

В. Н. ДУБИНИНА, И. А. КОРНИЛОВИЧ

**К МИНЕРАЛОГИИ ЦИНКОВЫХ ОКИСЛЕННЫХ РУД
ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ**

Химия, минералогия и последовательность образования окисленных цинковых руд в гипергенных условиях в общих чертах рассмотрены в ряде работ (Смирнов, 1955а; Эммонс, 1935; Boswell a. Blanchard, 1927). Наиболее полные обобщения можно найти в работах С. С. Смирнова (1934, 1955а, б). Детали процесса образования этих руд, а также случаи отклонения от общей закономерности окисления освещены в сравнительно небольшом числе статей, опубликованных в недавнее время (Болгов, Розыбакиева, 1956; Горжевская, 1951; Кормилицын, 1935; Розыбакиева, 1958; Сумин, 1941).

В связи с резко возросшим за последние годы интересом к редким и рассеянным элементам, авторы поставили целью проследить различные стадии образования окисленных цинковых руд Восточного Забайкалья и распределение ничтожных примесей некоторых элементов (индия, кадмия, галлия, германия, иттрия и др.) как в плотных окисленных рудах и лимонитах, так и в измененных до рыхлого состояния, так называемых охрах¹.

Изучение зоны окисления полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья проводилось по заданию ВСЕГЕИ в 1954—1958 гг. Окисленные руды исследованы в Шилкинско-заводской, Тайнинской, Нерчинско-заводской, Явленской, Кадаинской, Покровской, Акатуевской группах месторождений, всего более чем на 20 месторождениях.

Месторождения в большинстве приурочены к карбонатным породам, обычно к доломитам, реже к известнякам, довольно часто к зонам контакта карбонатных пород с некарбонатными; залегают они также среди сланцев и песчаников.

Наиболее отчетливо в полиметаллических месторождениях Восточного Забайкалья проявлены следующие последовательные гипогенные стадии рудообразования: пирит-арсенопиритовая, пирит-пирротиновая, сфалеритовая, галенитовая, кварц-арсенопиритовая, сульфоантимонитовая и антимонитовая. Стадии рудообразования редко наблюдаются в изолированном виде, чаще они наложены, и сульфидные руды характеризуются слож-

¹ Спектральный и химический анализы минералов зоны окисления, лимонитов и окисленных руд выполнены во ВСЕГЕИ в спектральной лаборатории аналитиками А. П. Григорчук, Л. И. Денисенко, Ш. Ю. Юсуповой и в Центральной химической лаборатории аналитиками А. С. Акельевой, К. А. Баклановой, Е. Н. Барановой, Е. Г. Ивановой, Л. И. Чуенко.

ным составом. Текстура руд массивная, прожилково-вкрапленная, прожилковая и вкрапленная. Жильные нерудные минералы представлены, главным образом, карбонатами — кальцитом, доломитом, алкеритом, олигопитом, а также кварцем.

Главным минералом, содержащим цинк, в сульфидных рудах является сфалерит. В большинстве месторождений более ранняя генерация сфалерита сильно железистая темноокрашенная и содержит включения продуктов распада твердого раствора — халькопирита, пирротина и станина, а более поздняя светлоокрашенная разность почти свободна от примесей.

Изменение сфалерита в условиях карбонатной среды и миграция цинка и связанных с ним редких элементов при образовании окисленных руд является основной темой статьи.

Специальными исследованиями распределения редких и рассеянных элементов в сульфидных полиметаллических рудах Восточного Забайкалья (Кузнецов, 1959; Кузнецов и др., 1959) выяснено, что каждая стадия минералообразования характеризуется определенным комплексом сопутствующих элементов-примесей.

Со сфалеритовой стадией связано присутствие индия, кадмия, олова, галлия (табл. 1). Второстепенное значение в сфалерите имеют примеси серебра, сурьмы и мышьяка.

Наиболее распространенными минералами цинка в зоне окисления являются карбонаты цинка, каламит, реже соконит. Очень редко наблюдаются виллемит, адамит, гидроцинкит, розазит, аурихальцит. С. С. Смирновым (1955б) отмечен в отвалах госларит, развитый по сфалериту. Карбонаты цинка наблюдаются в трех генерациях. Первой, наиболее ранней генерацией является монгеймит, вторая и третья генерации представлены смитсонитом.

При окислении сфалерита в карбонатных породах цинк не транспортируется на значительные расстояния от исходной руды, а тут же образуется карбонат цинка путем метасоматического замещения сфалерита, жильного карбоната или вмещающей карбонатной породы. В сфалерите развитие карбоната цинка начинается по границам зерен (рис. 1).

На образцах из Мальцевско-Килгинского, Благодатского, Воздьянско-Цагайского, Каразургинского месторождений прослежено постепенное замещение монгеймитом крупнокристаллического карбоната. Этот карбонат условно отнесен к доломиту на основании максимального показателя преломления ($N_D = 1,686$) и термограммы, соответствующей эталонной термограмме доломита; по составу он отличается от последнего наличием железа и марганца (0,72% FeO, 2,55% MnO).

Замещение доломита монгеймитом начинается, как правило, с периферии зерен в участках, контактирующих со сфалеритом. В связи с тем, что доломит нередко характеризуется правильной ромбоэдрической формой, в шлифах видно, что монгеймит вначале оконтуривает зерна доломита в виде сети параллелограммов (рис. 2), затем развивается по трещинкам спайности в доломите и постепенно замещает его нацело. Нередко этот процесс сопровождается выщелачиванием, и среди плотной зернистой массы монгеймита возникают кавернозные участки с правильным решетчатым строением. Ромбоэдрическая форма пустот типична для монгеймитовых руд, заместивших карбонатные породы.

Монгеймитовые руды имеют светлую окраску, чаще всего кремовую или светло-серую, а при выделении железа из состава монгеймита в виде гидроокислов, окраска становится бурой и коричнево-бурой. В случае полного замещения монгеймита гидроокислами железа образуется сливной плотный лимонит темно-бурого цвета, характеристика которого приводится ниже.

Таблица 1

Содержание элементов-примесей (в %) в сфалерите по результатам спектрального и химического анализов **

Минерал	Месторождение	Tn	Cd	Sn	Ga	Ag	Sb	Cu	As
Сфалерит	Воздвиженское	0,001—0,06	0,05—0,1	0,01—0,1	0,005—0,01 0,0053 *	0,001—0,01	0,05—0,5	0,008—0,5	0,01—0,1
»	Октябрьское	0,001—0,01 0,0125 *	0,08—0,2 0,15—0,3 ¹ *	0,01—0,5	0,001—0,01	0,001—0,005	0,1—0,5		
»	Центральное	0,005—0,03 0,0080— —0,0200 *	0,05—0,1	0,03—0,06	0,005	0,005	0,1—0,5		
»	Спасское	0,001—0,005	0,1—0,3	0,03—0,6	0,003—0,005	0,001—0,005	0,05—0,5	0,1—0,3	0,05—0,1
»	Ивановское	0,001—0,1	0,05—0,5	0,1	0,0005—0,001	0,005—0,008	0,2		
Сфалерит темно-бу- рый с включения- ми станина	Екатерино-Благо- датское	0,4—0,5		0,04	0,001				
Сфалерит тот же без включений	То же	0,01—0,03	0,1	0,03	0,005	0,001—0,003			
Сфалерит светло-бу- рый	»	0,004—0,01	0,5	0,01		0,006—0,009	0,01—0,1		
Сфалерит темно-бу- рый	Благодатское	0,03—0,1	0,1—1	0,03—0,1	0,001	0,001—0,01	~0,03	0,1—1	0,1
Сфалерит светло-бу- рый	»	0,01—0,1	0,3—1	0,01—0,1	0,003	0,001—0,01	0,01—0,03	0,1—1	0,1—0,3
Сфалерит крупно-зер- нистый черный с широтинном	Покровское	0,001—0,05 0,03 *	0,04 0,20 *		0,0001 *				
Сфалерит с пиритом и анкеритом	»	0,001—0,01	0,05 0,21 *		0,0001 *				
Сфалерит из основ- ной массы полиме- таллической руды	»	<0,001 0,01 0,0035 *	0,06 0,18 *		0,0001 *				
Сфалерит	Кадашское	0,001—0,1	0,3—1	0,01—0,1	0,003—0,006	0,001—0,01		0,1—1	
»	Акагуевское	~0,003	0,01—1 0,8 *	0,001— —0,003		<0,001		0,03—0,1	0,1—0,3

* Цифры со звездочкой — результаты химического анализа.

** Таблица составлена по материалам авторов с использованием данных К. Ф. Кузнецова 1957—1958 гг., П. А. Читасовой 1958 г., Д. Б. Плигиной 1957 г., О. П. Поляковой 1957 г., С. И. Талдыкина 1954 г., Н. Я. Монова 1953 г.

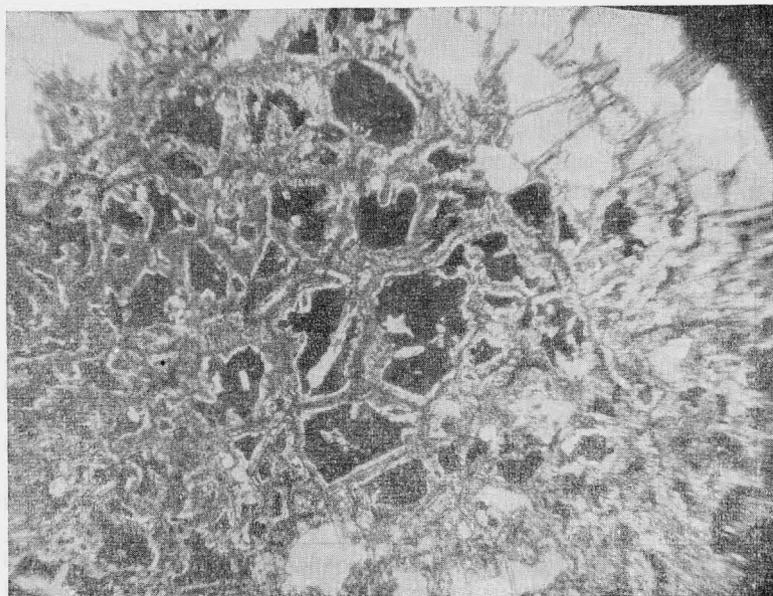


Рис. 1. Замещение сфалерита (черное) по границам зерен монгеймитом (темно-серое) и смитсонитом (белое). Шлиф 96в, без анализатора, $\times 40$. Спасское месторождение

Обычно среди монгеймита, наряду с кавернозными решетчатыми участками, встречаются реликты галенита, замещенные по периферии черным церусситом или серым и зеленовато-белым миметезитом; наблюдаются также псевдоморфозы лимонита по кристаллам арсенопирита и пирита. Наличие реликтов перечисленных сульфидов или псевдоморфоз замещения по ним с несомненностью свидетельствует о том, что в карбонатных породах или карбонатной жильной массе монгеймит возникал тут же, на месте полиметаллических руд.

Малоизмененные светлые монгеймитовые руды встречаются редко. Как правило, происходит выделение лимонита за счет разложения монгеймита, с одновременным переотложением здесь же карбоната цинка, чаще всего в виде оолитовидного зернистого смитсонита (вторая генерация карбоната цинка) (рис. 3). Последний слагает также прожилки, рассекающие монгеймит, или выстилает стенки каверн в монгеймите. Оолитовидный смитсонит по сравнению с монгеймитом имеет более крупнозернистое строение (до 0,7 мм). Его зерна характеризуются чередованием концентрических зон светлого прозрачного смитсонита с зонами темно-коричневого, почти вишнево-красного в шлифах в проходящем свете, лимонита (рис. 4). Очень характерно, что в прожилках отдельные индивиды оолитовидного смитсонита не имеют законченной формы, образуя неполно развитые зональные зерна.

Разложение концентрически-зонального смитсонита сопровождается выносом цинка и образованием лимонита скорлуповатого сложения. Последний часто сохраняется среди плотного лимонита, являясь индикатором его генезиса.

К третьей, последней генерации карбоната цинка относятся безжелезистые белые или совершенно бесцветные, а нередко и прозрачные разновидности смитсонита, образующиеся в результате переотложения двух пер-

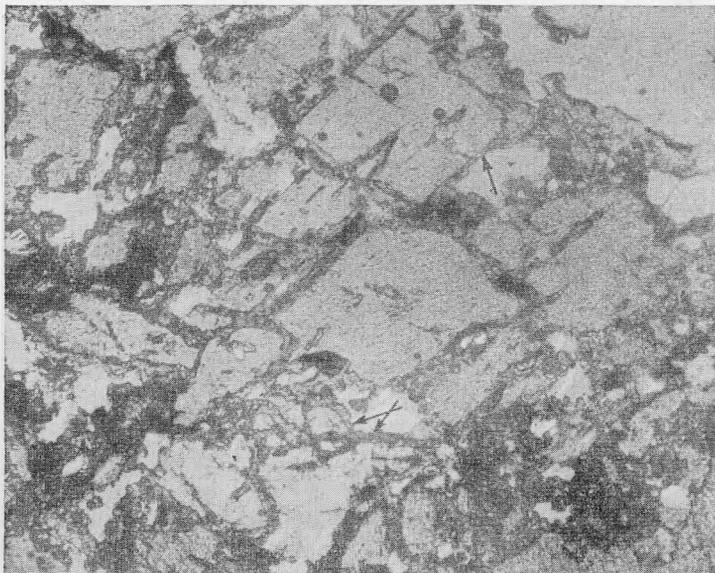


Рис. 2. Развитие монгеймита (указано стрелками) по границам зерен и по спайности в доломите. Шлиф 88, без анализатора, $\times 30$. Мальцевско-Килгинское месторождение

вых генераций карбоната цинка. Смитсонит этой генерации нарастает на концентрически-зональный смитсонит, выстилает стенки каверн в монгеймите и лимоните. Для него очень характерны столбчатые кристаллы обычно почти цилиндрической формы и, очень редко, в виде тригональных призм, увенчанных головкой ромбоэдра. В Тайнинском месторождении перестроженный смитсонит характеризуется изометрической формой кристаллов.

Типичные бесцветные руды колломорфной текстуры (тип «в» по Смирнову, 19556) в настоящее время не встречаются даже в старых отвалах. По-видимому, они все выбраны. Наблюдались лишь тонкие белые корочки типа колломорфных образований, которые при изучении под микроскопом оказались сложными плотно сросшимися мелкими бесцветными кристалликами смитсонита.

Результаты спектрального анализа различных генераций карбоната цинка (табл. 2) показывают, что в содержании редких элементов существенных различий между монгеймитом и концентрически-зональным смитсонитом не обнаружено.

Независимо от характера месторождений они содержат кадмий от 0,1 до 1%, чаще всего в количествах около 0,3%. Наиболее обогащен кадмием (до 1%) монгеймит Тайнинского месторождения; в нем же иногда отмечается германий. Перестроженный смитсонит по составу существенно отличается от монгеймита и концентрически-зонального смитсонита. В нем обнаружен кадмий в количестве 0,1%. Неизменно присутствует в карбонате цинка свинец, иногда серебро, которые связаны с церусситом, образующим тесные сростания с монгеймитом. В качестве непостоянной примеси обнаружены сурьма и мышьяк. Характерно присутствие незначительных количеств кальция и магния, которые захватываются карбонатом цинка из вмещающих пород. Следующей стадией изменения окисленных

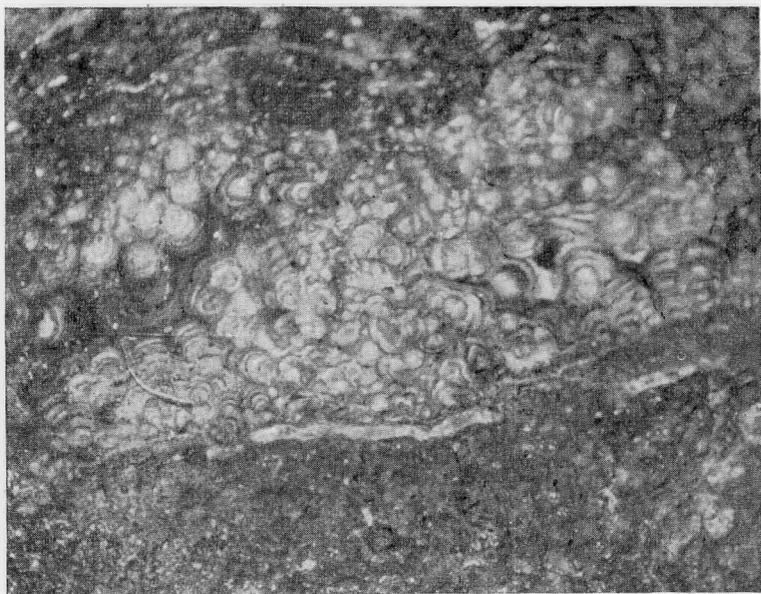


Рис. 3. Оолитовидный концентрически-зональный смитсонит (II генерации карбоната цинка). Обр. 77, шлифовка, $\times 20$, Мальцевско-Килгипское месторождение

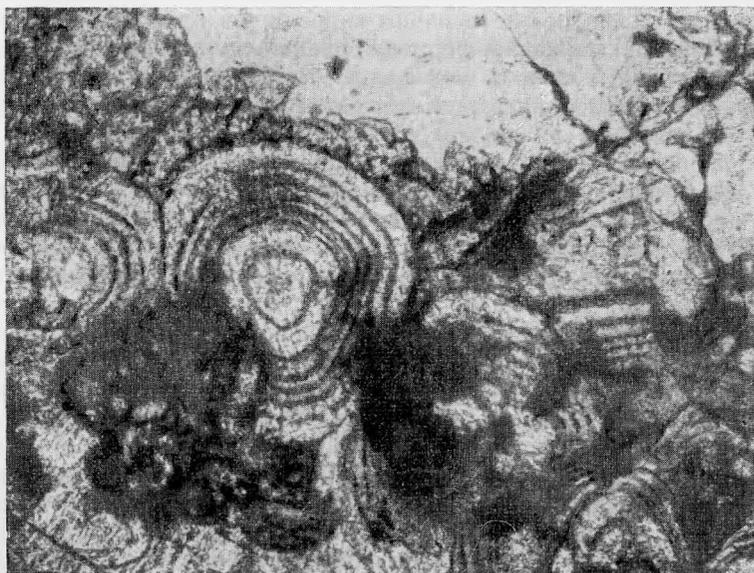


Рис. 4. Чередование зон светлого прозрачного смитсонита с зонами желто-красного лимонита в смитсоните II генерации. Шлиф 76, $\times 160$, без анализатора. Воздвиженское месторождение

Содержание элементов-примесей (в %) в минералах зоны окисления

Минерал	Месторождение	In	Cd	Sn	Ga
Монгеймит	Акатуевское	—	0,3—1	—	—
Монгеймит	Тайнинское	—	1—3 0,34—0,36 *	—	—
Монгеймит лимонитизированный	»	—	1—3 0,24—0,25 *	—	—
Смитсонит (II генерация карбоната цинка)	Мальцевско-Килгинское	не опр.	0,1—0,3 0,15—0,14 *	~0,001	—
Смитсонит (II генерация)	Акатуевское	—	0,3—1	—	—
Смитсонит (III генерация)	»	—	0,3—1	—	—
Смитсонит (III генерация)	Кадашское	—	—	~0,001?	—
То же	»	—	0,1—0,3	—	—
Каламин черный	Тайнинское	—	~0,01	—	—
Каламинс включениями лимонита	»	—	—	—	—
Каламин белый	»	—	—	—	—
Каламин белый	Среднее Ново-Зерептуйское	—	—	—	—
Адамин	Центральное	—	—	—	—
Сокоцит бурый	Воздвиженское	—	—	—	0,003— —0,01
Сокоцит белый	Мальцевско-Килгинское	—	—	?	0,01—0,1

* Результаты химического анализа.

Таблица 2

ия по результатам спектрального и химического анализов

Ge	Ag	Sb	Cu	As	Y
—	—	—	0,001—0,003	—	—
~0,003	—	1—3	0,001—0,003	0,3—1	—
~0,003	сл.	0,1—0,3	0,001—0,003	1—3	—
—	0,001—0,003	0,3—1	0,003—0,01	3—10	—
—	сл?	—	0,003—0,01	~0,1	—
—	—	—	0,001—0,003	—	—
—	0,001—0,003	0,1—0,3	0,003—0,01	0,3—1	—
—	<0,001	—	~0,001	~0,1	—
~0,003	сл.	~0,03	~0,001	≤0,1?	—
~0,001	сл.	0,01—0,03	~0,001	~0,03?	—
~0,003	сл.	—	≤0,001	~0,1	—
—	<0,001	—	<0,001	—	—
—	<0,001	0,01—0,03	0,001—0,003	>10	—
—	~0,001	—	0,01—0,1	?	0,001— —0,01
—	—	—	0,01—0,1	—	—

К минералоги цинковые окисленные руд Вост. Забайкалья

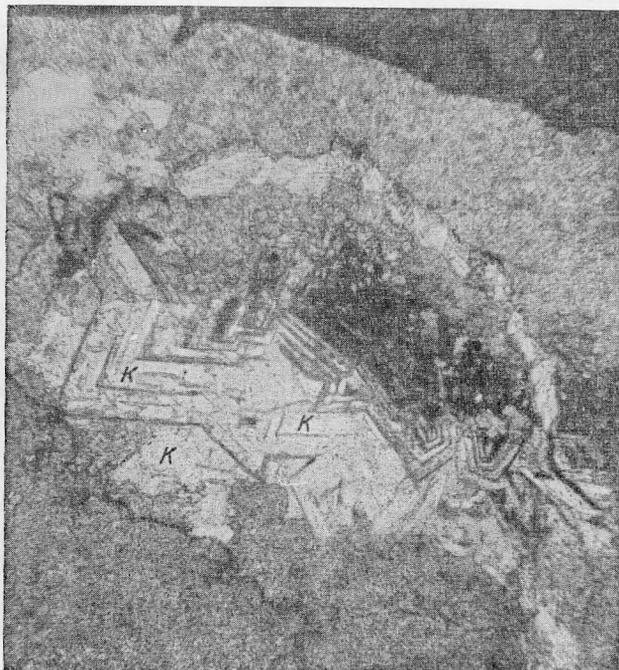


Рис. 5. Сокоцит (серое), развитый по белому смитсониту. Здесь же развит каламин (K) в виде псевдоморфоз по ромбоэдрам смитсонита. Наблюдается чешуйчатое строение сокоцита. Шлиф 1090, без анализатора, $\times 120$, Мальцевско-Килгинское месторождение

цинковых руд является замещение карбоната цинка водным силикатом — каламином. Наблюдалась псевдоморфозы каламина по ромбоэдрам смитсонита (рис. 5), а также замещение радиально-лучистым каламином зернистого смитсонита. Чаще всего каламин в виде лучистых агрегатов встречается среди скоплений светло-желтого рыхлого лимонита, возникшего на месте монгеймита. Скопления кристаллов каламина бывают приурочены также к черным марганцевым землистым и плотным, часто скварцованным образованиям (Акатуевское, Воздвиженское месторождения). Встречается он и в плотном лимонитизированном монгеймите.

Форма кристаллов каламина пластинчатая. Чаще всего они совершенно прозрачны и бесцветны, реже окрашены в золотисто-желтый цвет, что связано с присутствием на гранях кристаллов пленок гидроокислов железа. Отмечена также черная окраска каламина, о причине которой будет сказано ниже. Встречены натечные, иногда буторчатые образования каламина и шаровидные скопления радиально-лучистой структуры. В единичных случаях наблюдались мелкие кристаллы каламина второй генерации, нарастающие на крупные его кристаллы. Отмечалось обрастание каламина тонкими корочками параллельно-волокнистого смитсонита. Наблюдалась также псевдоморфозы зернистого белого, реже прозрачного смитсонита по каламину. В Тайнинском месторождении встречены кристаллы каламина с включениями лимонита.

Каламин обычно ассоциируется с лимонитом, сокоцитом, марганцевыми образованиями, реже — с миметезитом, кварцем, баритом, халцедоном

Как правило, каламин, выполняя пустотки, представляет собой один из наиболее поздних по времени образования минералов цинка в зоне окисления. Реже каламин метасоматически замещает карбонаты, преимущественно монгеймит или смитсонит и, как исключение, первичный доломит. В результате последовательных стадий кристаллизации (монгеймит, смитсонит, каламин) и перемещения цинка происходит потеря многих элементов-примесей. Этим объясняется отсутствие в каламине некоторых редких элементов, в частности, почти постоянное отсутствие кадмия, в отличие от монгеймита и концентрически-зонального смитсонита (табл. 2). Результаты спектрального анализа черного каламина указывают на специфическое обогащение его кальцием и магнием, по сравнению с белым каламином, на присутствие в нем алюминия, железа, марганца, титана, германия и бария. В шлифах обнаружено, что черный каламин содержит включения тонкораспыленного черного вещества, которое местами образует зоны, повторяющие контуры кристаллов каламина. Благодаря этим включениям макроскопически каламин имеет темно-серый и даже черный цвет. Позднее было выяснено, что черный каламин Тайнинского месторождения развивается в виде крупношестоватых лучистых сростков в тонкозернистом первичном темно-сером доломите, значительно обогащенном углистым веществом. Изучение шлифов позволило с несомненностью установить непосредственное развитие каламина по мелкозернистому доломиту. Последний содержит вкрапленность сульфидов и в нем присутствуют цинк (0,3—1%), кадмий, свинец, серебро и другие элементы. Таким образом, каламин при замещении в некоторой степени заимствовал углистое вещество и элементарный состав доломита.

Значительно реже встречается безводный силикат цинка — виллемит, наблюдавшийся в Кадаинском месторождении. Обычно виллемит ассоциирует с кварцем. Кристаллы и зерна виллемита имеют незначительные размеры (0,3—0,09 мм), форма их часто изометрическая, они бесцветны и прозрачны.

В более поздние стадии окисления наблюдается замещение каламина соконитом. Соконит — алюмосиликат цинка типа монтмориллонита. В изученных месторождениях он встречается повсеместно, хотя иногда и в незначительных количествах. Результаты его изучения изложены в отдельной статье (Дубинина и Корнилович, 1959). Подобно каламину он также почти полностью утрачивает ряд редких элементов, в частности кадмий, свойственных сфалериту и цинксодержащим минералам зоны окисления, возникшим метасоматическим путем. Однако соконит нередко обогащается галлием и иттрием. Спорадически в зоне окисления изученных месторождений, кроме описанных выше, встречаются и другие минералы цинка — адамин, гидроцинкит и розазит.

Адамин отмечен С. С. Смирновым (1955б) в довольно большом количестве в пустотах сильно выщелоченных и лимонитизированных монгеймитовых руд Почекуевского месторождения и очень редко — в месторождении Колокольной горы. Мы наблюдаем адамин в Акатуевском и Центральном месторождениях. Он образует метельчатые и сноповидные сростки бесцветных прозрачных кристаллов, в пустотах выщелачивания в сильно лимонитизированной монгеймитово-скородитовой руде, в ассоциации с кристаллами смитсонита.

Иногда адамин образует кристаллы и сростки непосредственно на поверхности оолитовидного светло-желтого лимонита.

Показатели преломления адамина из Акатуевского месторождения: $n_p = 1,714$; $n_m \approx 1,734$; $n_g \approx 1,750$, удлинение положительное; из Центрального месторождения: $n_p \approx 1,710$; $n_g \approx 1,756$; угол оптических осей положительный, близкий к 90° .

Гидроцинкит в виде незначительных налетов на смитсоните был встречен С. С. Смирновым (1955б) в Тайнинском месторождении. Он также наблюдал гроздевидные и натечные формы гидроцинкита с жилковатым строением в образцах из коллекции Ленинградского горного музея с «Зерентуйского рудника». Авторы наблюдали в Тайнинском месторождении порошковатые образования гидроцинкита на кристаллах каламина и очень мелкие сферолиты гидроцинкита на поверхности лимонитизированного монгеймита. Сферолиты характеризуются правильной округлой формой, имеют снежно-белый цвет, блеск на поверхности тусклый, а в сечении шелковистый или перламутровый. Оптические свойства минерала ближе всего соответствуют гидроцинкиту, но не вполне точно совпадают с литературными данными: $n_p \approx 1,624$, $n_g \approx 1,734$, удлинение положительное; знак и осьность определить не удалось. Для гидроцинкита из Нарларла $n_p = 1,635$, $n_g = 1,745$, а гидроцинкит двух других месторождений имеет более высокие показатели преломления (Дэна и др., 1951—1954).

Гидроцинкит растворяется в соляной кислоте; дает положительную микрохимическую реакцию на цинк.

Розазит в месторождениях Восточного Забайкалья отмечается впервые. Он встречается лишь в одном месте в Акатуевском месторождении, где в пустотах монгеймитовой руды нарастает на бледноокрашенные зеленоватые призматические кристаллы смитсонита. Розазит здесь наблюдался в виде натечных мелких, в диаметре не более 0,15 мм, оолитоподобных образований, имеющих скорлуповатое сложение, а также в виде радиально-лучистых сростков игольчатых кристаллов. Цвет минерала голубовато-зеленый или голубой, иногда почти белый. В иммерсионных препаратах розазит также окрашен в голубой цвет. Почти одноосный отрицательный, сильная дисперсия $\rho < \nu$. $n_g \approx n_m \approx 1,674$. В HCl растворяется, дает отчетливую микрохимическую реакцию на медь и цинк. По морфологии агрегатов, окраске и оптическим константам акатуевский розазит сходен с розазитом из Кзыл-Эспе (Сумин, 1941) и из Золотушинского месторождения Рудного Алтая (Болгов, Розыбакиева, 1956).

В верхних горизонтах зоны окисления гипергенные минералы цинка распространены значительно меньше, чем лимониты, как плотные, слипшие, так и рыхлые, образовавшиеся на месте гипергенных минералов, а также и на месте самих сульфидных руд. Ниже приводится характеристика некоторых лимонитов, возникших в зоне гипергенеза по минералам цинка.

Замещение сфалерита лимонитом имеет незначительное проявление, но благодаря своеобразию морфологии агрегатов представляет интерес при расшифровке происхождения лимонита. Там, где в окисленных рудах сохранился сфалерит, замечено, что лимонит выполняет тонкие трещинки сплошности в его зернах и при выщелачивании сфалерита остается в виде пластинок. При этом прослежено, что в начальные стадии окисления сфалерита по трещинкам сплошности развивался смитсонит, позднее замещаемый гидроокислами железа. Пластинки лимонита, фиксирующие направления плоскостей сплошности сфалерита, сохраняются нередко даже там, где сфалерит уже полностью окислен и отсутствует. В образцах пацелло окисленных цинковых руд, залегающих в карбонатных породах, наблюдался такой лимонит в виде тонких пластинок, иногда образующих параллельно-листоватые агрегаты (рис. 6), как правило разной окраски — светло-желтой и темно-бурой. Группы параллельных пластинок разделены пустыми промежутками (щелями), либо перемычками из монгеймита. Толщина отдельных листочков лимонита составляет 0,01—0,03 мм, толщина монгеймитовых перемычек 0,05—0,15 мм. Среди лимонита встречаются реликты белого смитсонита, также имеющие форму тончайших пластинок,

толщиной до 0,01 мм. Среди пластинок лимонита встречаются тонкие пленки, либо небольшие скопления гидроокислов марганца. На скоплениях лимонита нарастают мельчайшие кристаллики бесцветного или белого смитсонита, либо каламина. Иногда наблюдается сеть тонких жилок тонкозернистого монгеймита, пересекающих лимонит.

Последующая дегидратация лимонита с попутным растворением смитсонита обуславливает более темную и однородную вишнево-красную окраску с уменьшением толщины пластинок. Вследствие чрезвычайной

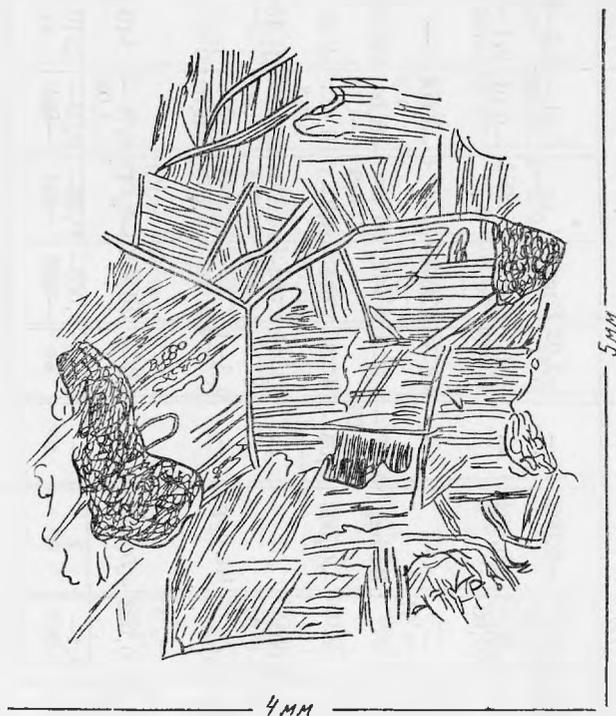


Рис. 6. Пластинчатый лимонит, фиксирующий направления спайности сфалерита. Обр. 74, $\times 20$, зарисовка. Мальцевско-Килгинское месторождение

хрупкости пластинки лимонита легко разрушаются и в связи с этим встречаются довольно редко. Обычно лимонит представляет однородную порошковатую массу, только в свежих сколах кое-где наблюдаются обособленные группы пластинок. Такой пластинчатый лимонит является достаточно надежным свидетелем бывшего присутствия сфалерита.

Спектральный анализ в составе пластинчатого лимонита отмечает обычно те же редкие элементы, что и в исходном сфалерите (табл. 3). Нередко в жильном карбонате на месте зерен рассеянно вкрапленного сфалерита остаются пустотки, частично заполненные лимонитом. Такие пустотки с остаточным лимонитом встречаются и внутри зерен галенита, первоначально, по-видимому, содержавшего включения сфалерита.

Наибольший интерес представляет лимонит, возникший на месте монгеймитовых руд, довольно часто встречающийся в зоне окисления свинцово-цинковых месторождений. От других лимонитов он отличается своеобразной светло- или темно-бурой окраской и значительным удельным весом. Своё сложение он наследует от монгеймита и нередко характеризуется псевдоморфнозернистой структурой; встречается и сливной лимонит,

Таблица 3

Содержание элементов-примесей (в %) в лимонитах и лимонитизированных окисленных рудах по результатам спектрального и химического анализов

Типы лимонитов и руд	Месторождение	In	Zn	Cd	Sn	Ga	Ge	Pb	Ag	Sb	Cu	As	Tl	Y
Лимонит ячеистый по сфалериту	Мальцевско-Килгинское	0,01— —0,03	3—10	0,03— —0,1	0,01— —0,03	~0,003	—	~0,03	Следы	—	0,01— —0,03	0,3—1	—	—
Лимонит пластинчатый по сфалериту	То же	0,003— —0,01	1—3	~0,03	0,01— —0,03	≤0,003	—	0,01— —0,03	Следы	?	~0,01	0,1— —0,3	—	—
Лимонит по сфалериту	Кадаинское	Не опр.	≥10	0,1— —0,3	—	—	—	0,3—1	Следы	—	~0,001	—	—	—
Лимонит по монгеймиту	Тайнинское	Не опр.	≥10	0,1— —0,3	—	Не опр.	0,001— —0,003	0,3—1	—	0,1— —0,3	~0,001	0,3—1	—	—
То же	»	Не опр.	3—10	0,03— —0,1	—	~0,003	0,03— —0,1	1—3	0,001— —0,003	0,3—1	0,1— —0,3	1—3	—	—
»	Екатерининское	Не опр.	1—3	0,01— —0,3	0,003— —0,01	—	—	0,3—1	0,003— —0,01	0,1— —0,3	0,001— —0,003	3—10	—	—
Лимонит по концентрически зональному смитсониту	Тайнинское	Не опр.	≥10	0,1— —0,3	—	Не опр.	—	0,3—1	—	0,3—1	0,01— —0,03	1—3	—	—
То же	Мальцевско-Килгинское	?	3—10	0,01— —0,03	~0,003	<0,003?	—	0,3—1	~0,001	~0,01?	0,01— —0,03	>10	Не опр.	—
Плотная лимонитизированная руда	Благodatское	0,003— —0,01	1—3	0,01— —0,03	0,1— —0,3	?	—	≥10	0,003— —0,01	0,03— —0,1	0,03— —0,1	≥10	—	—
Плотная существенно цинковая руда	Воздвиженское	?	3—10	0,03— —0,1	0,03— —0,1	—	—	1—3	0,003— —0,01	0,3—1	0,1— —0,3	>10	—	—
Аналогичная предыдущей дезинтегрированная руда	»	—	3—10	0,01— —0,03	0,001— —0,003	0,003— —0,01	—	1—3	≤0,001	1—3	0,03— —0,1	3—10	0,001— —0,003	0,001— —0,003

Типы лимонитов и руд	Месторождение	In	Zn	Cd	Sn	Ga	Ge
Дезинтегрированная цинковая руда	Спасское	—	≥ 10	0,03— —0,1	0,1— —0,3		—
Охра	Екатерининское	Не опр.	3—10	0,03— —0,1	0,01— —0,03	—	—
»	»	—	0,3—1 0,95*	~0,01 0,01*	0,001— —0,003	—	—
»	Трехсвятительское	—	≥ 10	~0,03	<0,001	—	?
»	То же	—	≥ 10	0,03— —0,1	0,003— —0,01	~0,003	—
»	Среднес-Ново-Зерептуйское	—	3—10	0,03— —0,1	—	—	—
Лимонит по скородитовой руде	Спасское	~0,01 0,0045**	1—3	—	0,01— —0,03	Не опр.	—
То же	»	$\leq 0,01$ 0,003*	0,3—1	~0,03	0,001— —0,003	»	—

* Результаты химического анализа.

** Химический анализ выполнен для средней пробы руды, в которой In спектральным а

Таблица 3 (окончание)

Pb	Ag	Sb	Cu	As	Tl	Y
1—3	0,003— —0,01	0,1— —0,3	0,3—1	1—3	—	—
0,3—1	0,003— —0,01	0,03— —0,1	0,01— —0,03	0,3—1	—	—
3—10 11,69*	0,003— —0,01	1—3 0,30*	0,01— —0,03 0,05*	0,3—1 0,44*	0,03— —0,1 0,08*	~0,001 ΣTR 0,1*
1—10	~0,001	0,03— —0,1	0,01— —0,1	0,1—1	—	—
1—3	0,003— —0,01	0,3—1	0,1— —0,3	3—10	0,003— —0,01	—
1—3	~0,001	0,3—1	≥0,1	0,3—1	0,003	0,001—0,003
0,3—1	~0,003	0,1— —0,3	~0,01	>10	—	—
0,3—1	~0,003	0,3—1	~0,01	>10	—	—

нализом не обнаружен.

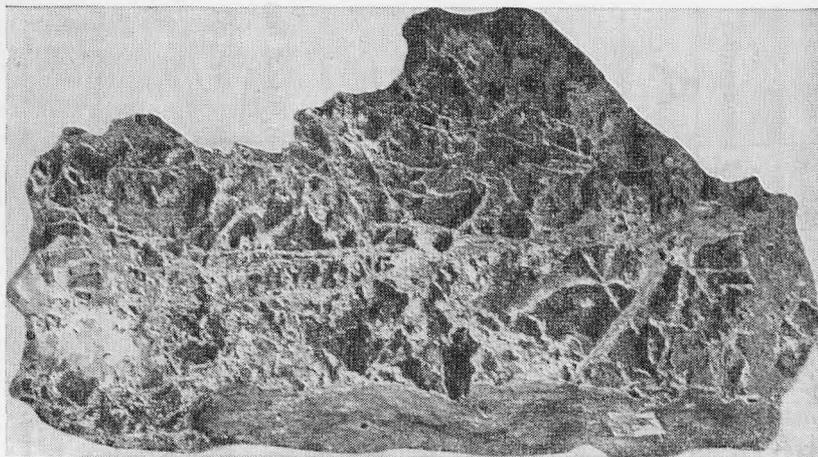


Рис. 7. Кварц-лимонитовый каркас. Обр. 107 р., нат. вел.
Трехсвятительское месторождение

а также кавернозный. В одном и том же образце иногда можно наблюдать переходы от собственно монгеймита к лимонитам различной текстуры. В отдельных случаях такой лимонит бывает частично окварцован (рис. 7).

Как указывал С. С. Смирнов (1955а, б), подобные лимониты легко могут быть приняты за «пустые» безрудные образования («обычные бурые железняки»). «Но стоит хотя бы раз распознать их истинную природу, чтобы в дальнейшем почти безошибочно различать «галмейные железняки» среди массы других железистых образований» (1955б). Иногда среди кавернозно-решетчатых, окварцованных монгеймитовых лимонитов наблюдаются сгустковые образования гидроокислов марганца, морфологически напоминающие вкрапленность сфалерита (реликты зерен последнего), что является дополнительным признаком генетической природы таких лимонитов.

Лимониты, развитые по монгеймитовым рудам, содержат наряду со значительным количеством цинка такие редкие элементы, как кадмий, германий, индий, галлий (табл. 3). Многие из них содержат свинец, мышьяк и сурьму, поскольку среди сульфидных руд преобладают руды сложного состава. Эти лимониты могут служить поисковым критерием на первичные сульфидные свинцово-цинковые руды.

Наряду с плотным цинксодержащим лимонитом бурой окраски встречается также лимонит светло-желтой золотистой окраски, пористый, реже слоистый. Химическим анализом в нем отмечается до 2,55% ZnO , а термическим и иммерсионным исследованиями констатирован смитсонит. Иногда отмечается оолитовидный скорлуповато-зональный лимонит такой же окраски, развивающийся по смитсониту. Заметим, что спектральный анализ оказывается чрезвычайно полезным в том случае, когда в месторождениях гипогенные и гипергенные минералы цинка присутствуют в незначительных количествах, а преимущественное развитие имеют собственно лимониты или окремненные лимониты (месторождения Екатеринбургское, Трехсвятительское). При расшифровке таких образований большую пользу оказывают также текстурные особенности лимонитов и даже их окраска. Темно-бурая окраска окремненных лимонитов Екатеринбургского месторождения, наличие в них решетчатых участков, характе-

ризующихся узловатым строением стенок, присутствие скорлуповато-зонального светло-желтого лимонита и характерный состав примесей (табл. 3) с несомненностью позволяют утверждать, что такой лимонит возник за счет ранее присутствовавших монгеймитовых руд.

Наконец, необходимо остановиться на рыхлых различно окрашенных образованиях (охрах), природа которых при беглом знакомстве с ними не всегда ясна. Однако в горных выработках на многих месторождениях, а также в штуфах прослежены переходы от плотных окисленных руд к дезинтегрированным, сохраняющим как первичные, так и вторичные текстурные особенности, и от них к рыхлым образованиям.

Показательно, что плотные и рыхлые лимониты, судя по результатам спектрального анализа, унаследуют многие химические компоненты первичных руд (табл. 3). Так, в случае образования лимонита по галенитово-сфалеритовой руде, существенную роль в его составе играют обычно свинец и цинк, сопровождаемые серебром и кадмием. Лимонит, образовавшийся по руде, в сложении которой принимали участие буланжерит или арсенопирит, содержит наряду с другими элементами заметные количества сурьмы и мышьяка. В нем нередко обнаруживается также индий, в связи с близостью ионных радиусов сурьмы (Sb^{3+} 0,90) и индия (In^{3+} 0,92). Содержание индия, например, в буланжерите Спасского месторождения выше, чем в сфалерите.

Результаты спектрального анализа плотных и рыхлых образований (табл. 3) часто свидетельствуют о тождестве их состава и об отсутствии существенного выноса химических элементов. Содержание кадмия в них примерно то же, что и в монгеймите, а содержание серебра такое же, как в перуссите. Наряду с сульфидами дезинтеграции подвергаются здесь и рудовмещающие карбонатные породы, часто марганецсодержащие карбонаты и другие. Отметим также, что карбонаты, несущую сульфидную вкрапленность, давая в результате окисления входящих в их состав железа и марганца гидроокислы этих элементов, перемешиваются с продуктами окисления собственно сульфидов, в частности сфалерита, и разубоживают охристые руды, но вместе с тем способствуют адсорбции цинка и других полезных элементов. По многочисленным данным спектрального анализа, характеризующим состав различных окисленных руд, прослеживается еще одна закономерность. В том случае, когда рудовмещающей породой являются карбонаты, существенное значение в окисленных рудах имеют кальций и магний, иногда железо и марганец, а в случае глинистых сланцев резко возрастает роль алюминия и титана.

Ниже рассмотрено распределение некоторых редких элементов и их содержание в гипергенных минералах цинка и различных цинковых окисленных рудах в сравнении с их содержанием в первичных рудах. Источником этих элементов обычно являются разложившиеся сульфиды, иногда же вмещающие породы. В отдельных случаях источник редких элементов выяснить не удастся.

Индий в первичных рудах находится в тесной геохимической ассоциации с цинком, железом, оловом. В повышенных количествах он концентрируется в раннем железистом сфалерите (0,01—0,5%). В поздних разностях сфалерита индий наблюдается в количествах 0,005—0,01%. В светлоокрашенном сфалерите Ивановского месторождения индий не установлен. Образцы сфалерита, содержащие повышенные количества сульфидного олова, характеризуются максимальными значениями концентрации индия в 0,4—0,5% (Екатерино-Благодатское месторождение). Н. М. Прокопенко (1941), который специально занимался выяснением распространения индия в эндогенных рудах этого района, указывает на постоянную связь индия со сфалеритом и отмечает повышенную кон-

центрацию этого элемента в темпоокрашенных разновидностях сфалерита.

В окисленных рудах индий отмечается, главным образом, в месторождениях Спасском, Центральном и Кадаинском в количествах 0,003—0,01%. На первый взгляд в Центральном месторождении наблюдается несколько парадоксальное явление, а именно, индием обогащены лимониты, образовавшиеся по скородитовым рудам. Объяснение этому явлению удалось найти в экспериментальных работах А. А. Шокол и А. Д. Пахомовой (1958), изучавших взаимодействие индия с ионами мышьяковой кислоты в отсутствие и при участии ZnO.

Было известно, что при гидролизе раствора сернокислого индия в присутствии ионов пятивалентного мышьяка образуется осадок, представляющий соединение типа $5\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Названные авторы уточнили условия осаждения индия в системе сульфат индия — арсенат натрия — серная кислота при различных значениях pH (от 2,1 до 3,5) и при различных количественных соотношениях индия и мышьяка. При pH, равном 2 и ниже, индий полностью осаждается в соединении с мышьяком в виде $\text{InAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при pH, равном 3—3,2 образуется тот же арсенат индия и его гидроокись. Избыток мышьяка может находиться в растворе. Полному осаждению мышьяка способствует присутствие ZnO. Экспериментом установлено, что при наличии ZnO количество мышьяка в осадке при pH = 2 возрастает в 1,5—2,5 раза, то есть наряду с образованием арсената индия допускается возможность химического взаимодействия ZnO и H_3AsO_4 . При pH = 2,5—3,5 в растворе обнаружено более 20% индия, а в осадке находились арсенаты индия и цинка; при pH = 3,5 даже при четырехкратном избытке мышьяка последний в растворе отсутствовал.

Условия эксперимента Шокол и Пахомовой довольно близки к природным. В зоне окисления локально может возникнуть высокая концентрация серной кислоты, а значит может образоваться сульфат индия при окислении сфалерита или буланжерита. При гидролизе индий в отсутствие или при малых количествах цинка может взаимодействовать с мышьяком, а затем сохраняться в лимонитах, развитых по скородиту.

В зоне окисления, богатой цинком, при повышении щелочности среды индий частично может перемещаться, а на месте в результате реакции цинка с мышьяковой кислотой образуются такие минералы, как адамин, леграндит и другие, обычно встречаемые в зоне окисления.

Кадмий в первичных рудах встречается повсеместно и связан преимущественно со сфалеритом. С. С. Смирнов еще в 1944 г. отметил высокую кадмиеносность нерчинских сфалеритов. Здесь среднее содержание кадмия, рассчитанное на 100% цинка, составляет 0,83%. Им отмечено отсутствие какой-либо разницы в содержании кадмия в сфалеритах из месторождений различных генетических типов.

Содержания кадмия в сфалерите колеблются от 0,01—0,05 до 0,1—0,35%. Наиболее высокие концентрации (0,30—0,35%) установлены в частности в Октябрьском и Екатерино-Благодатском месторождениях.

При изменении сфалерита здесь же, на месте, образуются обогащенные кадмием монгеймиты или лимониты, а иногда и гидроокислы марганца. Таким образом, присутствие кадмия в окисленных рудах свидетельствует о приуроченности их непосредственно к участкам рудного тела. Кадмий или теряется растворами, испытавшими некоторое перемещение, или, не переходя в раствор, тут же адсорбируется гидроокислами марганца либо железа. В месторождениях, представленных существенно цинковыми рудами, содержания кадмия в монгеймитах достигают: в Мальцевско-Килгинском 0,15—0,14%, Тайнинском — 0,34—0,36% и 0,24—0,25%. В литературе имеются указания на то, что кадмием обогащаются не тем-

ные железистые, а светлые скрытокристаллические разности смитсонита, причем в них содержание кадмия выше, чем в сфалерите; в переотложженном кристаллическом смитсоните кадмий обычно отсутствует (Бадалов, 1959).

Олово в полиметаллических месторождениях преимущественно связано со станнином, но проявляется также в виде касситерита. В окисленных рудах олово отмечается почти постоянно.

Галлий в месторождениях, залегающих в карбонатных породах, ассоциируется с цинком и входит в состав преимущественно раннего железистого сфалерита, содержащего иногда до 0,01% галлия (Октябрьское, Воздвиженское, Екатерино-Благодатское месторождения). Железистый сфалерит Кадаинского месторождения, по данным О. П. Поляковой, эпизодически содержит галлий лишь в тысячных долях процента.

В Покровском месторождении, согласно данным Н. А. Читаевой, галлий в больших количествах, чем в сфалерите, содержится в силикатах, возникших в результате гидротермального изменения вмещающих пород, в частности, в хлоритах. В зоне окисления галлий наблюдается в соконите. Присутствие галлия в соконите, вероятно, обусловлено изоморфизмом его с алюминием. Самостоятельные минералы галлия до сих пор не установлены. Наиболее высокие его содержания известны в сфалерите, мусковите, турмалине (по нашим данным, в разновидности турмалина — драгит) и в других минералах. При окислении и разложении этих минералов он освобождается и фиксируется в зоне окисления одним из наиболее поздних минералов цинка — соконитом.

Галлий (0,003—0,03%) совместно с цинком (~0,1%) нередко паследует и более поздними каолиноподобными образованиями, возникшими на месте цинковых окисленных руд, и каолинитами Мальцевско-Килгинского и Екатерининского месторождений.

Постоянное присутствие галлия особенно характерно для окисленных руд Мальцевско-Килгинского месторождения. Наиболее высокое содержание этого элемента в 0,08% установлено в своеобразной рыхлой породе, в значительной степени обогащенной драгитом, внешне напоминающим каолиноподобные образования.

В Акатуевском месторождении галлий отмечается в оруденелом сланце. Содержание галлия, определенное химическим анализом, составляет 0,007%. Возможно, галлий входит в состав турмалина или других силикатов.

В ряде тонкодисперсных свинцовых охр зеленовато-желтого цвета, представленных главным образом плюмбоярозитом, миметезитом и бедантитом, спектральным анализом также обнаруживается присутствие галлия в количестве от 0,003 до 0,01%.

При изучении геохимии германия в зоне окисления месторождения Тэзубеб в юго-западной Африке Фрондель и Ито (Frondel a. Ito, 1957) установили связь этого элемента с пятивалентным мышьяком, обусловленную близостью размеров ионных радиусов того и другого ($Ge^{4+} = 0,44 \text{ \AA}$, $As^{5+} = 0,47 \text{ \AA}$). ими отмечена концентрация германия в каламине, объяснимая изоморфизмом Ge и Si. В первичных рудах этого месторождения германий присутствует в виде германита и в относительно больших количествах содержится в виде твердого раствора в энаргите, теннатите и рениерите. При высвобождении из этих минералов в зоне окисления германий редко и в ничтожных количествах выделяется в двухвалентном состоянии, замещая в этих случаях свинец в англезите и церуссите. Значительно чаще германий входит как четырехвалентный ион в арсенаты, такие, как миметезит, оливинит и особенно байльдонит, замещая пятивалентный мышьяк в тетраэдрах (AsO_4). Минералы, распространенные

в верхней части зоны окисления, — смитсонит, церуссит, азурит и малахит, там показывают низкие содержания германия.

Германий не характерен для сульфидных руд Восточного Забайкалья.

Наличие германия особенно характерно для каламина, где он в виде изоморфной примеси входит в решетку минерала. Отмечено присутствие его и в лимонитах (0,028—0,025%). В мышьяксодержащих образованиях и минералах германий не встречен, возможно лишь потому, что там, где развиты мышьяковые руды, он отсутствует в первичных сульфидах. В Тайнинском же месторождении мышьяк не играет существенной роли.

Богатые марганцем охры Екатеринбургского месторождения существенно обогащены т а л л и е м, достигающим 0,18%. Свинец в них резко преобладает над цинком и сурьмой. В литературе имеются указания на связь таллия с поздними генерациями галенита, а также с свинцовыми сульфосолями (Гинзбург, 1957).

Совершенно невыявленным оказался источник иттрия, который установлен в Воздвиженском месторождении в марганецсодержащих обогащенных соконитом охрах. Здесь же иногда присутствует скандий.

Многие из окисленных руд полиметаллических месторождений могут оказаться промышленно интересными в недалеком будущем. В них отмечается удачное сочетание некоторых элементов, таких, как железо и мышьяк, алюминий и мышьяк, а также редких — индия и сурьмы, интерметаллические соединения которых (AlAs, As₂Fe₃, InSb и др.) оказались перспективными при развитии работ по стеклообразным полупроводникам (Петров, 1957).

В заключение авторы выражают благодарность А. А. Кухаренко и Н. М. Успенскому за ценные указания при просмотре рукописи. Авторы также благодарят аналитиков ВСЕГЕИ, выполнивших химические и спектральные анализы.

ЛИТЕРАТУРА

- Бадалов С. Т., Еникеев М. Р. К геохимии кадмия в Алмалыкском и Алтынтошканском рудных полях Карамазара.— Геохимия, № 4, 1959.
- Болгов Г. П., Розыбакиева Н. А. О розазите и его парагенезисе в зоне окисления.— Труды Казах. горнометаллург. ин-та, сб. 14, 1956.
- Гинзбург А. И. Генетические типы месторождений редких элементов.— Разведка недр, № 6, 1957.
- Горжевская С. А. Разновидности смитсонита. Львовское геол. об-во. Минер. сб., № 5, 1951.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. I и II, 1 и 2 полутома. Изд-во иностр. лит-ры, 1954—1954.
- Дубилина В. Н. и Корнилович И. А. Сокоцит из Восточного Забайкалья. Материалы ВСЕГЕИ, нов. серия, Минералогия. Материалы к минералогии месторождений полезных ископаемых, в. 26, 1959.
- Корнилович В. С. О замещении каламина смитсонитом.— Зап. Всес. мпн. об-ва, 2 серия, ч. 84, 1955.
- Кузнецов К. Ф. Редкие и рассеянные элементы в рудах некоторых полиметаллических месторождений Нерчинско-заводской группы (Восточное Забайкалье).— Труды ИМГРЭ, вып. 2, 1959.
- Кузнецов К. Ф., Мейтув Г. М., Читаева Н. А., Лизунов Н. В. Закономерности распределения редких элементов в полиметаллических месторождениях Восточного Забайкалья.— Труды ИМГРЭ, вып. 2, 1959.
- Петров Д. А. Развитие исследований в области полупроводниковых материалов.— Вестн. АН СССР, № 9, 1957.
- Прокопенко Н. М. Распространение индия в Забайкалье.— Докл. АН СССР, т. 31, № 9, нов. сер., 1941.
- Розыбакиева Н. А. К минералогии и геохимии цинка гипергенных зон некоторых месторождений Алтая.— Вестн. АН Казахск. ССР, № 3 (156), 1958.
- Смирнов С. С. Полиметаллические месторождения Восточного Забайкалья.— Труды ВГРО НКТП СССР, вып. 327, 1934.

- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1955а.
- Смирнов С. С. К минералогии некоторых полиметаллических руд Забайкалья. Избр. труды. Изд-во АН СССР, 1955б.
- Сумин Н. Г. Розазит из месторождения Кзыл-Эспе.— Докл. АН СССР, т. 31, № 8, 1941.
- Шокол А. А. и Пахомова А. Д. О взаимодействии индия с ионами мышьяковой кислоты.— Журн. прикл. химии, т. XXXI, № 1, 1958.
- Эммонс В. Вторичное обогащение рудных месторождений. ОНТИ НКТП СССР. М.—Л., 1935.
- Boswell P. F. a. Blanchard R. Oxidation products derived from sphalerite and galena.— Econ. Geol., 22, N 419—453, 1927.
- Faust G. T. Thermal analysis and x-ray studies of sauconite and of some zinc minerals of the same paragenetic association.— Am. Min., 36, N 11—12, 1951.
- Fron del C. a. Jun Ito. Geochemistry of germanium in the oxidized zone of the Tsume, southwest Afrika.— Am. Min., 42, N 11—12, 1957.