

УДК 549.766

СОВРЕМЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ГЕОТЕХНОГЕННОМ ЛАНДШАФТЕ ШЕРЛОВОГОРСКОГО РУДНОГО РАЙОНА

Г.А. Юргенсон^{1,2}, Р.А. Филенко¹

¹Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия

²Забайкальский государственный университет, Чита, Россия

Обобщены результаты изучения современного минералообразования в геотехногенном ландшафте Шерловогорского рудного района в Юго-Восточном Забайкалье. Установлено, что в условиях гипергенеза происходит интенсивное окисление сульфидов с образованием сульфатных вод, содержащих двухвалентные железо, марганец, медь, цинк, кадмий, никель и кобальт, магний, из которых на испарительных геохимических барьерах выделяются минеральные ассоциации сульфатов указанных химических элементов. Особенностью минералов является широкий изоморфизм катионов с образованием изоморфных рядов. Установлено формирование сульфатов одного катиона с переменным числом молекул кристаллогидратной воды. Для группы кизерита установлен ряд: кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$ – ганнингит $ZnSO_4 \cdot H_2O$ – ссмикит $MnSO_4 \cdot H_2O$ и ссомольнокит $FeSO_4 \cdot H_2O$, для группы старкеита: бойлеит $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ – старкеит $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ – роценит $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ – эплоуит $CoSO_4 \cdot 4H_2O$. Внутри ряда выявлены промежуточные минеральные фазы с различным количеством долей взаимозамещающихся химических элементов. Ряды сульфатов одного и того же катиона с переменным числом кристаллогидратной воды для цинка и магния представлены наиболее полно. Устойчивость образующихся минеральных ассоциаций зависит от погодно-климатических условий. Они устойчивы лишь в сухое время года или в сухую жаркую или холодную погоду. Изучение современного минералообразования является одним из инструментов познания процессов гипергенеза.

Ключевые слова: современное минералообразование, сульфаты, испарительный геохимический барьер, геотехногенный ландшафт, Шерловогорский рудный район.

Введение

Шерловогорский рудный район представляет собой горно-степную территорию на Юго-Востоке Забайкалья, в пределах которой находятся зонально расположенные месторождения: бериллий-висмут-олово-вольфрамовое Шерловая Гора грейзеновой формации, касситерит-силикатное Аплитовый отрог, сульфидно-касситерит-силикатное Кварц-Турмалиновый отрог, касситерит-хлорит-сульфидное Сопка Большая и станнин-сфалерит-галенит-карбонатное Восточная аномалия [Онтоев, 1974]. Месторождения в значительной мере отработаны. Добыча берилла, топаза и горного хрусталя с перерывами ведется с момента открытия месторождения в 1723 г. Интенсивная добыча открытым способом олово-висмут-вольфрамовых коренных и россыпных руд велась с 1916 г., а олово-полиметаллических – с 1930-х гг. За это время накопилось (тыс. т): хвостов обогащения коренных руд в хвостохранилище 17 817 и

1 000 обогащения россыпей (оценка), вскрышных пород 183 587, в складах упорных и окисленных руд 7 127. Суммарный объем техногенных массивов составляет, таким образом, около 200 млн т. Отработка их велась Шерловогорским ГОКом до 1993 г., несанкционированная добыча камнесамоцветного сырья – до 2017 г. и законная по лицензии – с 2018 г. Все горные выработки, включая карьер добычи олово-полиметаллических руд, хвостохранилище и другие техногенные массивы, некультивированы и подвергаются воздействию всех факторов гипергенеза, вследствие чего ландшафт приобрел все свойства геотехногенного [Yurgenson, 2004]. Все техногенные массивы содержат сульфиды, главными из которых являются пирит и, в меньшей мере, сфалерит, галенит, халькопирит, арсенопирит, а также сульфосоли свинца, меди, висмута. Они подвержены воздействию воздуха, атмосферных осадков и циркулирующих в них водах, бактериальных биocenозов [Glukhova et al., 2018]. Существенное

влияние в летнее время на гидрогеологическую обстановку в пологих частях осыпавшихся бортов карьера оказывают проливные дожди. Дренирующие отвалы водные потоки, обогащенные сульфат-ионом и имеющие кислую реакцию (рН 4,5–5,6), выносят на дневную поверхность растворенные в них двухвалентные железо, медь, цинк, кадмий, магний, кальций и другие элементы. В пологих бортах карьера они образуют ручьи, текущие в озеро на дне карьера. В сухое время в жаркую погоду возникают испарительные геохимические барьеры, на которых из таких растворов выпадают белые, голубоватые, желтоватые осадки.

Современное состояние проблемы

Целью настоящей статьи является обобщение более чем 10-летних наблюдений и изучения минерального состава современного минералообразования в связи с временными водными растворами, мигрирующими на поверхности техногенных осыпей в поверхностных горных выработках и пороодо-рудных отвалах в пределах Шерловогорского рудного района. Это направление исследований получило развитие на современном уровне в начале 2000-х в связи процессами изменения техногенных массивов в результате воздействия факторов гипергенеза в рамках решения задач минералогии и геохимии ландшафта на примере оловорудных месторождений Приморья и Забайкалья [Зверева, 2006; Юргенсон, 2002; Yurgenson, 2004 и др.].

Первые данные о современном минералообразовании в геотехногенном ландшафте Шерловогорского рудного района были получены нами 10 лет тому назад [Юргенсон, Сергутская, 2008; Sergutskaya, Yurgenson, 2009]. Выявлено, что наиболее широко распространены в пределах карьерно-отвального ландшафта территории функционирования Шерловогорского ГОКа сульфаты двухвалентных металлов. Среди них широко развиты сульфаты цинка и магния, образующие как изоморфные ряды, так и ряды сульфатов с различным количеством кристаллогидратной воды [Yurgenson, Yeriomin, 2014]. Как установлено, на примерах хвостохранилищ и карьерно-отвальных ландшафтов Шерловогорского рудного района [Замана, Чечель, 2016], Бом-Горхонского и Джидинского рудников [Замана, Чечель, 2014; Плюснин, Жамбало-

ва, Дабаева, 2014], разрабатывавших одноименные месторождения кварц-сульфидно-вольфрамитовой формации, близких по минеральному составу к вольфрамоносным частям Шерловогорского рудного района, происходят интенсивный вынос двухвалентных железа и марганца, цинка, кадмия, магния, меди, сульфат-анионов, их миграция и образование сульфатов на испарительных геохимических барьерах.

Материал и методы исследования

Материалом для исследования послужили образцы, отобранные в период 2006–2016 гг. при выполнении НИР лаборатории геохимии и рудогенеза ИПРЭК СО РАН на территории Шерловогорского рудного района. Фазовый состав сложных минеральных ассоциаций изучен с использованием тринокулярного микроскопа «Микромед MC2 Zoom2CR», а также методами поляризационной микроскопии (микроскоп AXIO Scope A-1).

Использован метод порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия) с радиусом гониометра 250 мм. Условия измерения: излучение – $\text{CuK}\alpha$, $V = 40$ кВ, $I = 40$ мА, зеркало Гёбеля, щели Соллера – 2,5 мм, сцинтилляционный счетчик, угловой диапазон: $3 - 65^\circ(2\theta)$, шаг сканирования – $0,02^\circ$, экспозиция – 1 с/шаг. Фазовый состав образцов расшифрован с помощью программы EVA (Diffraction^{plus}, PDF-2, 2007 г.), а также Американской картотеки ASTM PDF. Съёмка некоторых образцов проводилась на дифрактометре ДРОН – 3.0 (Центр коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН) со следующими условиями измерения: излучение – $\text{CuK}\alpha$, Ni – фильтр, $V = 25$ кВ, $I = 20$ мА, в диапазоне $3 - 65^\circ(2\theta)$, шаг сканирования – $0,05^\circ$. Аналитики: З.Ф. Ущиповская, Т.С. Филёва, Д.С. Суворова, М.Н. Рубцова.

При изучении порошковых препаратов гипергенных минералов применялся сканирующий электронный микроскоп LEO 1430VP (CarlZeiss, Германия) с энергодисперсионным спектрометром INCAEnergy 350 (Oxford InstrumentsAnalytical Ltd.) в ГИН СО РАН. Условия съёмки – ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 0,3–0,4 нА, размер зонда $< 0,1$ мкм, время измерения 50 с (живое время). Ошибка анализа на сумму достигает 2–4 мас. % в зависимости от

качества поверхности образца и особенностей его состава.

Синхронный термический анализ проводился на приборе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия) в ИПРЭК СО РАН. Использовались платиновые тигли. Скорость нагрева во всех измерениях составляла 10°C/мин. Масса навесок – 10 мг. Полученные исходные файлы термограмм записанных с плотностью 100 точек в минуту обрабатывались с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus Analysis (v. 5.2.1).

Полученные результаты их обсуждение

Наиболее распространенными продуктами современного минералообразования в геотехногенном ландшафте Шерловгорского рудного района являются сульфаты. В меньшей мере распространены арсенаты, агрегаты которых

наблюдаются преимущественно в глыбовом материале складов некондиционных руд [Kasatkin, Klopotov, Plášil, 2014]. Известны они также и на Карамышевском отроге.

Сульфаты весьма широко распространены среди современных минеральных ассоциаций, периодически образующихся как в прибортовых частях карьера, в толще техногенных массивов, так и как продукты современного минералообразования на испарительных и других физико-химических геохимических барьерах [Yurgenson, Kononov, 2014]. Особенностью новообразованных минералов в Шерловгорском рудном районе является их эфемерность. Они появляются и устойчивы только в условиях жаркой сухой погоды летом и в бесснежные морозные дни зимой. Особенностью участков их распространности является специфическая окраска осыпей в прибрежной части карьерного озера (рис. 1).



Рис. 1. Окраска тонких корок сульфатов меди, железа, никеля, цинка, магния и других элементов на осыпи в прибрежной части озера в карьере

Fig. 1. Coloring of thin crusts of sulfates of copper, iron, nickel, zinc, magnesium and other elements on the scree in the coastal part of the lake in the quarry

Среди широко распространенных выявлены ряды сульфатов магния, цинка, меди с различным числом кристаллогидратной воды. Сульфаты магния представлены *кизеритом* $MgSO_4 \cdot H_2O$, впервые обнаруженным белого цвета минералом с формулой $MgSO_4 \cdot 3H_2O$, еще не описанным в литературе, *старкеитом* $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, *пентагидритом* $MgSO_4 \cdot 5H_2O$, *гексагидритом* $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, *эпсомитом* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Диагностика этой минеральной ассоциации осуществлена методами термогравиметрии (рис. 2) и рентгенофазового анализа (см. рис. 3).

На термограмме на кривой ДСК наблюдается серия больших и малых эндотермических пиков, соответствующих по данным исследователей [Иванова и др., 1974] инкогруэнтному плавлению гексагидрита, выкипанию раствора, дегидратации одноводной соли с полной дегидратацией при температуре близкой к $340^\circ C$.

В сумме потеря массы при выходе кристаллогидратной воды по кривой ТГ составила 44,5%, что близко к теоретическому содержанию таковой в гексагидрите (47,32%).

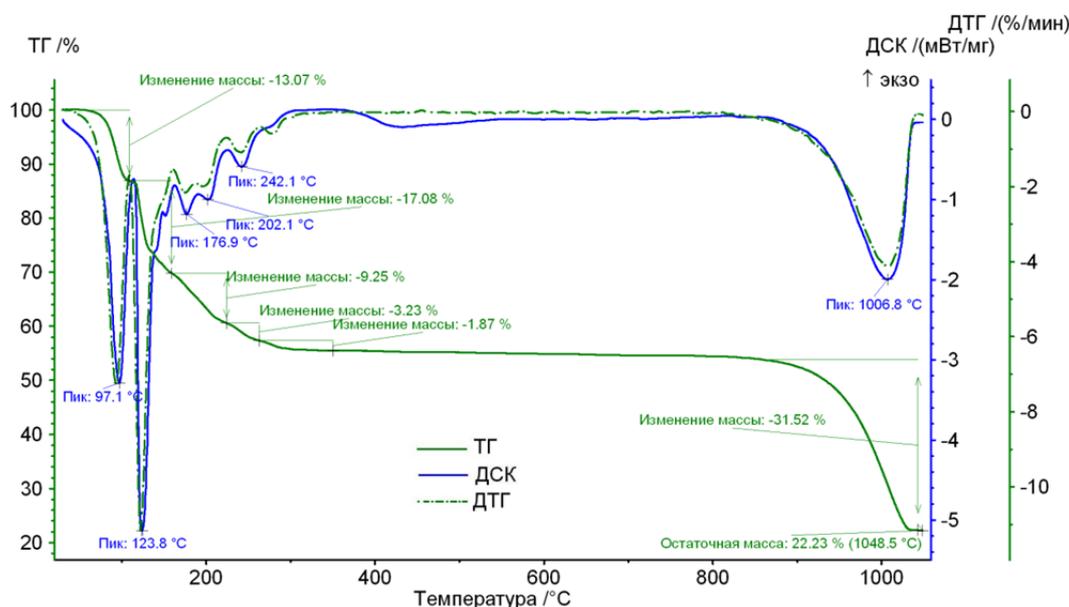


Рис. 2. Термограмма минеральной ассоциации, содержащей эпсомит

Fig. 2. Thermogram of mineral association containing epsomite

Вероятно, имеет место частичный выход кристаллогидратной воды из минерала в природных условиях и при дальнейшем хранении в лаборатории отобранной пробы первоначально образованного семиводного эпсомита. В высокотемпературной области на ТГ-кривой мы наблюдаем большую степень потери массы, связанную с разложением сульфата магния (см. рис. 2). Процесс десульфатизации сопровождается мощным эндотермическим пиком при $1006,8^\circ C$. По кривой ДТГ также видно, что процесс выхода SO_3 происходит в интервале $850-1030^\circ C$ одноэтапно. Потеря массы при этом равна 31,52%, что близко к теоретическому составу эпсомита (32,48%).

Идентификация фаз, выявленных на дифрактограмме (рис. 3) выполнена с помощью программы поиска соответствия линий минералов с использованием международной порошковой базы данных PDF-2 (2007 г.). Эпсомиту соответствует эталон PDF № 01-072-0696, гексагидриту – PDF № 00-024-0719, гипсу – PDF № 00-033-0311.

Сульфаты цинка представлены рядом: ганнингит $ZnSO_4 \cdot H_2O$, бойлеит $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$, бианкит $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, госларит $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Сульфаты меди представлены халькокианитом $CuSO_4$, одноводным сульфатом меди $CuSO_4 \cdot H_2O$, бонаттитом $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, халькантитом $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и сидеротилом. Халькантит образует корки, гнезда в халькопирит-

содержащих олово-полиметаллических рудах. Находится в ассоциации сидеротилом, бонаттитом, гипсом, кизеритом, ганнингитом, калиевыми квасцами, одноводным сульфатом меди ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), каолинитом, хлоритом (обр. № ШГ-10/141-1). Параметры э.я. халькантита: $a = 7,16(5)$; $b = 10,7(1)$; $c = 5,96(4)\text{Å}$; $\alpha = 97,6(2)^\circ$; $\beta = 125,3(2)^\circ$; $\gamma = 94,4(2)^\circ$; $V = 362,7\text{Å}^3$. Параметры э.я. разных образцов халькантита практически одинаковы для образцов, образовавшихся близко по времени (2010 г.): обр. ШГ-10-140-СМО $a = 7,16(6)$; $b = 10,7(1)$; $c = 5,95(5)\text{Å}$; $\alpha = 97,56(26)^\circ$; $\beta = 125,45(26)^\circ$; $\gamma = 94,38(25)^\circ$; $V = 362,3(2,2)\text{Å}^3$ и различаются для образцов разных лет: обр. ШГ-08-182-А (2008 г.) $a = 6,08(5)$; $b = 10,7(1)$; $c = 5,94(6)\text{Å}$; $\alpha = 97,8(3)^\circ$; $\beta = 107,4(2)^\circ$; $\gamma = 77,14(3)^\circ$; $V = 359(2)\text{Å}^3$. В ассоциации с халькантитом находится базальюминит $\text{Al}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Бонаттит $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ встречен в трех местах в ассоциации с халькантитом, сидеротилом, старкеитом (обр. ШГ-07-256-2). Голубой, в виде неправильных зерен и их агрегатов. Параметры э.я.: $a = 5,59(1)$; $b = 13,04(1)$; $c = 7,36(1)\text{Å}$; $\beta = 97,2(2)^\circ$; $V = 352\text{Å}^3$.

Выявлены изоморфные ряды как у сульфатов с одной молекулой кристаллогидратной воды, так и с четырьмя: 1) кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – ганнингит $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – смикит $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ссомольнокит $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 2) происходит взаимозамещение цинка, магния, железа и марганца, кобальта: бойлеит $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – старкеит $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, бойлеит $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – роценит $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – эплоуит $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Это же относится и к сульфатам меди: сидеротил $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – халькантит $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Для диагностики сидеротила использован термогравиметрический (см. рис. 4) и рентгенофазовый анализы (см. рис. 5).

Термограмма сидеротила также имеет ряд характерных эндопиков на ДСК-кривой и синхронных с ними ступеней потери массы на ТГ-кривой. В низкотемпературной области нагрева образца наблюдается мощный эндотермический пик, отвечающий выходу четырех молекул воды из кристаллогидрата.

Далее до 350°C происходит удаление еще одной оставшейся молекулы из структуры минерала с образованием уже безводного сульфата железа (рис. 4). Масса вышедшей воды в общей сложности составила 31,2%, что ниже теоре-

тического содержания в чисто железистом сидеротиле (37,2%). Вероятно, сказываются влияние изоморфной примеси меди в составе минерала, а также загрязненность ее гипсом и кварцем. Об этом свидетельствует ход кривых ДСК и ДТГ при десульфатизации, которая протекает в два этапа. Сначала разлагается сульфат меди, а при более высокой температуре – безводный сульфат железа. Характерных пиков гипса и кварца на термограмме не выявлено, что указывает на их малое содержание в образце, не превышающее 1%. Небольшие пики также могут не проявляться на фоне основных очень мощных пиков.

Дифрактограмма, полученная для минеральной ассоциации образца ШГ-08/185, проиндцирована по порошковым эталонным данным для сидеротила PDF № 01-072-7392, для гипса PDF № 00-033-0311 и для кварца PDF № 03-065-0466.

Сульфаты из группы квасцов представлены изоморфным рядом *галотрихит* $\text{FeAl}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ – *пиккеренгит* $\text{MgAl}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, а также *плюмбоярозитом* $\text{PbFe}^{3+}_6[\text{SO}_4]_4(\text{OH})_{12}$.

Они диагностированы рентгенофазовым, дифференциальным термовесовым анализами, а также оптическими методами. Из сульфатов марганца в составе корочек на топазе и кварце, а также новообразований из временных водных потоков в карьере установлен *илезит* MnSO_4 в ассоциации с *бойлеитом* $(\text{Zn}, \text{Mg})[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *пиккерингитом* и *роценитом* $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Параметры э.я. бойлеита обр. ШГ-10/121-1: $a = 5,928 (\text{Å}) \pm 0,01$, $b = 13,607 (\text{Å}) \pm 0,01$, $c = 7,92 (\text{Å}) \pm 0,01$. Состав катионов: MgO 12,4%, ZnO 11,7%, CuO 0,245%, MnO 2,70%. Параметры э.я. роценита: $a = 5,95 (\text{Å}) \pm 0,01$, $b = 13,60 (\text{Å}) \pm 0,01$, $c = 7,94 (\text{Å}) \pm 0,01$. Состав катионов: MgO 3,09%, ZnO 10,0%, Fe_2O_3 20,7%, CuO 0,266%, MnO 0,333%, NiO 0,173%, CaO 0,709%.

Пиккерингит $\text{MgAl}_2[\text{SO}_4]_{42} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (обр. ШГ-10-1-СМО) находится в тонком прорастании с бойлеитом, илезитом $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Присутствие последнего доказано примесью MnO (3,74%) и данными рентгенофазового анализа.

Сульфаты кобальта представлены минералами, содержащими различные количества кристаллогидратной воды, а именно: *эплоуитом* $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (обр. ШГ-07/250), *мурхаузитом* $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *биберитом* $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ обр. ШГ-05/150А. Все они встречаются как примесные минералы к сульфатам цинка и железа в виде мелких плохо образованных зерен.

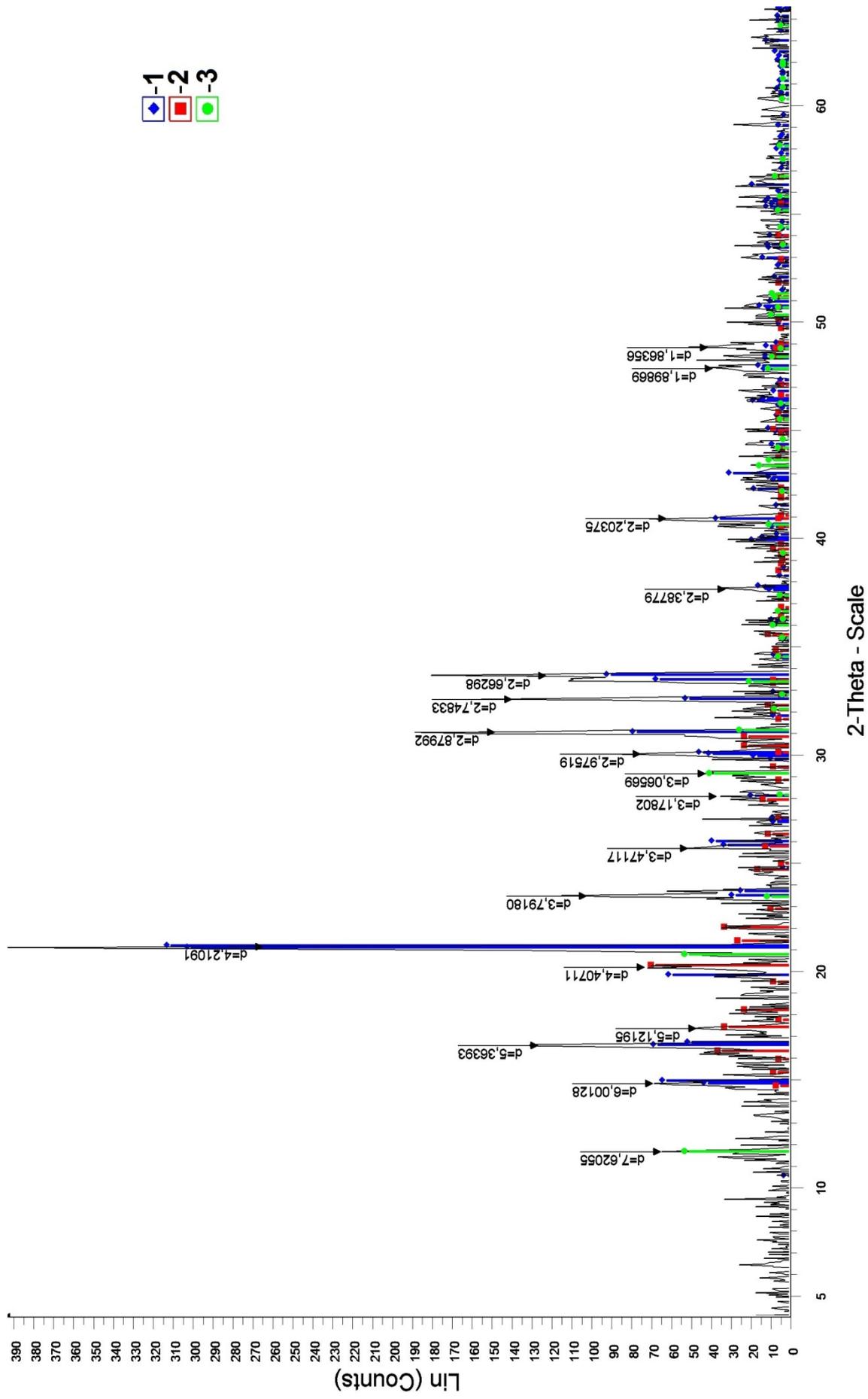


Рис. 3. Диффрактограмма минеральной ассоциации эпсомит (1) – гексагидрит (2) – гипс (3)

Fig. 3. Diffractogram of the mineral association epsomite (1) – hexahydrate (2) – gypsum (3)

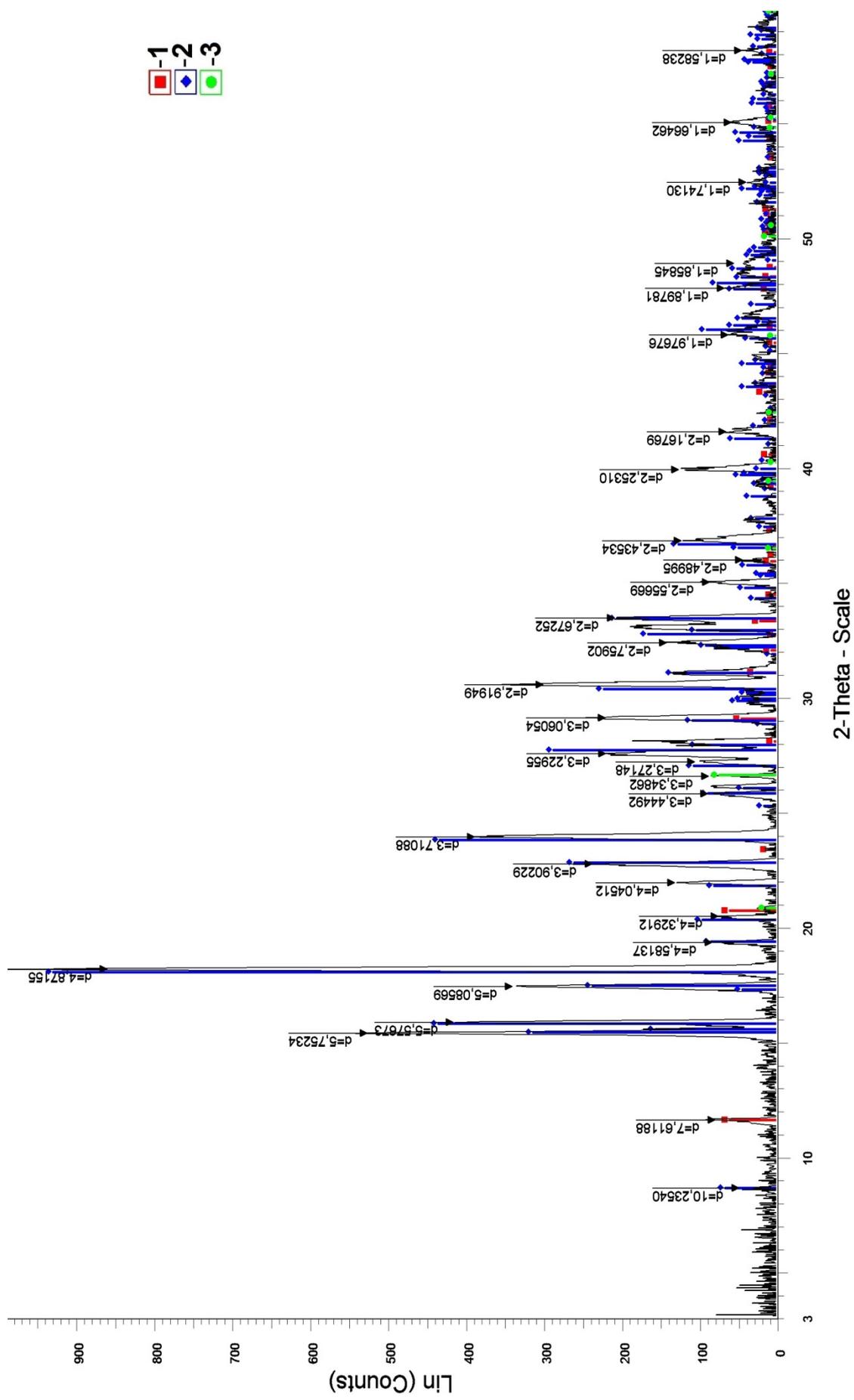


Рис. 5. Дифрактограмма ассоциации гипс (1) – сидерогил (2) с примесью кварца (3)

Fig. 5. The diffraction pattern of the association gypsum (1) – sideroifil (2) with a mixture of quartz (3)

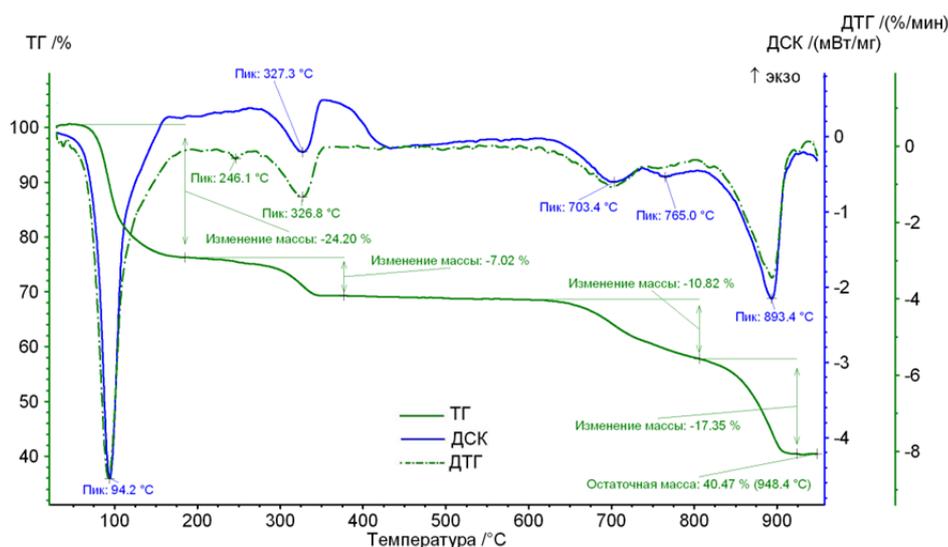


Рис. 4. Термограмма сидеротила

Fig. 4. Thermogram of siderotil

Из сульфатов никеля установлен *Никсаксидрит* $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (обр. ШГ-10/186-2), а также $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, пока не имеющий названия.

Ссмикит $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выявлен в корочках на берилле, топазе и кварце. *Ссомольнокит* $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ встречен в тонких прожилках в кварцевых порфирах, грейзенах, а также в черных корках, облегающих кристаллы кварца, топаза и берилла в ассоциации с гетитом и гидрогетитом.

Ганнингит $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ относится к весьма редким минералам. В карьере Шерловогорского месторождения ганнингит впервые был обнаружен одним из авторов летом 2005 г. в виде белых корочек в зоне окисления на окисленной кварцево-галенитово-сфалеритовой руде, в виде тонких просечек, развивающихся в руде по тонким трещинам, в виде тонких выпотов на поверхности обломков руды, находящихся в рыхлом материале, а также на дне высохших ручейков минерализованных вод, дренирующих дезинтегрированные руды на испарительных геохимических барьерах в период отсутствия атмосферных осадков. 07 июня 2010 г., после ночного дождя в 10 ч 15 мин, когда солнцем песчаная почва уже была сильно прогрета и интенсивно шел процесс испарения, вблизи уреза воды озера в карьере на еще влажном песчаном материале и на обломках руды найдены голубоватые комковидные агрегаты ганнингита. Раз-

меры их широко варьируют: от первых миллиметров до 17–20 мм в поперечнике. Его железистая разновидность детально описана и здесь не рассматривается [Юргенсон, Русаль, 2014].

На территории Шерловогорского карьера наряду с ганнингитом обнаружены и другие члены кизеритовой группы: кизерит, ссмикит и ссомольнокит (таблица), а также бойлеит, илезит, старкеит, халькантит, пентагидрит и другие [Yurgenson, Sergutskaya, 2010]. Диагностика и детальное изучение каждого минерала затруднена из-за большого сходства между ними, а также тонких прорастаний.

Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ распространен довольно широко в зоне окисления месторождения Сопка Большая, а также среди современных новообразований. Крупных обособлений (более 1–3 мм), включая агрегаты и индивиды, не образует. В ассоциации с ним находятся галотрихит, госларит, эпсомит (обр. ШГ-05/166), старкеит (обр. ШГ-07/250) и другие сульфаты. Параметры элементарной ячейки гипса достаточно постоянны: обр. ШГ-10-СМО-2 $a = 6,28$; $b = 15,21$; $c = 5,68 \text{ \AA}$; $\beta = 114,09^\circ$; $V = 495,4 \text{ \AA}^3$, обр. ШГ-10-СМО-3: $a = 6,28(1)$; $b = 15,20(1)$; $c = 5,671(1) \text{ \AA}$; $\beta = 114,12(3)^\circ$; $V = 490,9(1) \text{ \AA}^3$. Полугидрат сульфата кальция *бассанит* $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ редко обнаруживается дифрактометрическим анализом среди сульфатов в ассоциации с кизеритом.

Т а б л и ц а
Результаты рентгенометрических исследований
ссомольнокита (обр. ШГ-14-СМО-27)

Table
The results of x-ray studies of the szomolnokite
(sample ShG-14-SMO-27)

<i>Nº n.n.</i>	<i>I</i>	<i>d [Å]</i>	<i>2 theta [°]</i>
1	338,23	4,8235	18,39
2	309,22	4,7767	18,58
3	134,79	3,7785	23,55
4	936,53	3,4311	25,97
5	252,83	3,3693	26,45
6	337,25	3,2952	27,06
7	454,15	3,0917	28,88
8	264,38	2,5724	34,88
9	489,64	2,5257	35,55
10	118,06	2,4258	37,06
11	72,28	2,3882	37,67
12	128,11	2,3269	38,7
13	94,13	2,1063	42,94
14	57,47	2,0951	43,18
15	49,23	1,9405	46,82
16	68,17	1,8876	48,21
17	57,38	1,7987	50,76
18	35,99	1,7789	51,36
19	54,66	1,7615	51,91
20	55,64	1,7187	53,3
21	26,03	1,7043	53,79

Примечание: *I* – интенсивность, *d [Å]* – межплоскостное расстояние, в ангстремах; *2 theta [°]* – угол 2θ, в градусах.

Note: *I* – the intensity, *d [Å]* – the interplanar distance, in angstroms; *2 theta [°]* – angle 2θ, in degrees.

На кристаллах топаза (обр. ШГ-04/34) в красноватых корках и каплевидных обособлениях размером до 0,5 мм дифрактометрическим анализом обнаружены в небольших количествах – *батлерит* Fe[SO₄](OH)•2H₂O (*d/n*, Å, – 4,99; 3,17).

Из основных сульфатов меди в ассоциации с гипсом, каолинитом и гидрослюдой в виде тонких корочек зеленого цвета на окисленном кварцевом порфире в карьере обнаружен брошантит Cu₄[SO₄](OH)₆. Для обр. ШГ-07/257 параметры э.я.: *a* = 13,07(2); *b* = 9,84(1); *c* = 6,00Å; *β* = 103,24(11)°; *V* = 752(3)Å³.

Большинство водорастворимых сульфатов, как уже указывалось, крайне неустойчивы и в дождливые годы практически исчезают. По сравнению с 2007 г., характеризовавшимся

чрезвычайной сухостью, в 2008 г. летом выпало более, чем в 2 раза больше осадков. Это способствовало растворению ранее образовавшихся водорастворимых минералов. Наблюдения, проведенные в июле-августе 2008 г., показали незначительные масштабы проявления современного минералообразования. Площади их распространения уменьшились в 3 раза.

Интенсивность минералообразования в приозерной части стенок карьера Шерловгорского ГОКа прямо связана с количеством атмосферных осадков в весенне-летне-осенний период. По сравнению с крайне сухим летом 2007 г., когда на береговой части карьера наблюдались многослойные корки различных сульфатов цинка (госларит, бианкит), магния (эпсомит, гексагидрит, старкеит), железа (мелантерит, сидерит, копиапит), меди (халькантит), влажным летом 2008 г. обилия этих минералов уже не отмечено.

Заключение

1. Установлено, что в условиях гипергенеза происходит интенсивное окисление сульфидов с образованием сульфатных вод, содержащих двухвалентные железо, марганец, медь, цинк, кадмий, никель и кобальт, магний и современное минералообразование на испарительных геохимических барьерах.

2. Особенностью минералов является широкий изоморфизм катионов с образованием изоморфных рядов. Установлено также формирование сульфатов одного катиона с переменным числом молекул кристаллогидратной воды.

3. Для группы кизерита установлен ряд: *кизерит* MgSO₄•H₂O – *ганнингит* ZnSO₄•H₂O – *ссмикит* MnSO₄•H₂O и *ссомольнокит* FeSO₄•H₂O, для группы старкеита: *бойлеит* ZnSO₄•4H₂O – *старкеит* MgSO₄•4H₂O – *роценит* FeSO₄•4H₂O – *эплоуит* CoSO₄•4H₂O. Внутри ряда выявлены промежуточные минеральные фазы с различным количеством долей взаимозамещающихся химических элементов. В результате образуются железистый ганнингит, цинкистый старкеит и другие разновидности.

4. Ряды сульфатов одного и того же катиона с переменным числом кристаллогидратной воды для цинка и магния представлены наиболее полно. Сульфаты магния представлены *кизерит*

том $MgSO_4 \cdot H_2O$, $MgSO_4 \cdot 3H_2O$, еще не описанным в литературе, *старкеитом* $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, *пентагидритом* $MgSO_4 \cdot 5H_2O$, *гексагидритом* $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, *эпсомитом* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Сульфаты цинка представлены рядом: *ганнингит* $ZnSO_4 \cdot H_2O$, *бойлеит* $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$, *бианкит* $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, *госларит* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Сульфаты меди представлены *халькокианитом* $CuSO_4$, одноводным сульфатом меди $CuSO_4 \cdot H_2O$, *бонаттитом* $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, *халькантитом* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

5. Выявлен также ряд сульфатов кобальта: *эплоит* $CoSO_4 \cdot 4H_2O$, *мурхаузит* $CoSO_4 \cdot 6H_2O$, *биберит* $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Из сульфатов никеля намечен ряд $NiSO_4 \cdot 4H_2O$ – *Ni-гексагидрит* $NiSO_4 \cdot 6H_2O$.

6. Устойчивость образующихся минеральных ассоциаций зависит от погодно-

климатических условий. Они устойчивы лишь в сухое время года или в сухую жаркую или холодную погоду.

Во время дождей они растворяются в воде и смываются временными водными потоками. В это время сульфаты двухвалентного железа и марганца частично окисляются и подвергаются гидролизу с образованием их гидроксидов, сорбирующих слабо подвижные свинец, висмут, сурьму, мышьяк и редкие земли. Смытые дождевыми водами подвижные сульфаты сносятся в озеро на дне карьера, повышая их концентрации. Содержания цинка в воде озера достигали 468 мг/л.

7. Изучение современного минералообразования является одним из инструментов познания процессов гипергенеза и его моделирования.

Литература

Замана Л.В., Чечель Л.П. Геохимия дренажных вод горнорудных объектов вольфрамового рудника Бом-Горхон (Забайкалье) // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22, № 3. С. 267–273.

Замана Л.В., Чечель Л.П. Эколого-геохимическая оценка водоемов рудных карьеров Восточного Забайкалья // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Эволюция биосферы и техногенез», VI Всероссийского симпозиума с международным участием «Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий» и XIII Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана «Рациональное природопользование», «Современное минералообразование», посвященных 35-летию ИПРЭК СО РАН : Чита, 22–18 августа 2016 г. Чита, 2016. С. 123–125.

Зверева В.П. Современное минералообразование в техногенных системах оловорудных месторождений Дальнего Востока // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование : тр. I Всерос. симп. с междунар. участием и VII Всерос. чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана 7–10 ноября 2006 г. Чита : Поиск, 2006. С. 150–154.

Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л. : Недра, 1974. 399 с.

Онтоев Д.О. Стадийность минерализации и зональность месторождений Забайкалья. М. : Наука, 1974. 244 с.

Плюснин А.М., Жамбалова Д.И., Дабаева В.В. Миграция токсичных элементов в толще намывного хвостохранилища Джидинского ГОКа // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование: Труды V Всероссийского симпозиума с междунар. участием и XII Всероссийских чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана 10–12 декабря 2014 г. Чита : Поиск, 2014. С. 54–59.

Юргенсон Г.А. Проблемы минералогии геотехногенеза // Роль минералогических исследований в решении экологических проблем (теория, практика, перспективы развития.) Материалы к Годичному собранию ВМО 2002 г. Москва, 28–30 мая 2002 г. М., 2002. С. 202–204.

Юргенсон Г.А., Русаль О.С. Железистый ганнингит как продукт современного минералообразования в карьере Шерловгорского олово-полиметаллического месторождения (Юго-Восточное Забайкалье) // Литосфера. 2014. №5. С. 129–135.

Юргенсон Г.А., Сергутская О.С. Сульфаты магния и цинка в продуктах современного минералообразования из временных водотоков на техногенном делювии в прибрежной зоне водоема Шерловгорского карьера // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование : тр. II Всерос. симп. с междунар. участием и VIII Всерос. чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана 24–27 ноября 2008 г. Чита, Россия. Чита, 2008. С. 135–140.

Glukhova L.B., Frank Y.A., Danilova E.V., Avakyan M.R., Banks D., Tuovinen O.H., Karnachuk O.V. Isolation, Characterization, and Metal Response of Novel, Acid-Tolerant *Penicillium* spp. from Extremely Metal-Rich Waters at a Mining Site in Transbaikal (Siberia, Russia) // Microbial Ecology. 2018. V. 76, is. 4. P. 911–924.

Kasatkin A.V., Klopotov K.I., Plášil J. Supergene Minerals of Sherlova Gora // Mineralogical Almanac, Ltd. Lake-wood, CO80227, USA. 2014. V. 19, Is. 2. P. 94–139.

Sergutskaya O.S., Yurgenson G.A. The modern magnesium and zinc sulphates of the Sherlovogorsk tin poly-metallic mine. Proceedings for the 8th International Symposium on Geological and Mineragenetic correlation in the Contiguous Regions of China, Russia and Mongolia, China Sep. 21–28, 2009. P. 4–6.

Yurgenson G.A. Geotechnogenesis problems // J. Geosci. Res. NE Asia [Changchun, China]. 2004. V. 7, № 1. P. 92–96.

Yurgenson G.A., Yeriomin O.V. On the sequence and conditions of sulfates formation with different numbers of crystalline hydrate water in the landscape Sherlovogorsk mining district of the Southeast Transbaikalia, Russia // Golgschmidt-2014 Abstracts. 2014. P. 2811.

Yurgenson G.A., Kononov O.V. Sherlova Gora: a deposit for Gemstones and Rare Metals // Famous Mineral Localities of Russia: Sherlova Gora // Mineralogical Almanac, Ltd. Lakewood, CO80227, USA. 2014. V. 19, is. 2. P. 12–93.

Yurgenson G.A., Serhutskaia O.S. The modern magnesium and zinc sulphates of the Sherlovogorsk tin-poly-metallic mine // Geology and Resources. 2010. V.19, № 1. P. 4–6.

Авторы:

Юргенсон Георгий Александрович, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, лаборатория геохимии и рудогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, профессор, Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия.

E-mail: yurgga@mail.ru

Филенко Роман Андреевич, младший научный сотрудник, лаборатория геохимии и рудогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия.

E-mail: filrom@yandex.ru

Geosphere Research, 2018, 4, 32–43. DOI: 10.17223/25421379/9/4

G.A. Yurgenson^{1,2}, R.A. Filenko¹

¹*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia*

²*Transbaikal State University, Chita, Russia*

MODERN MINERAL FORMATION IN THE GEOTECHNOGENIC LANDSCAPE OF THE SHERLOVOGORSKY ORE DISTRICT

The results of studying modern mineral formation in the geotechnogenic landscape of the Sherlovogorsk ore region in the South-Eastern Transbaikalia are summarized. The area of the deposit belongs to the mountain forest steppe. It is characterized by a sharply continental dry climate. As a result of almost 300-year-old mining of tin-polymetallic, beryllium-bismuth-tungsten ores and gemstone raw materials, man-made arrays of mining wastes and substandard ores were formed. It has been established that under conditions of hypergenesis, intense oxidation of sulphides occurs with the formation of sulphate waters containing divalent iron, manganese, copper, zinc, cadmium, nickel and cobalt, magnesium. Here, from these waters, on the evaporative geochemical barriers, mineral associations of the sulfates of these chemical elements are formed. A feature of minerals is a wide isomorphism of cations with the formation of isomorphic series. The formation of sulphates of one cation with a variable number of crystal hydrate water molecules has also been established. For the group of kizerite, the following series was established: kieserite $MgSO_4 \cdot H_2O$ – gunningite $ZnSO_4 \cdot H_2O$ – szmikite $MnSO_4 \cdot H_2O$ and szomolnokite $FeSO_4 \cdot H_2O$, for the group of starkeyite: boyleite $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ – starkeyite $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ – rozenite $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ – aplowite $CoSO_4 \cdot 4H_2O$. Intermediate mineral phases with a different number of fractions of mutually replacing chemical elements were revealed inside the row. mineral phases with a different number of fractions of mutually replacing chemical elements were revealed inside the row. As a result, ferrous gunningite, starkeyite zincite, and other species are formed. The rows of sulphates of the same cation with a variable number of crystalline water for zinc and magnesium are represented most fully. Magnesium sulfates are represented by kieserite $MgSO_4 \cdot H_2O$, $MgSO_4 \cdot 3H_2O$, not yet described in the literature, starkeyite $MgSO_4 \cdot 4H_2O$, pentahydrate $MgSO_4 \cdot 5H_2O$, hexahydrate $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, epsomite $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Zinc sulfates are represented by the following: gunningite $ZnSO_4 \cdot H_2O$, boyleite $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$, bianchite $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, goslarite $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Copper sulfates are represented by chalcocyanite $CuSO_4$, monohydrate copper sulfate $CuSO_4 \cdot H_2O$, bonattite $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, and chalcantite $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. A series of cobalt sulphates was also detected: aplite $CoSO_4 \cdot 4H_2O$, moorhouseite $CoSO_4 \cdot 6H_2O$, Bieberite $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. A series of $NiSO_4 \cdot 4H_2O$ – Ni-hexahydrate $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ is outlined from nickel sulfates. Also, thin crusts of copper and zinc sulphates on snow and on the ice surface in winter as a result of cryomineragenesis were noted. The stability of the resulting mineral associations depends on weather and climatic conditions. They are stable only in the dry season or in dry hot or cold weather. During rains they dissolve in water and are washed away by temporary water flows. At this time, the ferrous and manganese sulphates are partially oxidized and undergo hydrolysis to form their hydroxides, sorbing weakly mobile lead, bismuth, antimony, arsenic and rare earths. Movable sulphates washed away by rainwater are carried to the lake at the bottom of the pit, increasing their concentration. The zinc content of the lake water reached 468 mg/l. The study of modern mineral formation is one of the tools for understanding the processes of hypergenesis.

Keywords: *modern mineral formation, sulphates, evaporative geochemical barrier, geotechnogenic landscape, Sherlovogorsk ore district.*

References

Zamana L.V., Chechel' L.P. *Geokhimiya drenaznykh vod gornorudnykh ob'ektov vol'framovogo rudnika Bom-Gorkhon (Zabajkal'e)* [Geochemistry of drainage waters of mining objects of Bom-Gorkhon tungsten mine (Transbaikalia)] // *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya*. 2014. T.22. №3. pp. 267–273. In Russian

Zamana L.V., Chechel' L.P. *Ekologo-geokhimicheskaya otsenka vodoemov rudnykh kar'erov Vostochnogo Zabajkal'ya* [Ecological and geochemical assessment of reservoirs of ore quarries in Eastern Transbaikalia] // *Materialy Vserossijskoj konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem «Evoljutsiya biosfery i tekhnogenez», VI Vserossijskogo simpoziuma s mezhdunarodnym uchastiem «Mineralogiya i geokhimiya landshafta gornorudnykh territorij» i XIII Vserossijskikh chtenij pamyati akademika A.E. Fersmana «Ratsional'noe prirodopol'zovanie», «Sovremennoe mineraloobrazovanie», posvyashchennykh 35-letiyu IPREK SO RAN*. 2016. pp. 123–125. In Russian

Zvereva V.P. *Sovremennoe mineraloobrazovanie v tekhnogennykh sistemakh olovorudnykh mestorozhdenij Dal'nego Vostoka* [Modern mineral formation in technogenic systems of tin ore deposits of the Far East] // *Mineralogiya i geokhimiya landshafta gornorudnykh territorij. Sovremennoe mineraloobrazovanie: Trudy I Vserossijskogo simpoziuma s mezhdunarodnym i VII Vserossijskikh Chtenij pamyati akad. A.E. Fersmana 7–10 noyabrya 2006 g.* Chita: Poisk. pp. 150–154. In Russian

Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L. *Termicheskij analiz mineralov i gornykh porod* [Thermal analysis of minerals and rocks]. Leningrad: Nedra, 1974. 399 p. In Russian

Ontoev D.O. *Stadijnost' mineralizatsii i zonal'nost' mestorozhdenij Zabajkal'ya* [The stadal nature of mineralization and zoning of Transbaikalia deposits]. Moscow: Nauka. 1974. 244 p. In Russian

Plyusnin A.M., Zhambalova D.I., Dabaeva V.V. *Migratsiya toksichnykh elementov v tolshche namynogo khvos-tokhranilishcha Dzhidinskogo GOKa* [Migration of toxic elements in the alluvial tailings of the Dzhida mining factory] // *Mineralogiya i geokhimiya landshafta gornorudnykh territorij. Ratsional'noe prirodopol'zovanie. Sovremennoe mineraloobrazovanie: Trudy V Vserossijskogo simpoziuma s mezhdunarodnym uchastiem i XII Vserossijskikh Chtenij pamyati akad. A.E. Fersmana 10–12 dekabrya 2014 g.* Chita: Poisk, 2014. pp. 54–59. In Russian

Yurgenson G.A. *Problemy mineralogii geotekhnogeneza* [Problems of mineralogy geotechnogenesis] // *Rol' mineralogicheskikh issledovanij v reshenii ekologicheskikh problem (teoriya, praktika, perspektivy razvitiya.) Materialy k Godichnomu sobraniyu VMO 2002 g.* Moskva, 28–30 maya 2002 g. Moscow, 2002. pp. 202–204. In Russian

Yurgenson G.A., Rusal' O.S. *Zhelezistyj ganningit kak produkt sovremennogo mineraloobrazovaniya v kar'ere Sherlovogorskogo olovo-polimetallicheskogo mestorozhdeniya (Yugo-Vostochnoe Zabajkal'e)* [Ferrous gunningite, a product of modern mineral formation in the quarry Sherlovogorsk tin-polimetallic deposit (South-Eastern Transbaikalia)] // *Litosfera*. 2014. №5. pp. 129–135. In Russian

Yurgenson G.A., Sergutskaya O.S. *Sulfaty magniya i tsinka v produktakh sovremennogo mineraloobrazovaniya iz vremennykh vodotokov na tekhnogenom delyuvii v pribrezhnoj zone vodoyoma Sherlovogorskogo kar'era* [Magnesium and zinc sulfates in products of modern mineral formation from temporary streams on technogenic deluvium in the coastal zone of the reservoir of the Sherlovogorsky open pit] // *Mineralogiya i geokhimiya landshafta gornorudnykh territorij. Sovremennoe mineraloobrazovanie: Trudy II Vserossijskogo simpoziuma s mezhdunarodnym uchastiem i VIII Vserossijskikh chtenij pamyati akad. A.E. Fersmana 24–27 noyabrya 2008 g.* Chita, Rossiya. Chita, 2008. pp. 135–140. In Russian

Glukhova L.B., Frank Y.A., Danilova E.V., Avakyan M.R., Banks D., Tuovinen O.H., Karnachuk O.V. Isolation, Characterization, and Metal Response of Novel, Acid-Tolerant Penicillium spp. from Extremely Metal-Rich Waters at a Mining Site in Transbaikalia (Siberia, Russia) // *Microbial Ecology*. 2018. V. 76. Is. 4. pp. 911–924.

Kasatkin A.V., Klopotov K.I., Plášil J. Supergene Minerals of Sherlova Gora // *Mineralogical Almanac, Ltd. Lakewood, CO80227, USA*, 2014. V. 19. Is. 2. pp. 94–139.

Sergutskaya O. S., Yurgenson G.A. The modern magnesium and zinc sulphates of the Sherlovogorsk tin poly-metallic mine. Proceedings for the 8th International Symposium on Geological and Mineragenetic correlation in the Contiguous Regions of China, Russia and Mongolia., China Sep.21-28, 2009. p. 4–6.

Yurgenson G.A. Geotechnogenesis problems // *J. Geosci. Res. NE Asia [Changchun, China]*. 2004. V. 7. № 1. pp. 92–96.

Yurgenson G.A. and Yeriomin O.V. On the sequence and conditions of sulfates formation with different numbers of crystalline hydrate water in the landscape Sherlovogorsk mining district of the Southeast Transbaikalia, Russia // *Goldschmidt-2014 Abstracts*. 2014. p. 2811.

Yurgenson G.A., Kononov O.V. Sherlova Gora: a deposit for Gemstones and Rare Metals // *Famous Mineral Localities of Russia: Sherlova Gora* // *Mineralogical Almanac, Ltd. Lakewood, CO80227, USA*. 2014. V. 19. Is. 2. pp. 12–93.

Yurgenson G.A., Serhutsкая O.S. The modern magnesium and zinc sulphates of the Sherlovogorsk tin-poly-metallic mine // *Geology and Resources*. 2010. V.19. № 1. pp. 4–6.

Authors:

Yurgenson Georgiy A., Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Chief Researcher, Laboratory of Geochemistry and Ore Genesis, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, professor, Chemistry department, Transbaikal State University, Chita, Russia.

E-mail: yurgga@mail.ru

Filenko Roman A., Junior Researcher, Laboratory of Geochemistry and Orogenesis, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia.

E-mail: filrom@yandex.ru