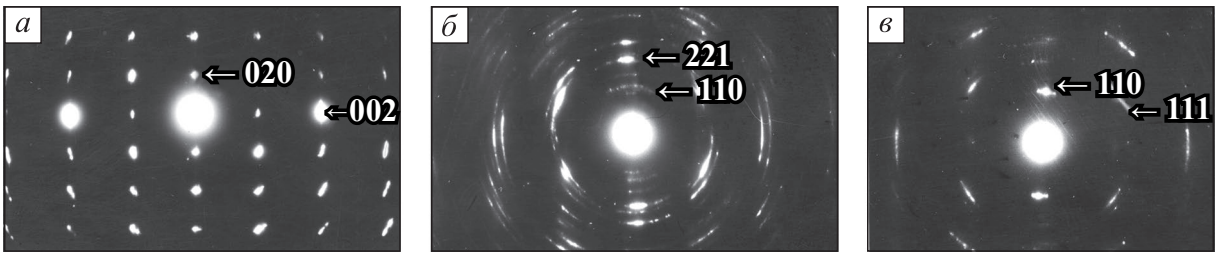


Фото 42. Электронограммы Sb-содержащего гётита: пластинчатые кристаллы (*а*, *б*) и тонкоигольчатый тройниковый сросток (*в*).
Месторождения: Асгатское (а, б) и Арылахское (в)

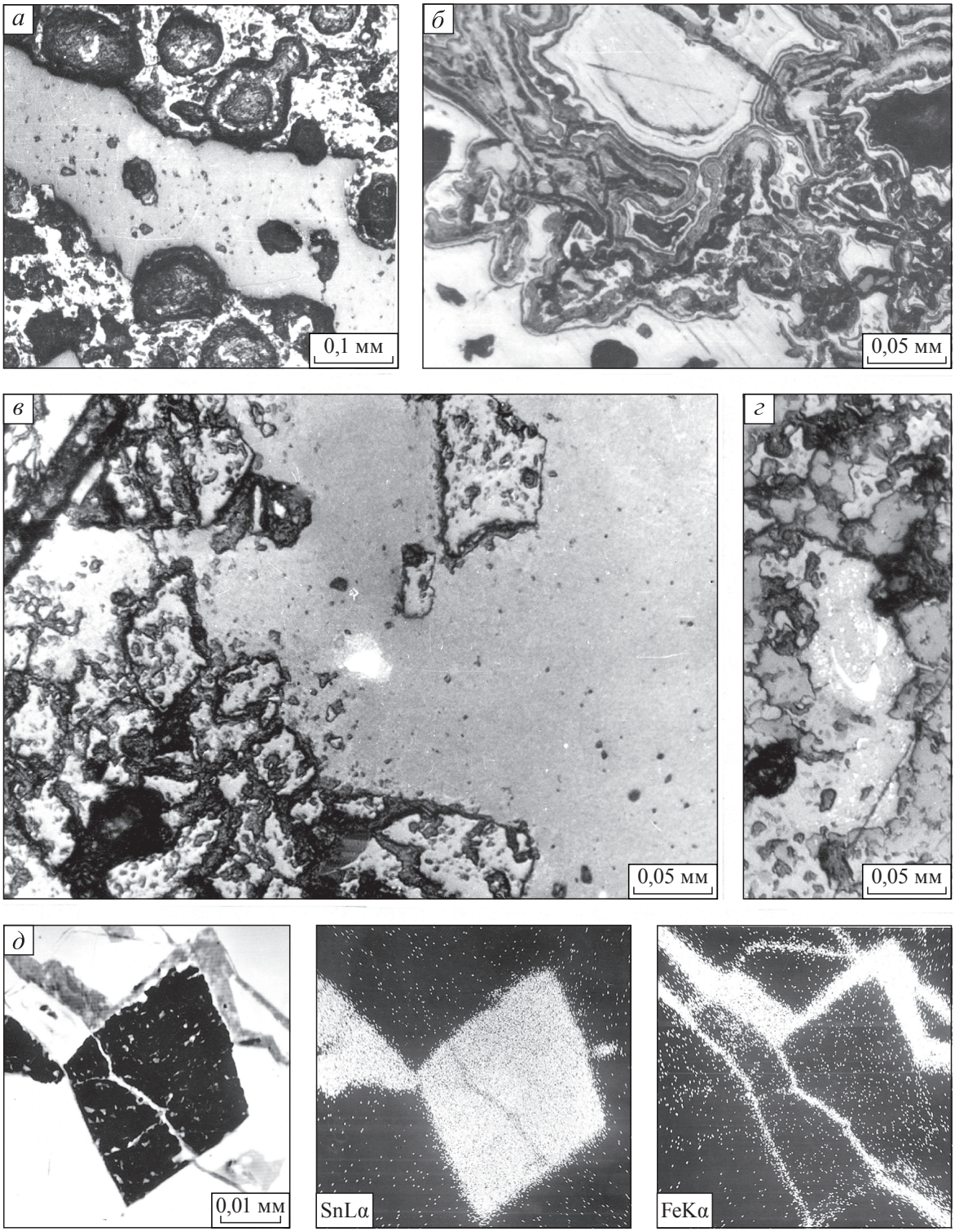


Фото 43. Взаимоотношения гётита с минералами основных полезных компонентов — Ag, Au и Sn: акантит-гётитовая смесь в кавернозном кварце (*а*) и в каймах вокруг выщелоченных сульфидов среди колломорфного гётита (*б*); гётит с микровключениями гипергенного и реликтами гипогенного золота: вблизи кавернозного касситерита (*в*) и среди минералов семейства ярозита (*г*); наросты гётита на ромбовидном касситерите среди кварца (*д*).

Месторождения: Арылахское (а, б), Доронинское (в–д). Ашлифы (а–г); поглощенные электроны и рентгеновское излучение (д)

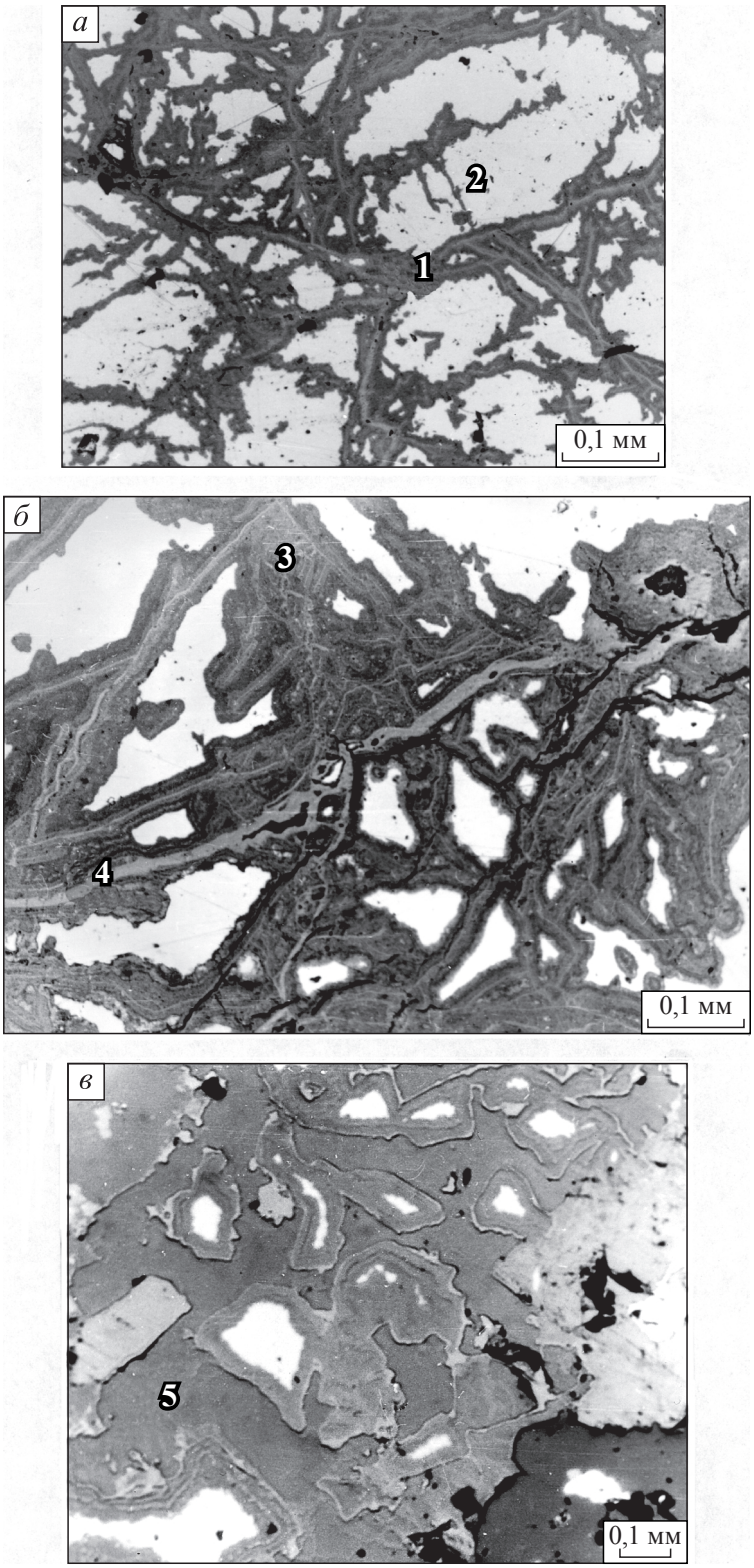


Фото 44. Спертиниит (более темный)–монимолитовые прожилки (1) по тетраэдриту (2) (*а*), те же прожилки и халькозин (светлый)–ковеллиновые (3) выше секущего прожилка гётита (4) (*б*); спертиниит-монимолитовые каймы вокруг реликтов тетраэдрита среди малахита (5) (*в*).

Асгатское месторождение. Аншлифы

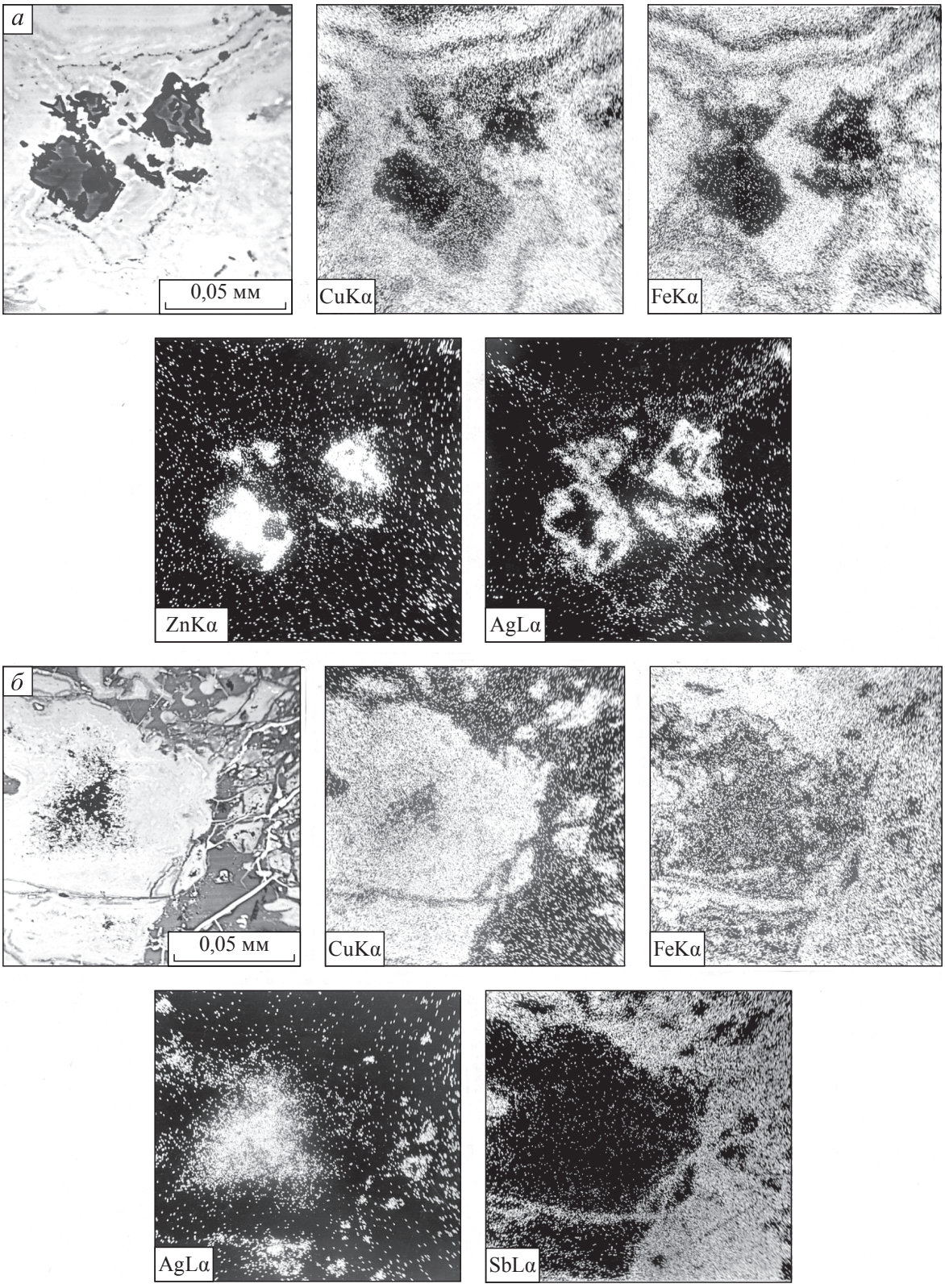


Фото 45. Ритмично-зональные каймы спертиниита-1 и его железистой разновидности вокруг реликтов сфалерита с каймой акантита (*а*); спертиниит-монимолитовый-2 агрегат с вкрапленностью акантита (*б*).

Асгатское месторождение. Поглощенные электроны и рентгеновское излучение

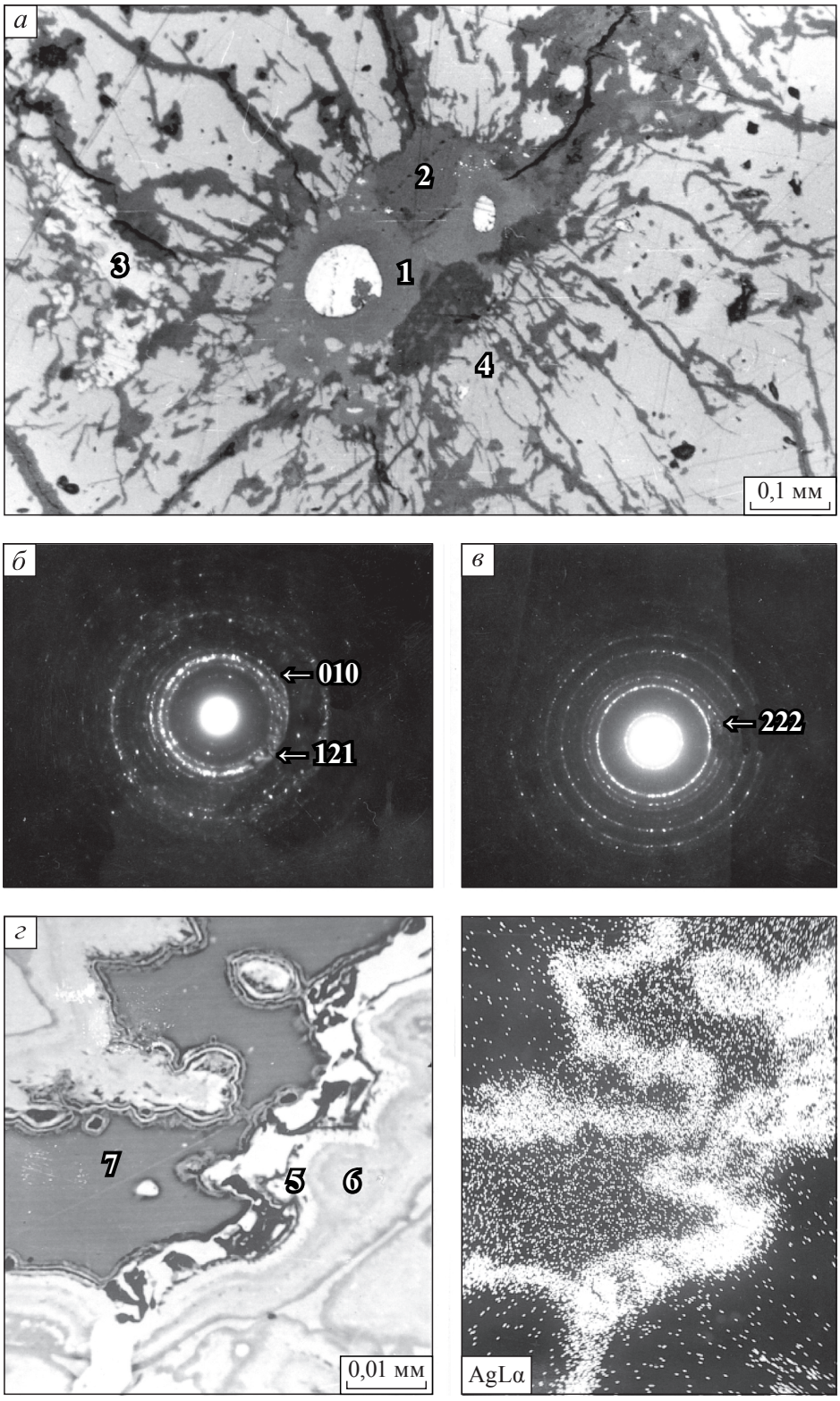


Фото 46. Каймы оксидов Bi и Sb: бисмитовые (1) с бисмутитом (2) вокруг изометричного зерна самородного висмута (белый) и прожилки бисмутита по висмутину (3) и тетраэдриту (4) (*а*); электронограммы валентинита (*б*) и сенармонтита (*в*); ритмично-зональные спертиниит (5)-партцитовые (6) каймы вокруг акантита с реликтами тетраэдрита (7) (*г*).

Асгатское месторождение. Аншлифы (а); поглощенные электроны и рентгеновское излучение

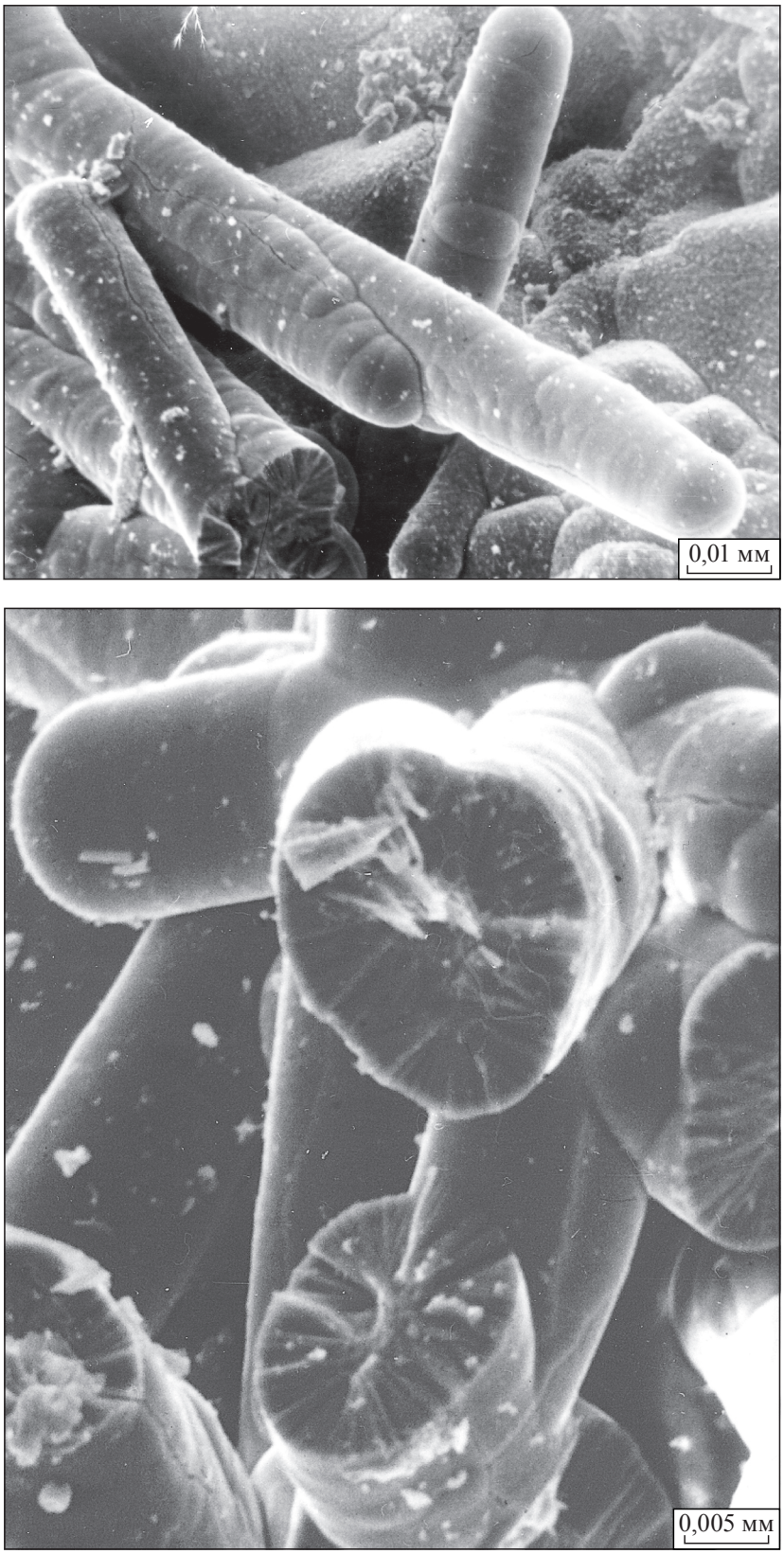


Фото 47. Радиально-лучистое строение сталактитов халцедона на окисленном сидерите.
Асгатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

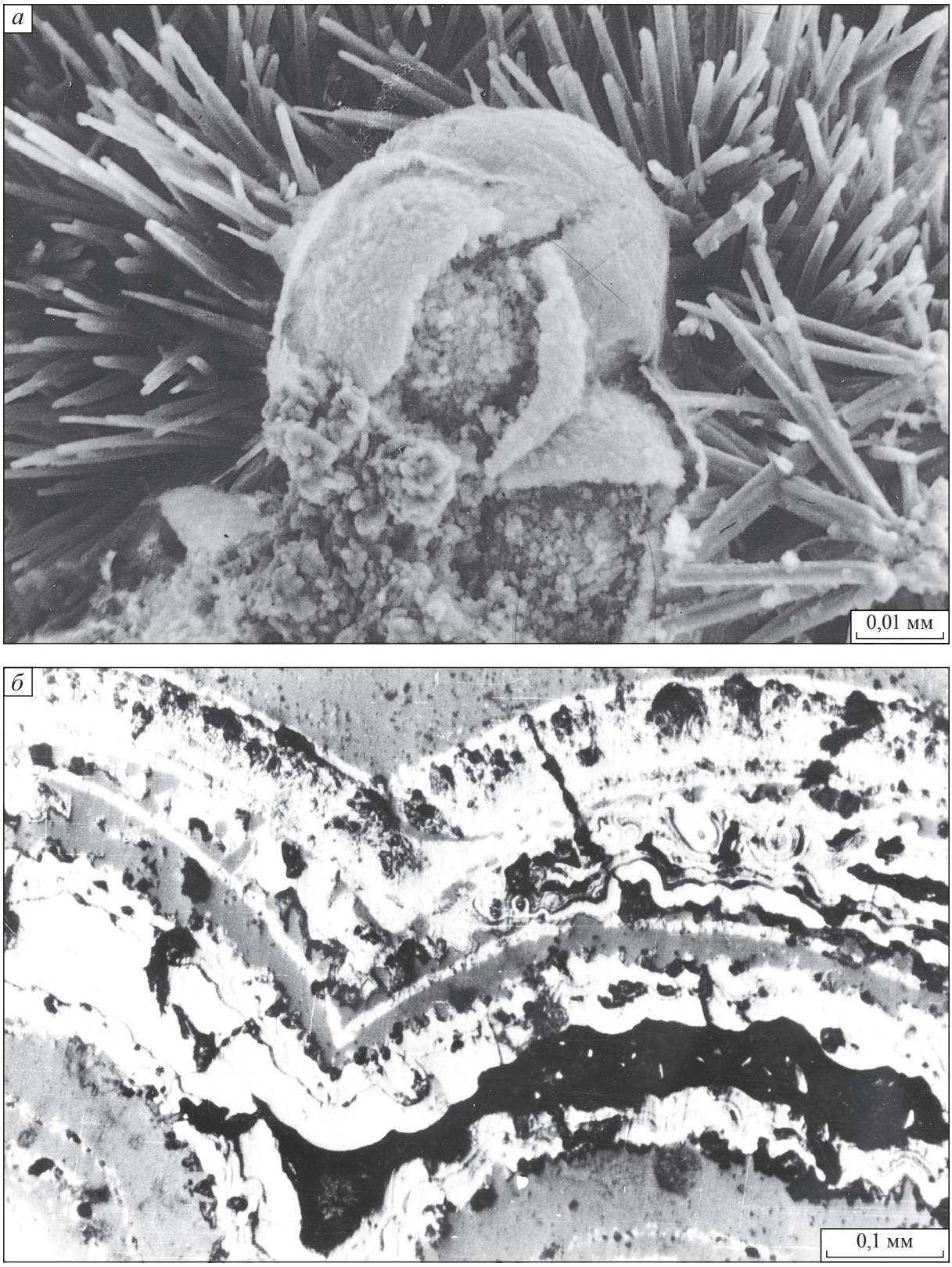


Фото 48. Форма выделений опала: «скорлупка» на азурите среди игольчатого малахита (*а*), ритмично-полосчатые узорчатые срастания с алюмосодержащим гётитом (*б*).
Месторождения: Асгатское (а) и Арылахское (б). Растровый электронный микроскоп (а), аншлиф (б)

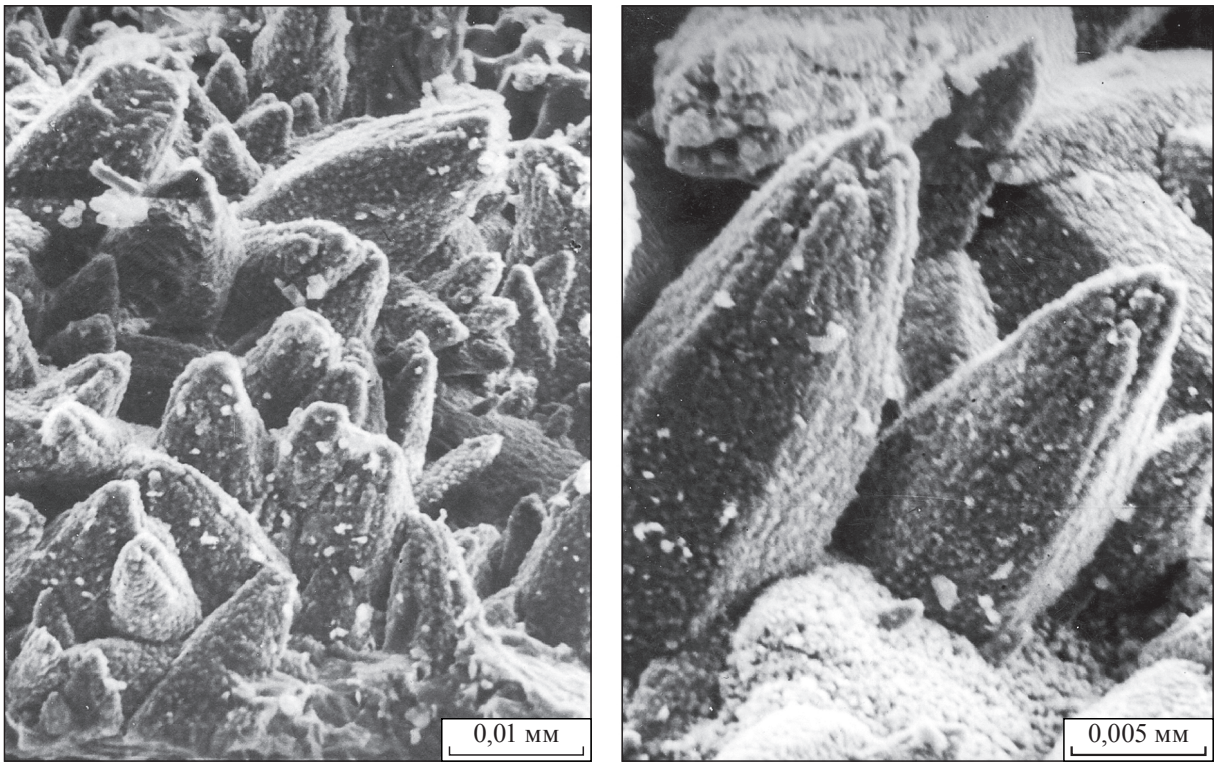


Фото 49. Пирамидальные кристаллы гипергенного кварца.
Асгатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

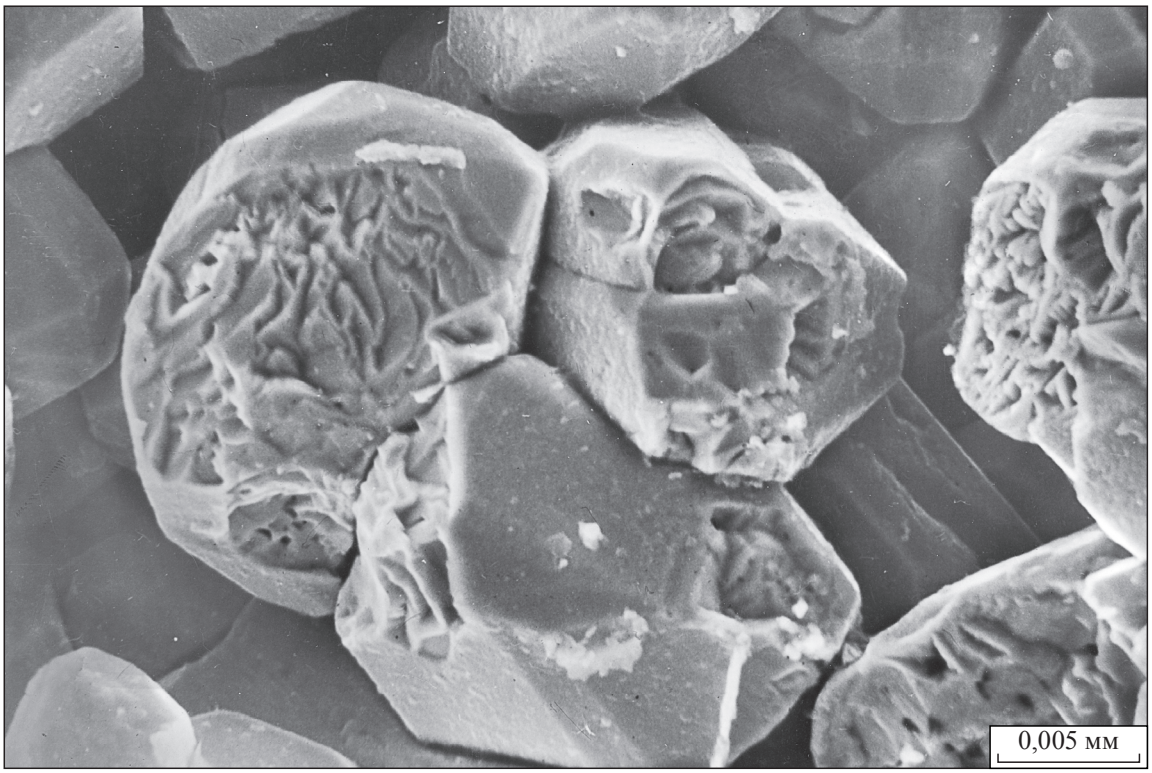


Фото 50. Выщелоченные зерна гипогенного кварца.
Месторождение Лунное. Растровый электронный микроскоп

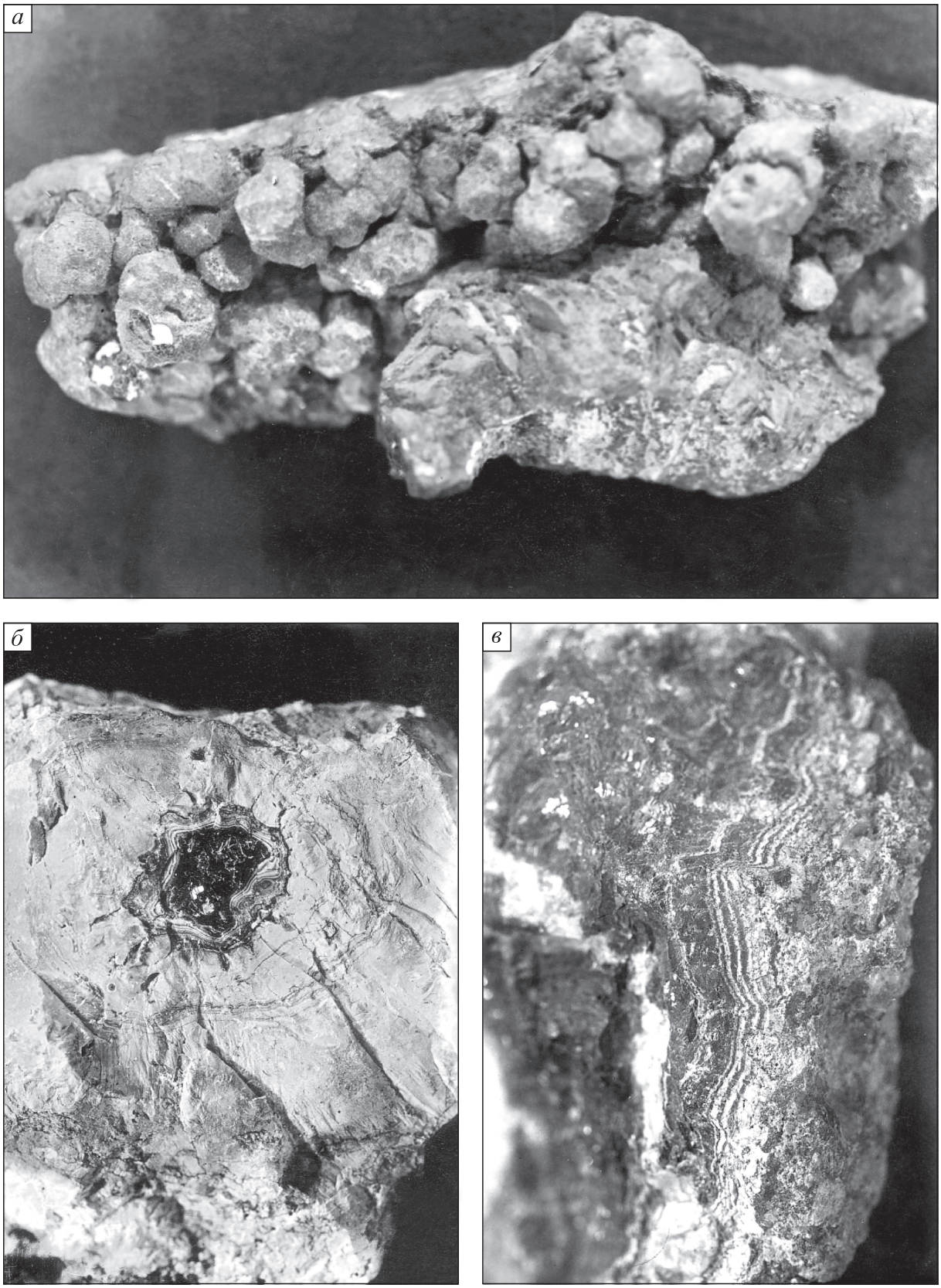


Фото 51. Форма выделений англезита: псевдоморфоза по гексаоктаэдрическим кристаллам галенита (*а*), ритмично-зональные каймы вокруг галенита (*б*, *в*).
Месторождения: Гольцовое (а), Дукатское (б, в). Штуфы, натуральная величина

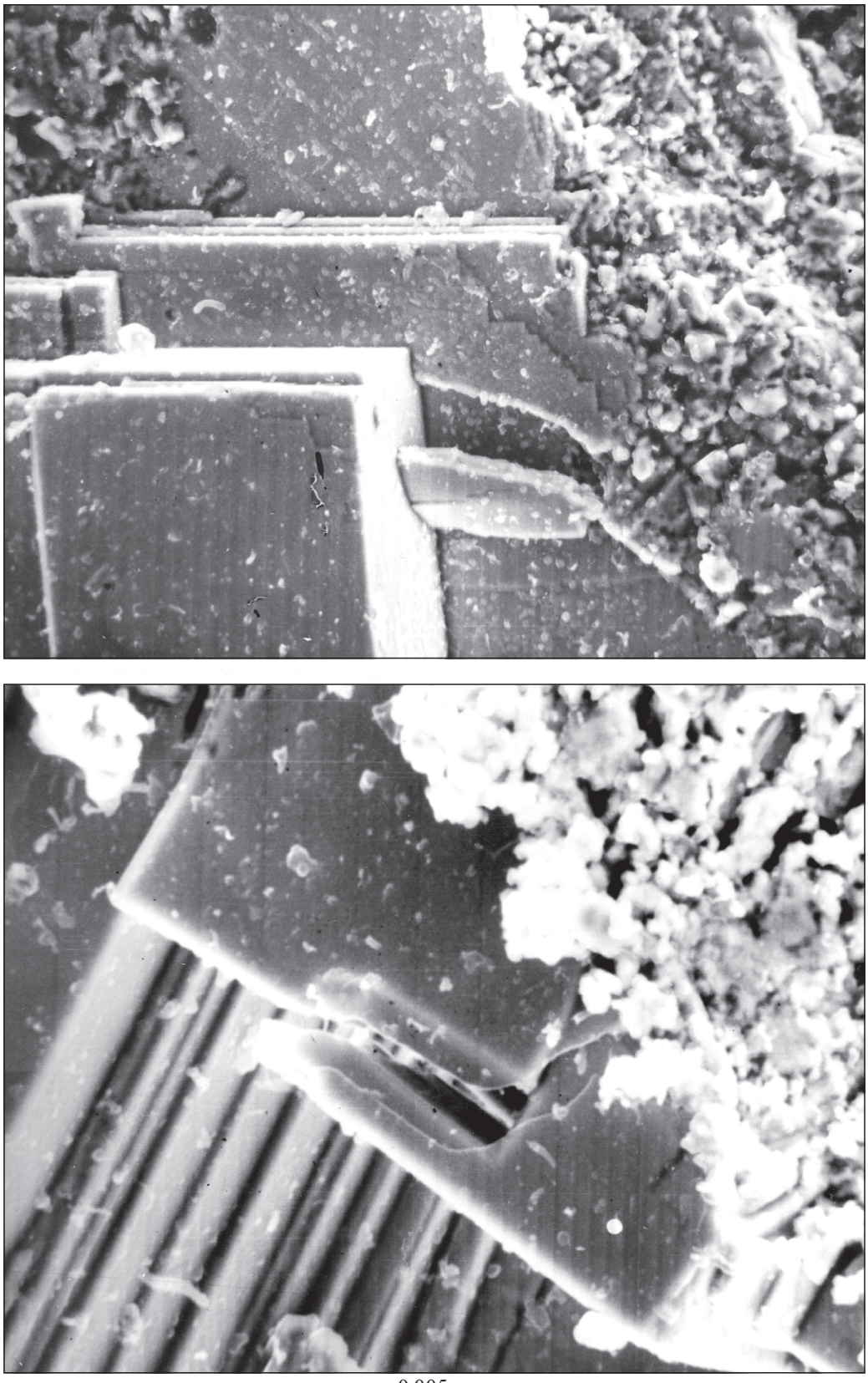


Фото 52. Микроструктура англезита, замещающего галенит.
Арылахское месторождение. Растровый электронный микроскоп

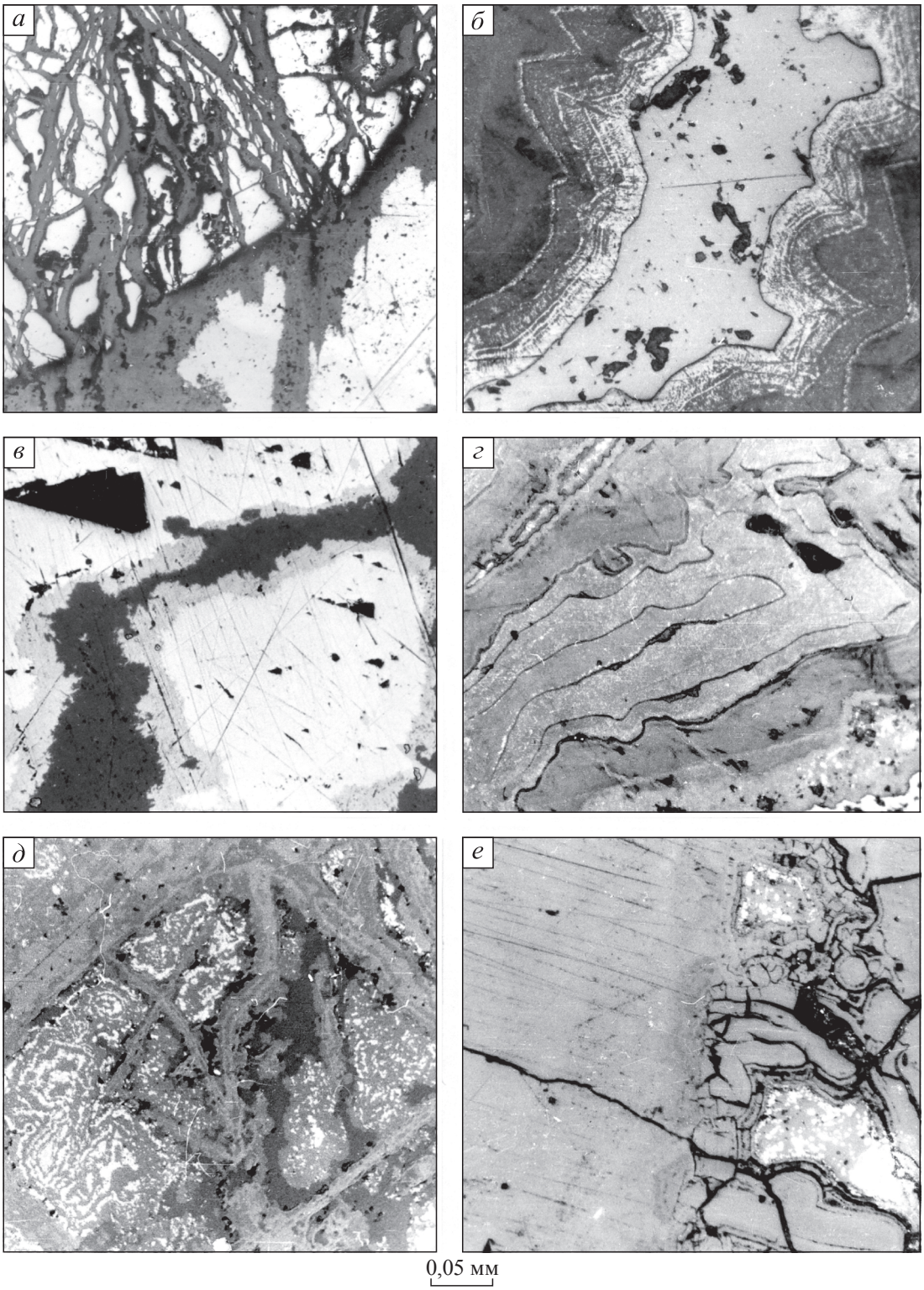


Фото 53. Форма выделений англезита: микропрожилки по арсенопириту и спайности галенита (*а*); каймы с акантитом: вокруг сфалерита в поле церуссита (*б*) и галенита (*в*); концентрически-зональные образования с тонковкрапленным акантитом среди церуссита (*г*); петельчатая с акантитом в ячейках церуссита (*д*); срастание массивных скоплений англезита и его рыхлых образований с акантитом среди колломорфного гётита (*е*).

Месторождения: Терем (а), Гольцовое (б, г, е), Дукатское (в), Тидидское (д). Аншлифы

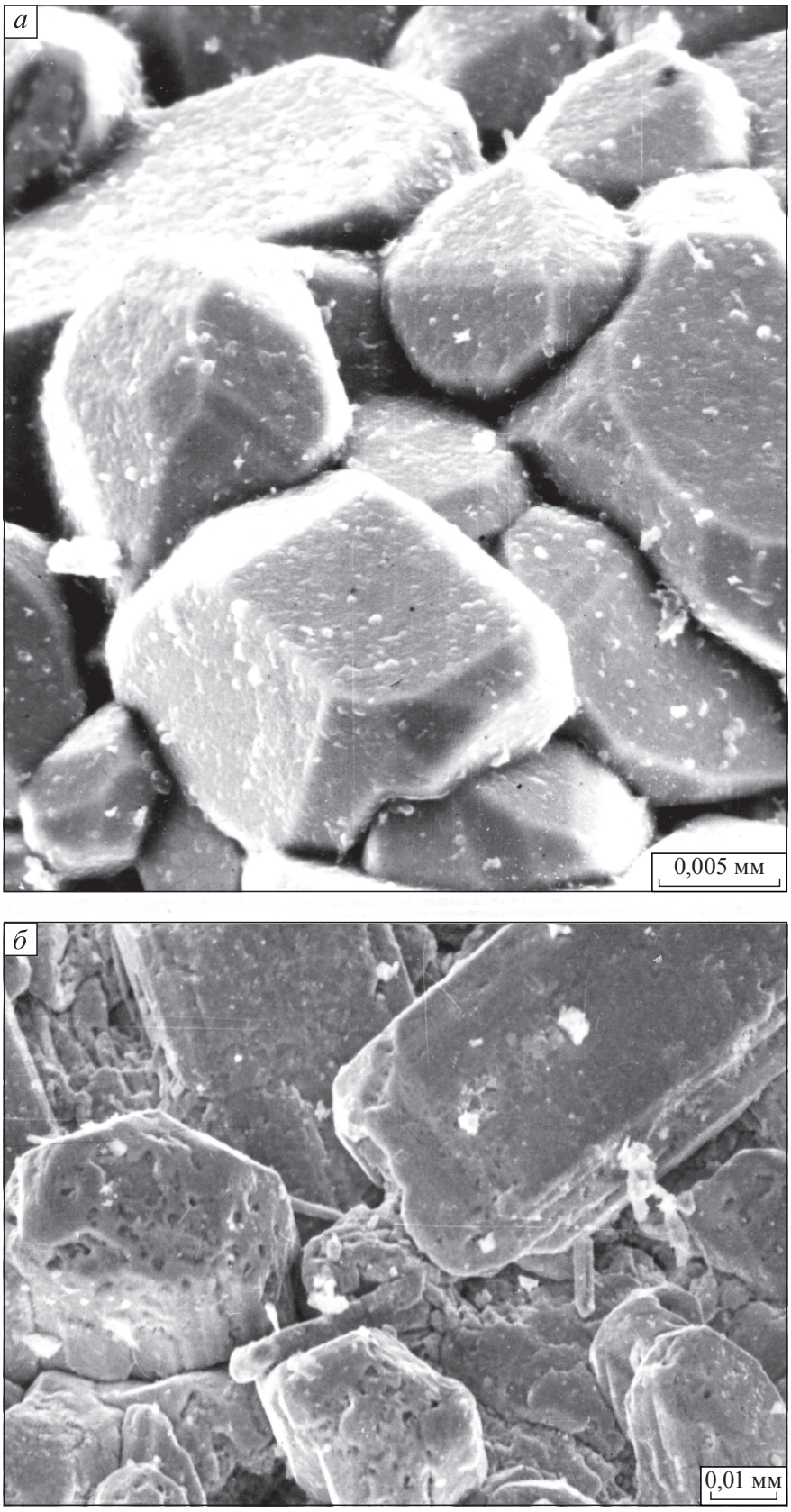


Фото 54. Изометричные и толстотаблитчатые кристаллы англезита.
Месторождения: Арылахское (а) и Дукатское (б). Растровый электронный микроскоп

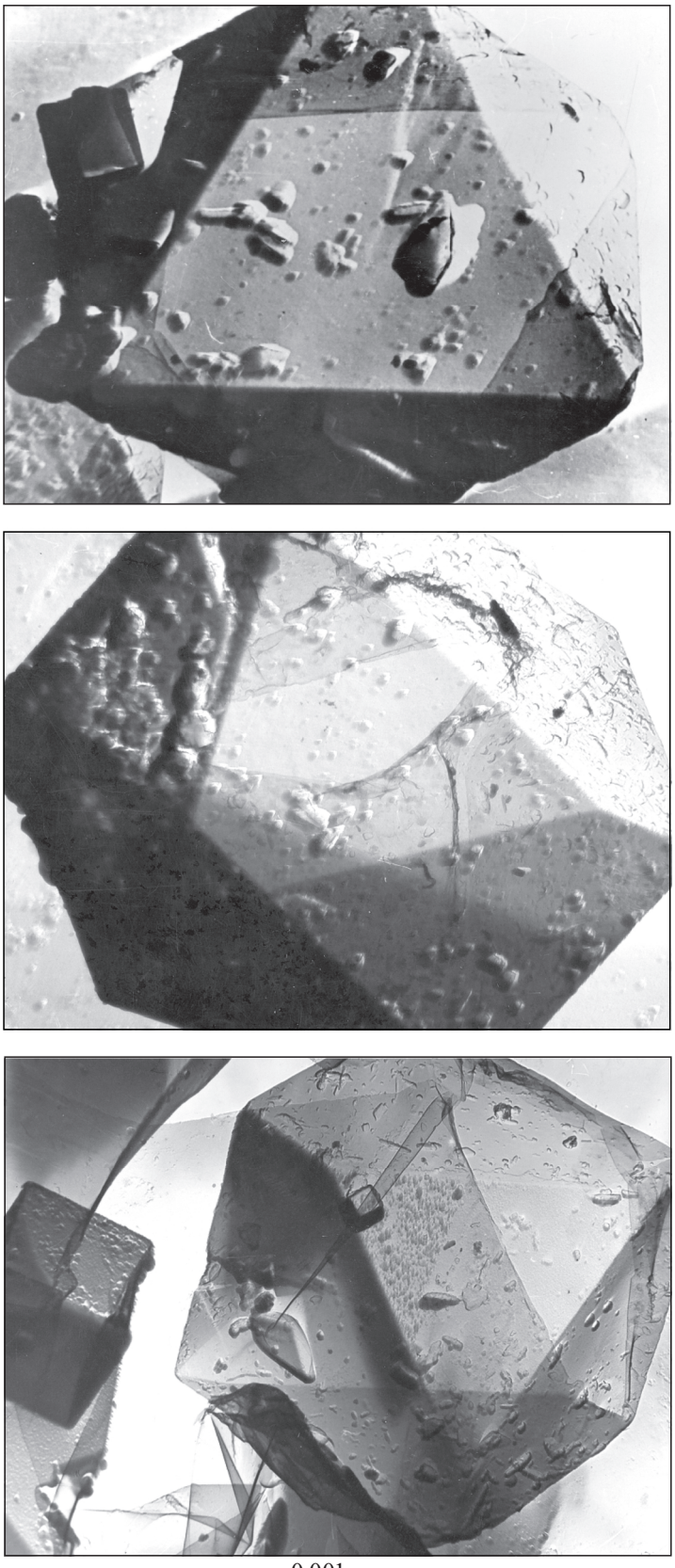


Рис 55. Габитус псевдогексагональных кристаллов домерзлотного ярозита.
Дукатское месторождение. Просвечивающий электронный микроскоп (реплика)

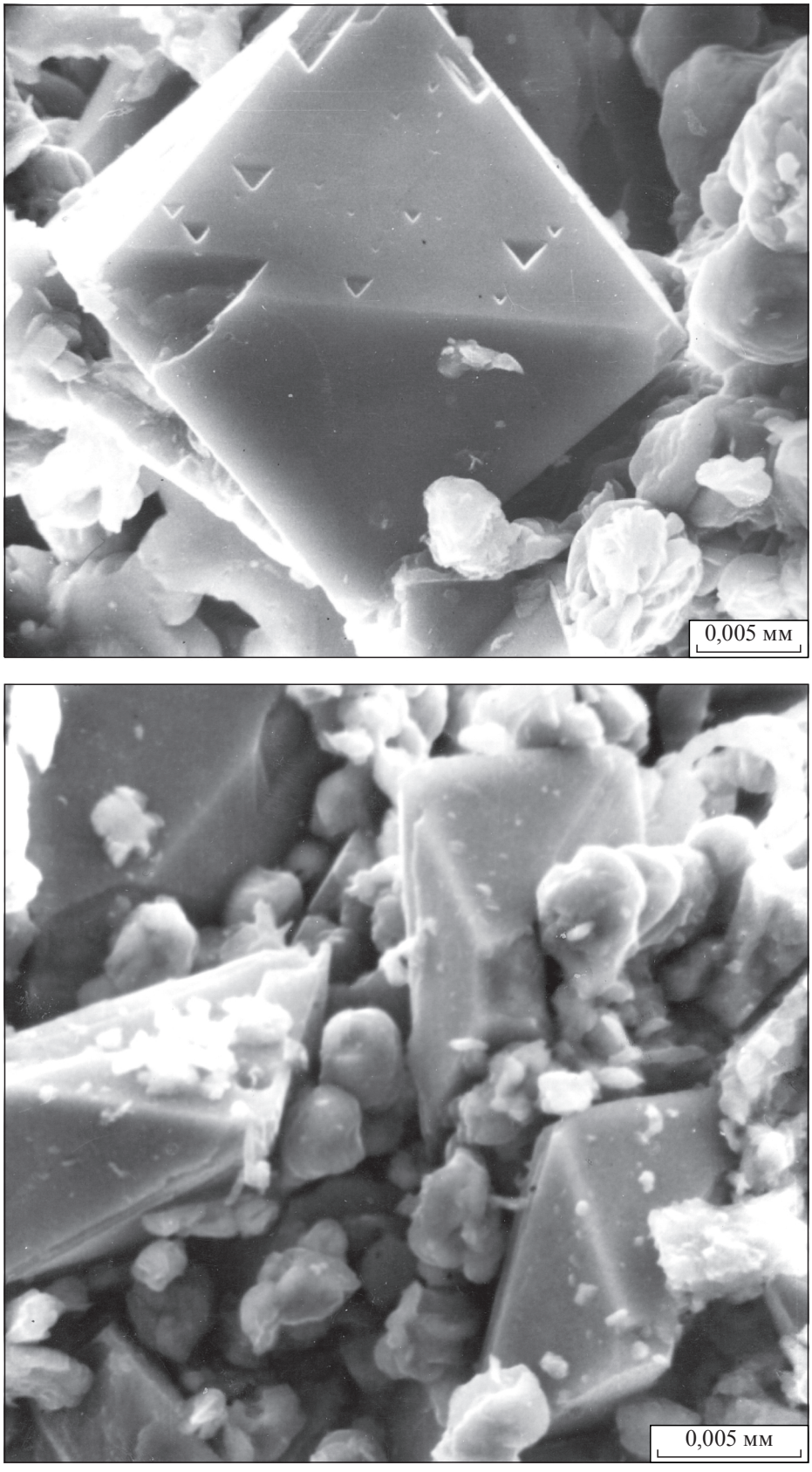


Фото 56. Псевдоромбическая форма кристаллов криогенного ярозита среди гётита.
Дукатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

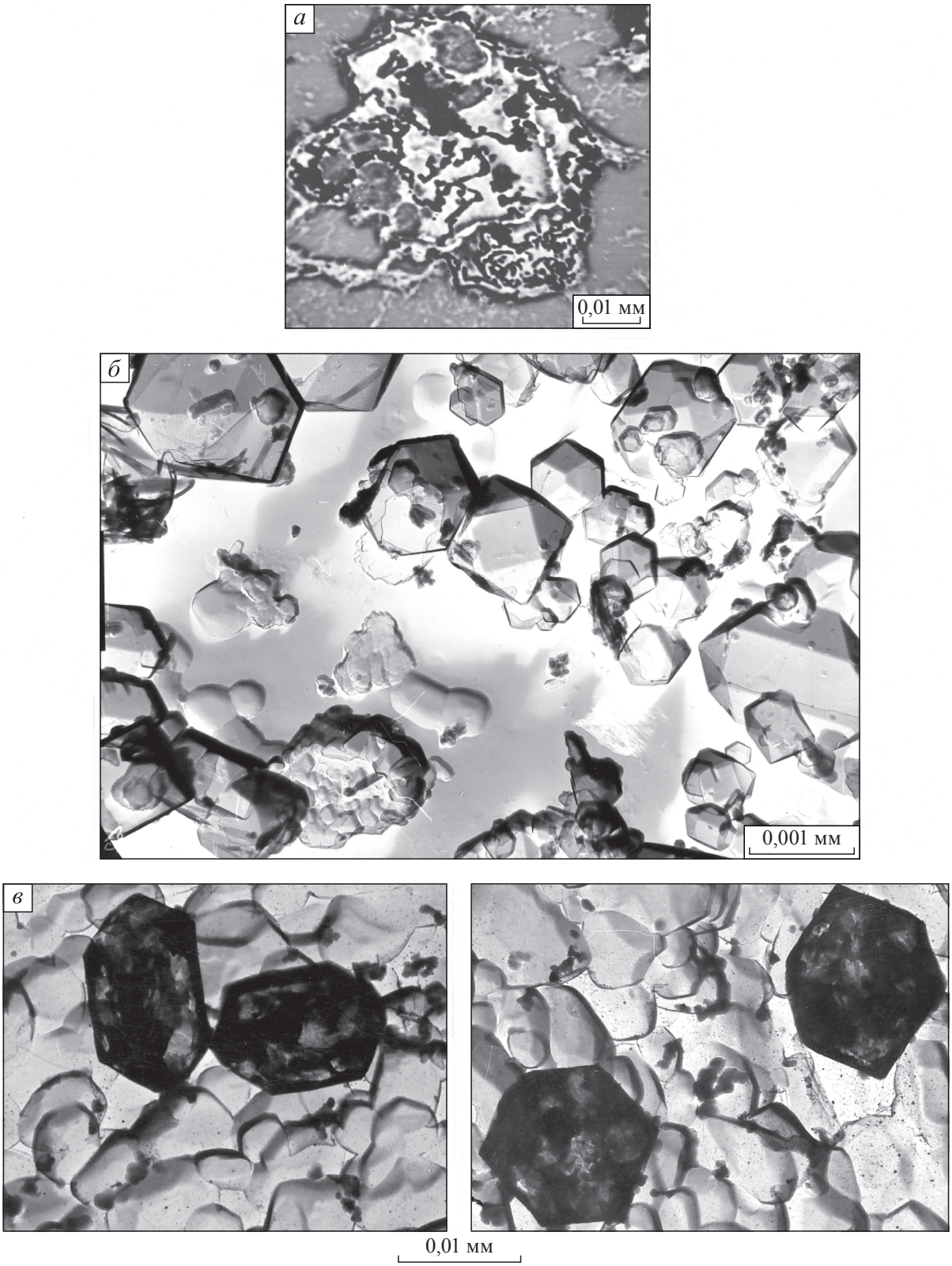


Фото 57. Биверит двух разновидностей: домерзлотный – с акантитом (черный) в кавернозном кварце (*а*) и отдельные частицы (*б*); криогенный – метакристаллы на поверхности англезита (*в*).

Дукатское месторождение. Поглощенные электроны (а); просвечивающий электронный микроскоп, суспензия (б) и реплика (в)

Фото 58. «Розы» криогенного осаризаваита среди англезита.
Дукатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

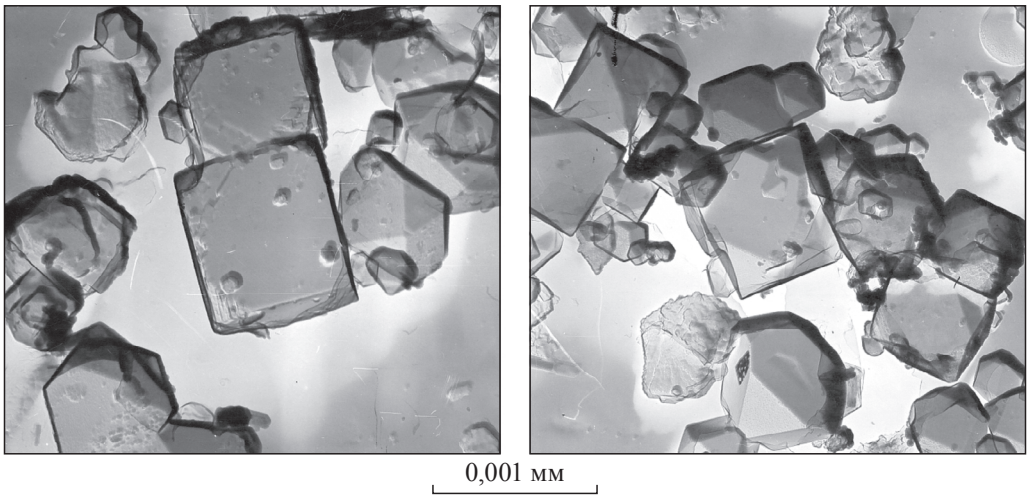


Фото 59. Псевдокубические кристаллы домерзлотного плюмбоярозита.
Дукатское месторождение. Просвечивающий электронный микроскоп

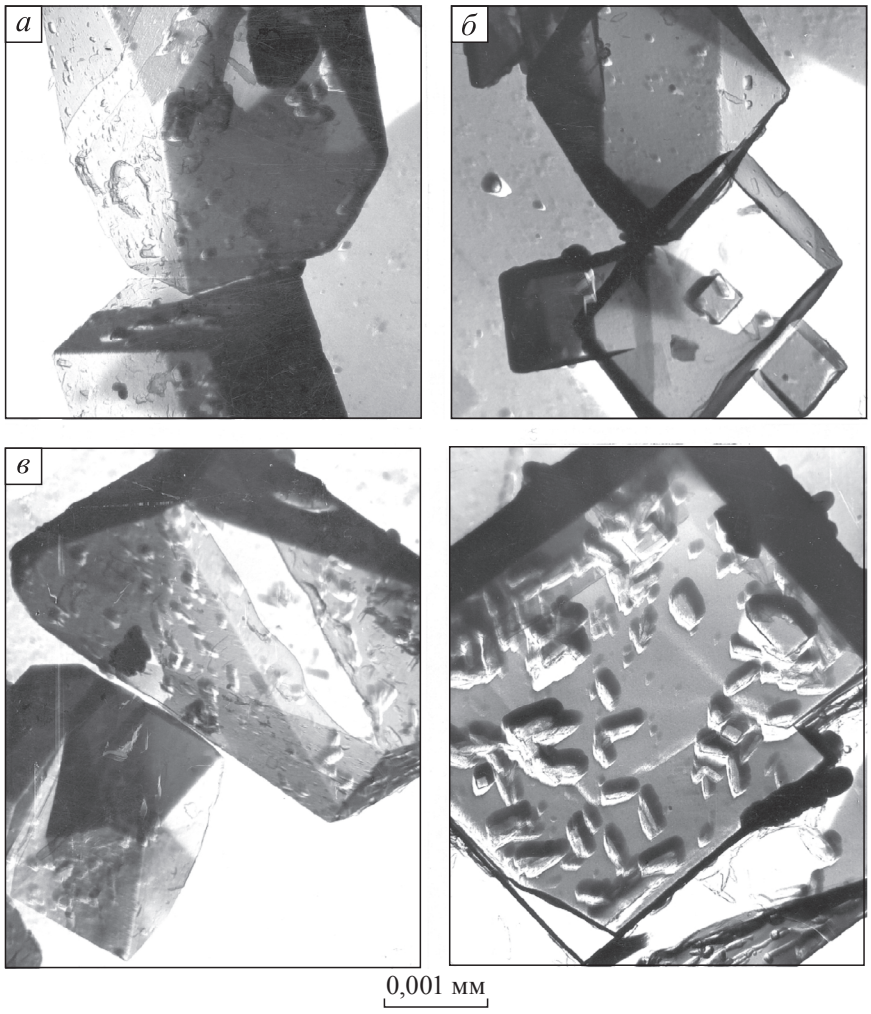


Фото 60. Характер поверхности кристаллов криогенного плюмбоярозита: кавернозный (*а*), гладкий (*б*) и с развивающимися оксидами железа по спайности (*в*).
Дукатское месторождение. Просвечивающий электронный микроскоп

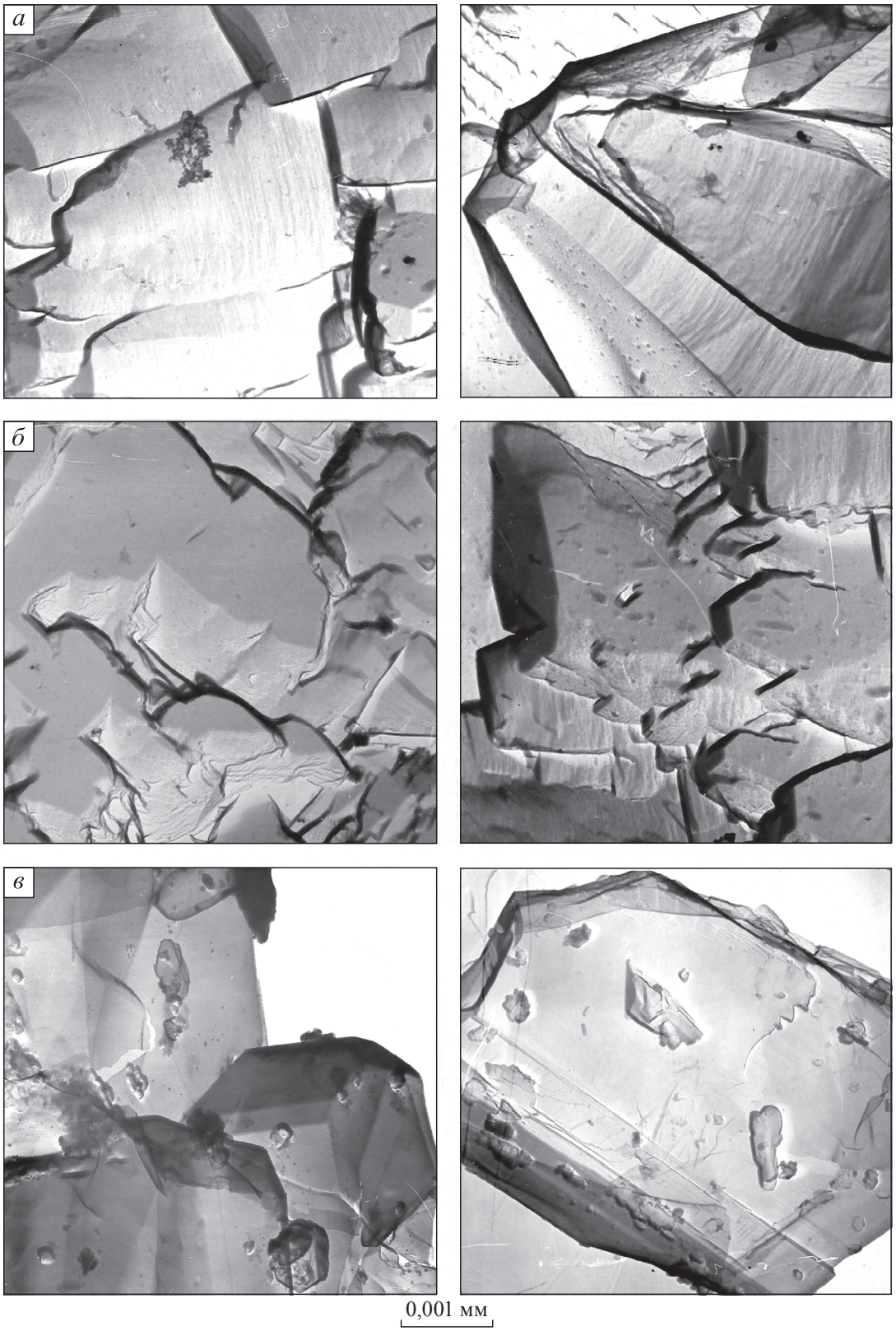


Фото 61. Форма выделений брошантита и антлерита. Брошантит: радиально-лучистый (*а*) и ступенчатый на гранях (*б*); антлерит короткопризматический (*в*).
Дукатское месторождение. Просвечивающий электронный микроскоп

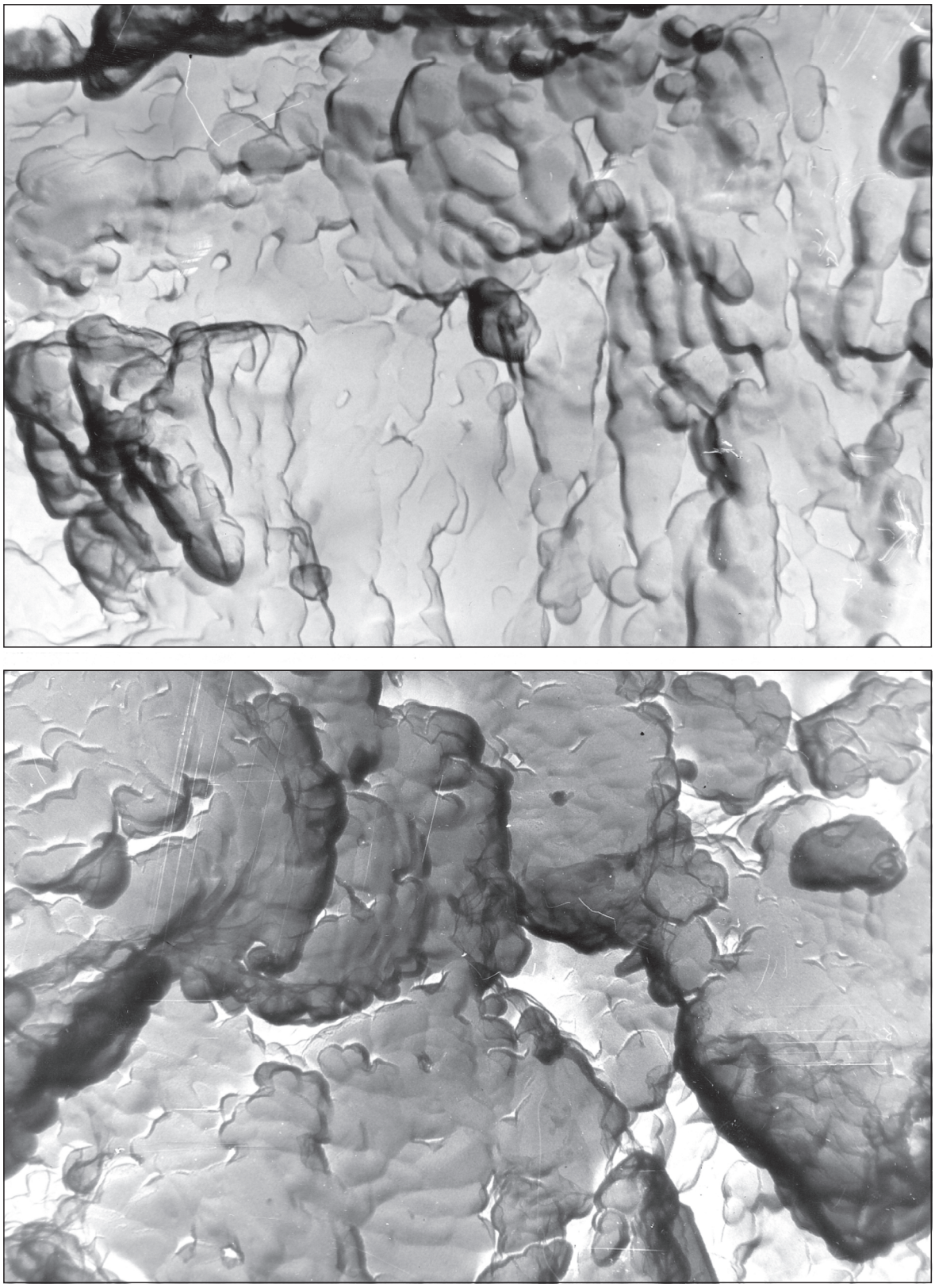


Фото 62. Колломорфные микроагрегаты ганнингита.
Дукатское месторождение. Просвечивающий электронный микроскоп

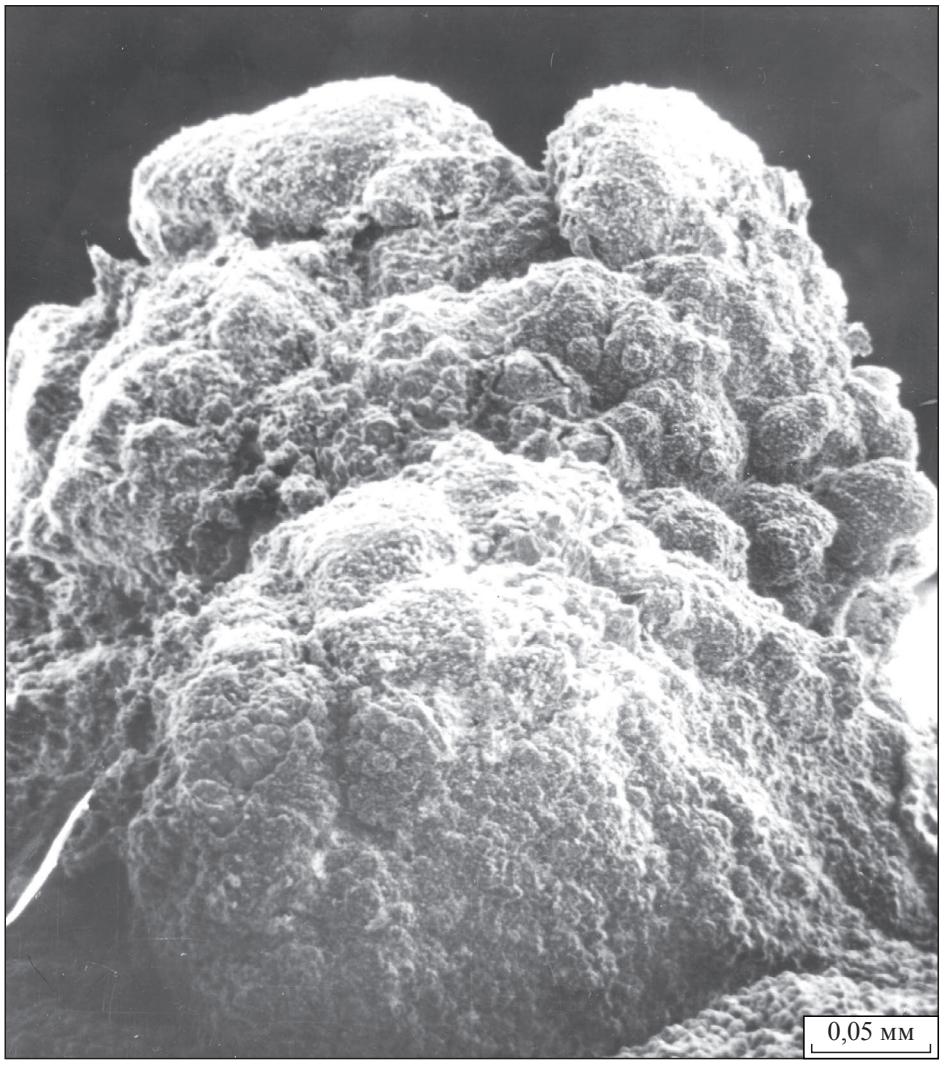


Фото 63. Мучнистый агрегат гексагидрита.
Асгатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

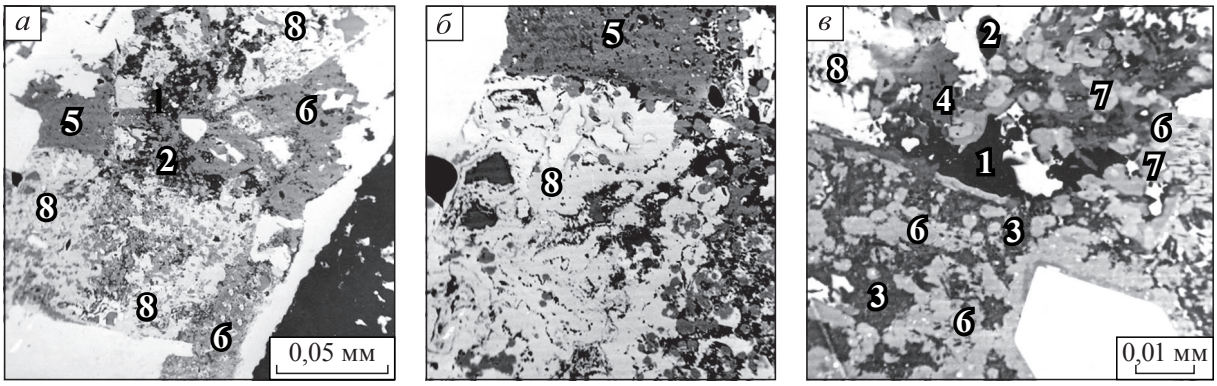


Фото 64. Срастание редких гипергенных минералов: Pb-габриэльсонит (1), шультенит (2), Pb-колфанит (3), бёдантит (4), филипсборнит (5), гидальгоит (6), гинсдалит (7), скородит (8).
Доронинское месторождение. Поглощенные электроны, общий вид (а) и фрагмент (б, в)

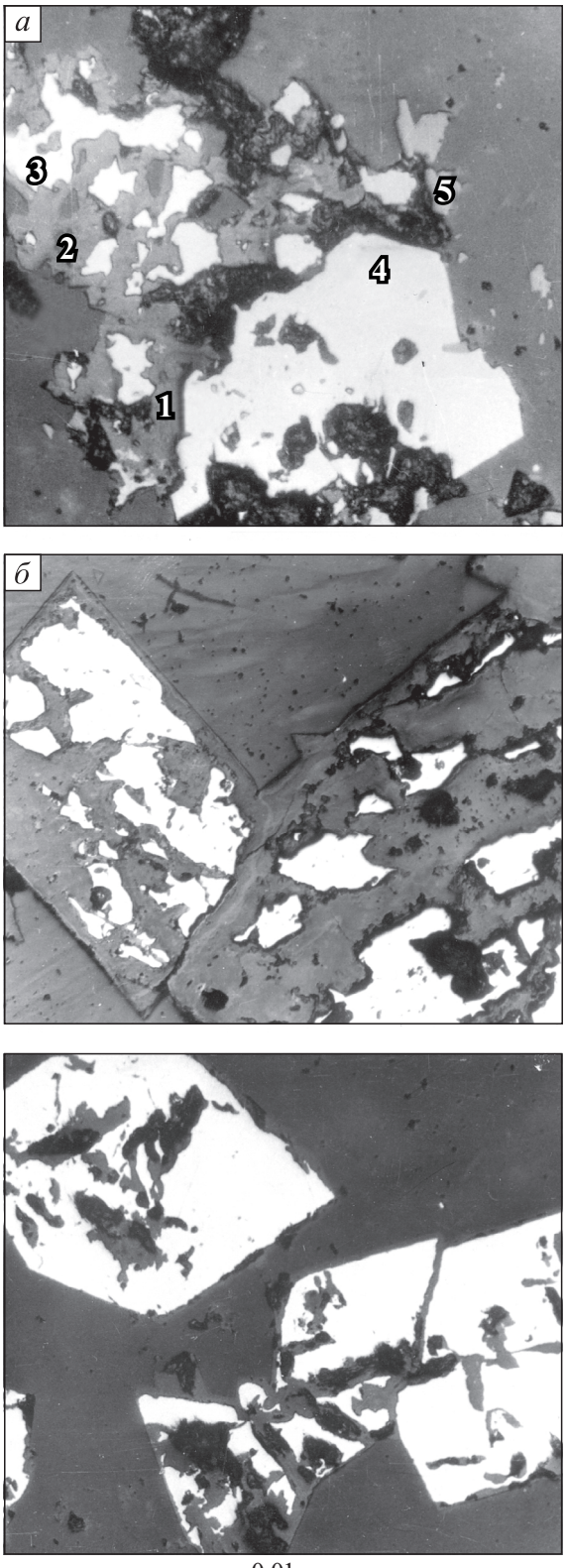


Фото 65. Шультенит (1) с реликтами англезита (2) и арсенопирита (3) на контакте с пиритом (4) и касситеритом (5) в кварце (*а*); развитие скородита по короткопризматическим и конвертообразным кристаллам арсенопирита (*б*).
Доронинское месторождение. Аншлифы

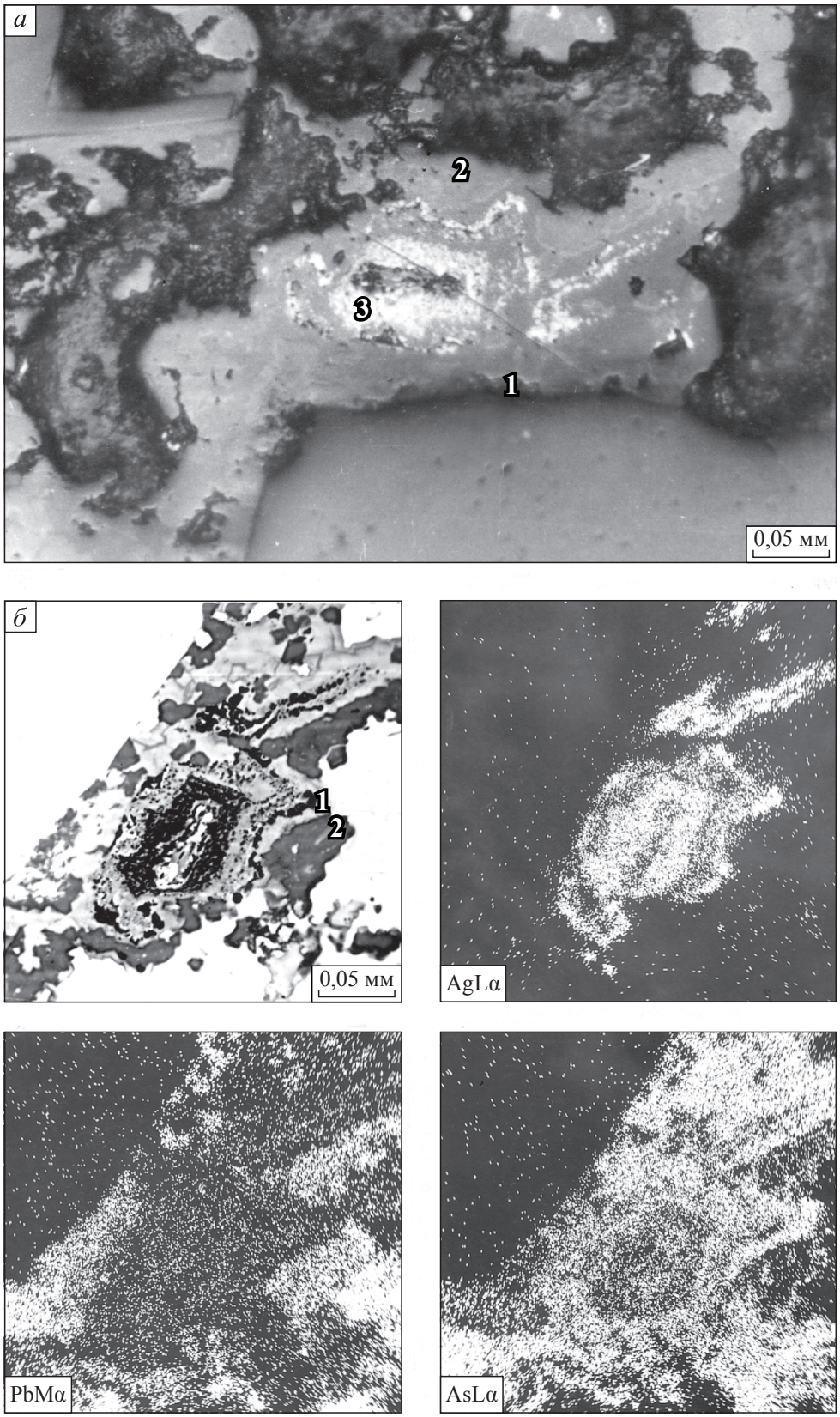


Фото 66. Срастание скородита (1) и филипсборнита (2) с акантитом (3).
Доронинское месторождение. Аншлифы (а); поглощенные электроны и рентгеновское излучение (б)

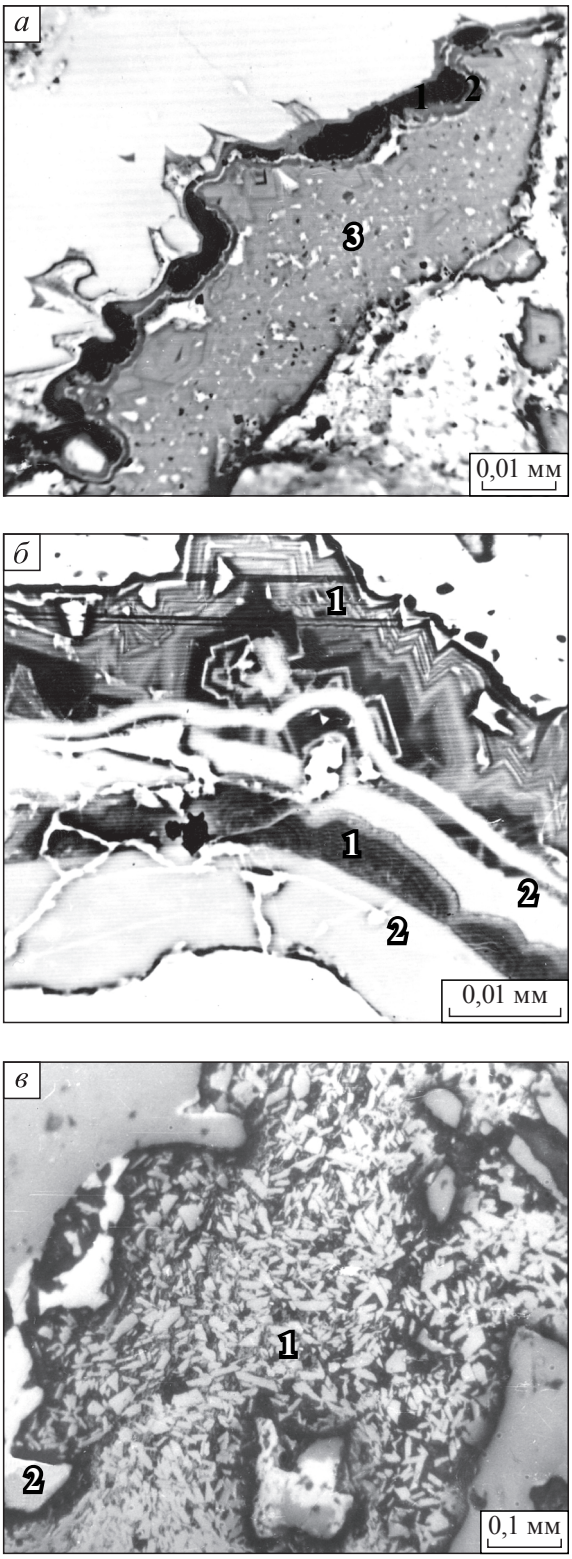


Фото 67. Бёдантит (1) с гётитом (2) в кварце: колломорфный на контакте с криогенным ярозитом (3) (*а*); зубчатообразный (*б*); удлиненные кристаллы бёдантита в пустотах выщелачивания (*в*).

Месторождения: Доронинское (а, б), Арылахское (в). Поглощенные электроны (а, б), аншлиф (в)

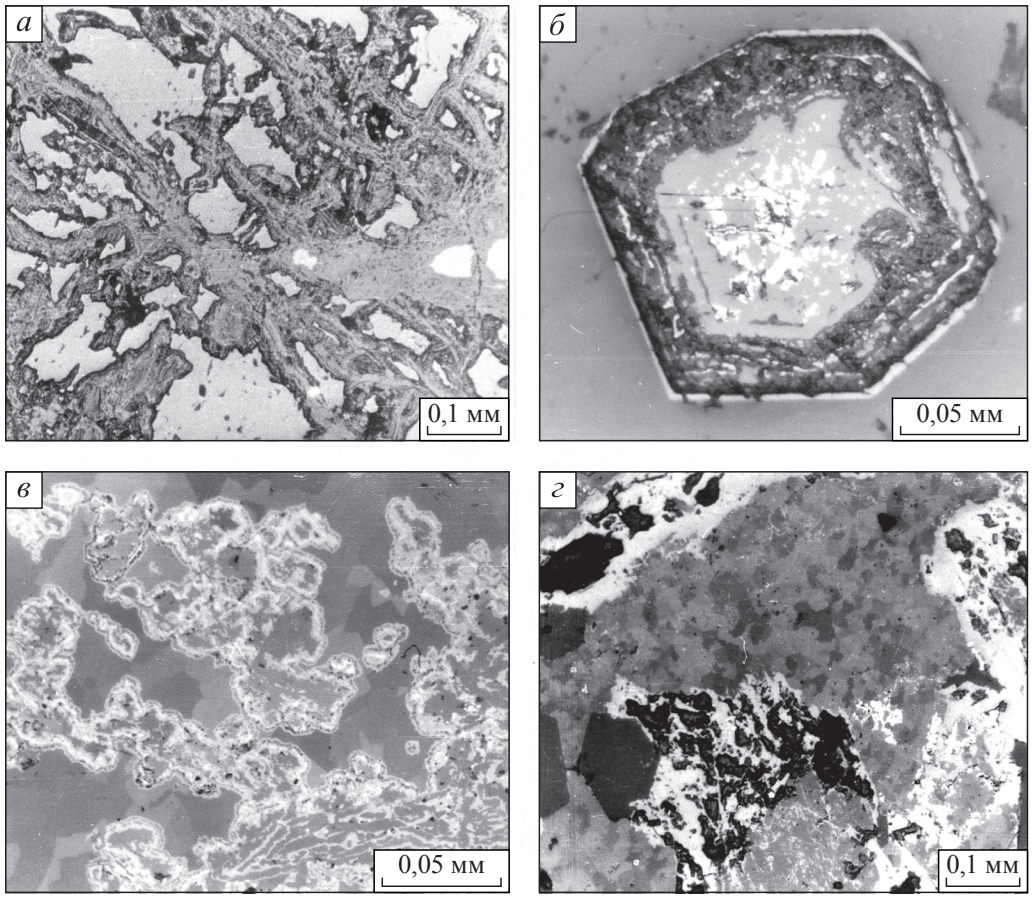


Фото 68. Форма выделений церуссита: прожилки по галениту (белый) и сфалериту (*а*); псевдоморфоза по галениту — края выщелочены, середина с акантитом (*б*); массивный с кружевными образованиями акантит-англезитового состава (*в*); массивный с акантитом или без него среди гётитового каркаса (*г*).
Месторождения: Тидидское (а, в), Арылахское (б), Гольцовое (г). Аншлифы

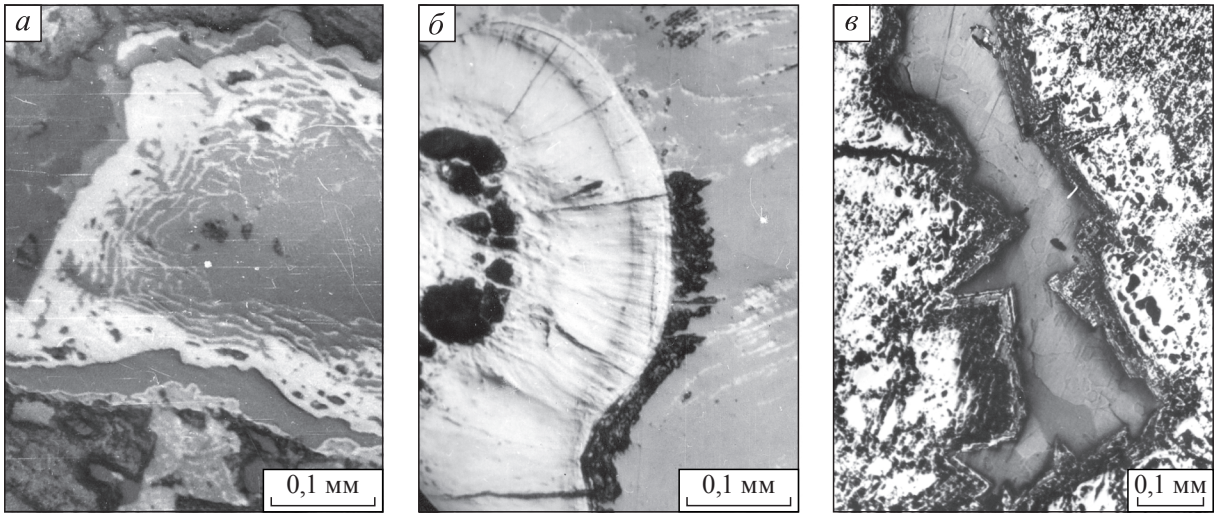


Фото 69. Кальцит (серый) в полостях выщелачивания манганосидерита с колломорфно-полосчатым гётитом (белый) (*а*, *б*) и без него (*в*).
Месторождения: Асгатское (а, б) и Гольцовое (в). Аншлифы

Фото 70. Лучистый малахит.
Асгатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

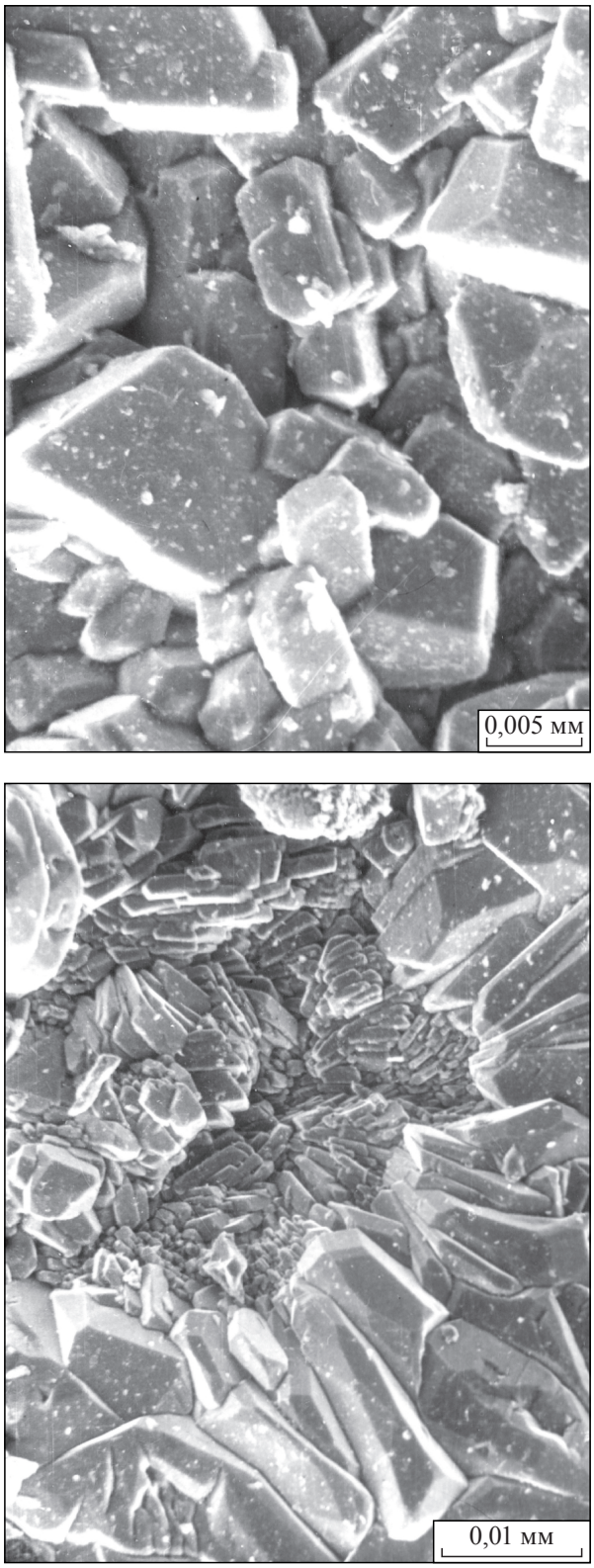


Фото 71. Друза толстотаблитчатых кристаллов азурита.
Асгатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

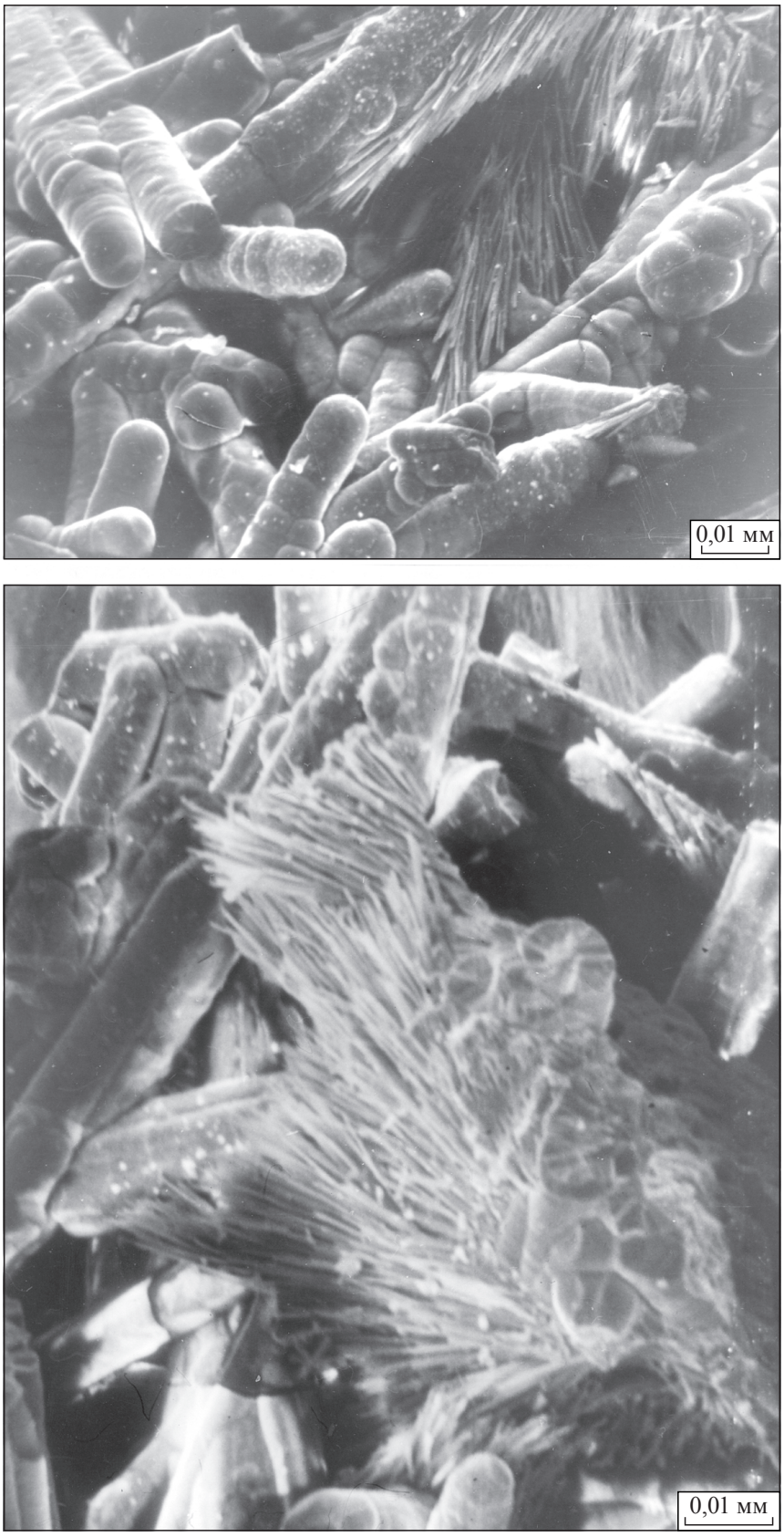


Фото 72. Тонковолокнистый каолинит среди сталактитов халцедона.
Асгатское месторождение. Растровый электронный микроскоп

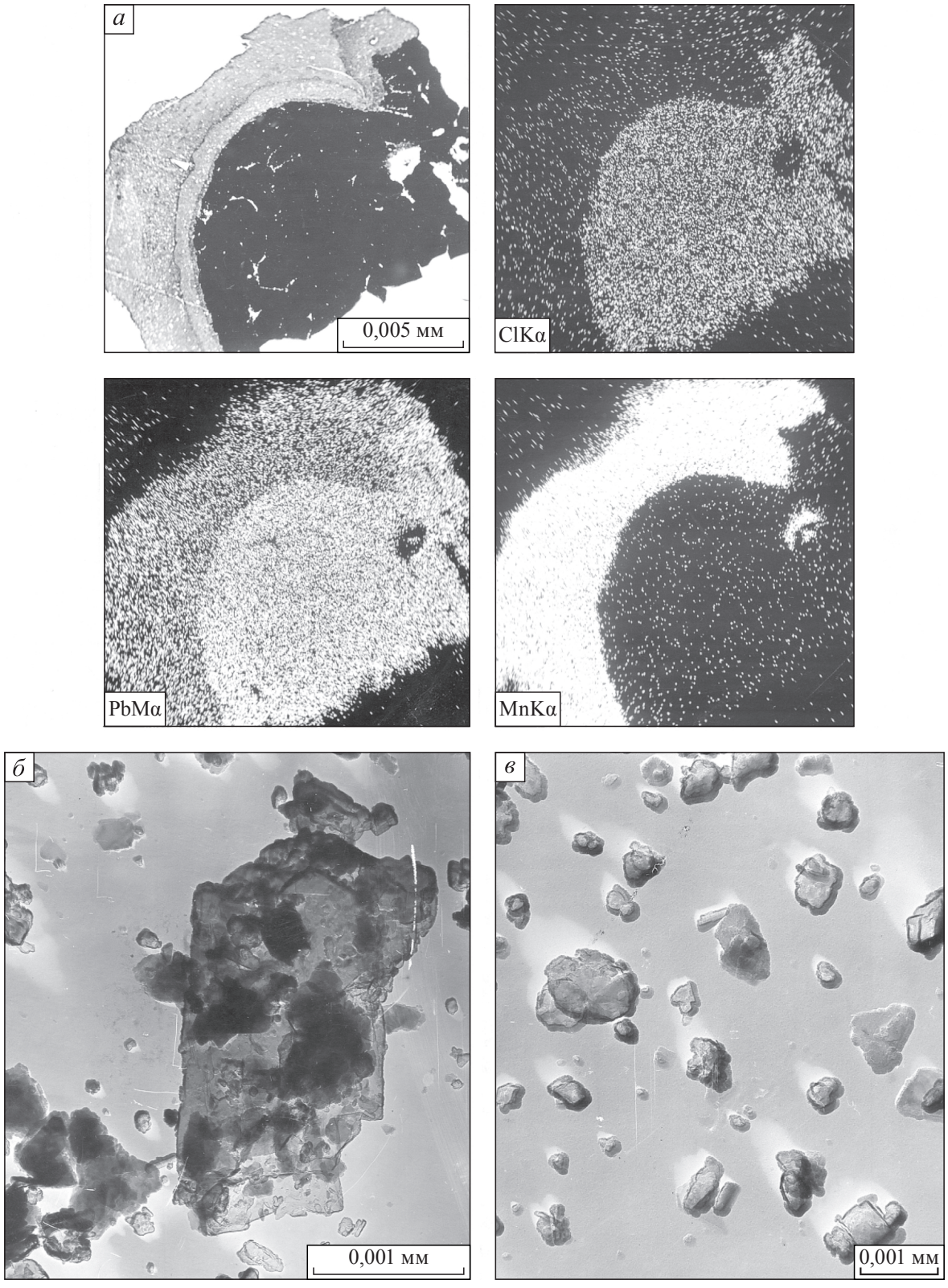


Фото 73. Форма выделений лауронита и атакамита: лауронит (черный) с каймой оксида марганца (*а*); призматические кристаллы и почковидные образования атакамита (*б*, *в*).

Месторождения: Арылахское (а), Дукатское (б, в). Поглощенные электроны и рентгеновское излучение (а); просвечивающий электронный микроскоп (б, в)

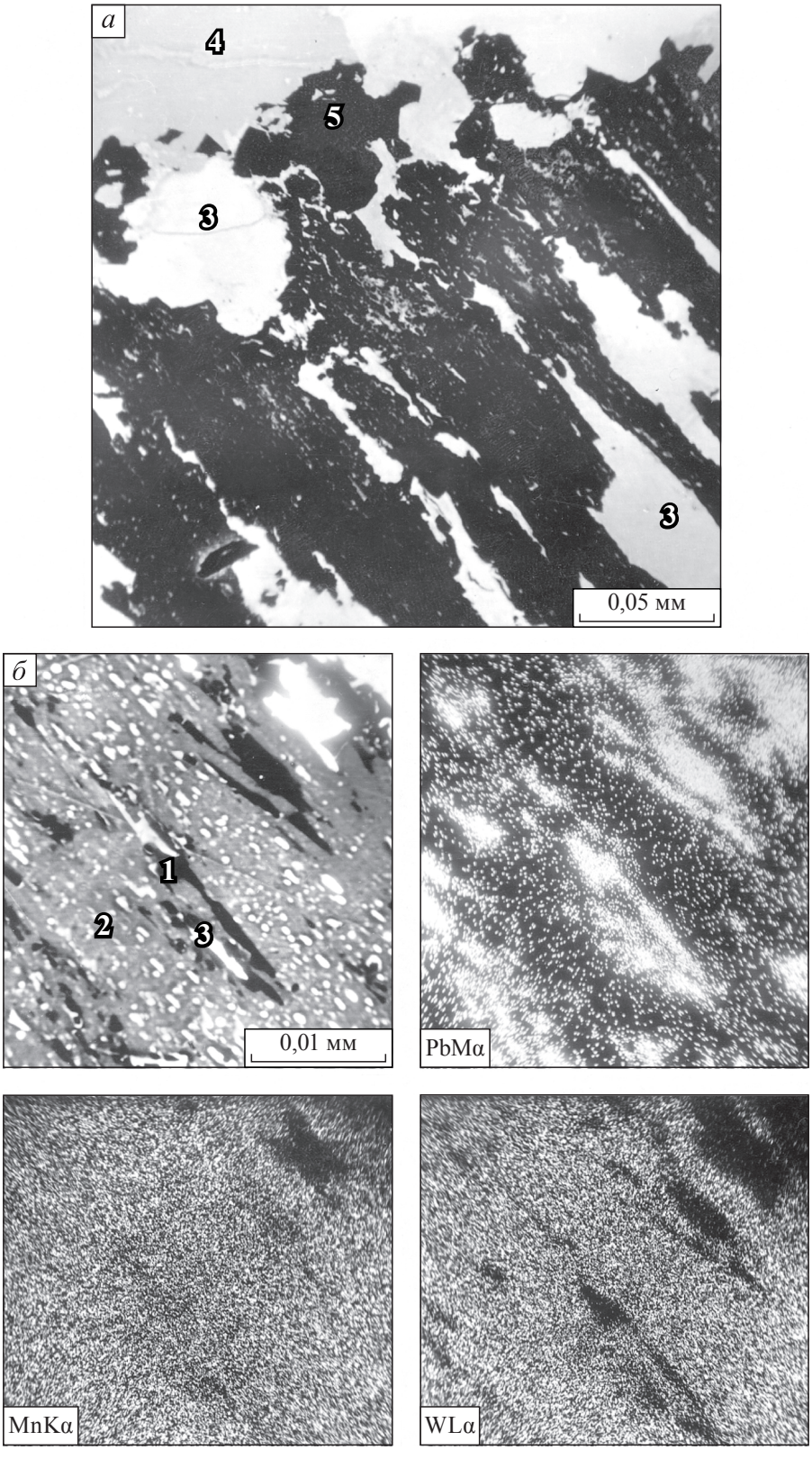


Фото 74. Развитие штольцита (1) по спайности гюбнерита (2) с вростками кварца (3). Малахит (4) и церуссит (5) на контакте с гюбнеритом.

Дукатское месторождение. Поглощенные электроны и рентгеновское излучение, общий вид (а), фрагмент (б)

УДК 549.905:553.412
ISBN 978-5-85657-038-9

Научное издание

Научный редактор первого издания: доктор геолого-минералогических наук Л.А. Николаева
Рецензент второго издания: доктор геолого-минералогических наук Р.Г. Кравцова

Двуреченская Светлана Степановна

ГИПЕРГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ СЕРЕБРЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Редакция: Р.В. Добровольская, В.С. Жаркова
Вёрстка: А.Н. Стукалина, А.Н. Щендригин
Фото на обложке: К.Н. Кочетова
Подписано в печать 01.04.2022.
Формат 210х290. Тираж 550 экз. Цена договорная

Отпечатано в ФГБУ «ЦНИГРИ»
117545, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 129, к. 1

© С.С. Двуреченская, 2022

© ФГБУ «Центральный научно-исследовательский
геологоразведочный институт цветных
и благородных металлов», 2022