

ГИПЕРГЕННЫЕ СУЛЬФАТЫ ГРУППЫ РОЦЕНИТА ШЕРЛОВОГОРСКОГО ОЛОВО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗАБАЙКАЛЬСКОГО КРАЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке СНМ-2014.

Представлены результаты изучения минералов группы роценита $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, образующихся в зоне гипергенеза в карьере Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения Сопка Большая. Установлены ряды изоморфных элементов, определяющих разнообразие состава каждого представителя группы, уточнен тип изоморфизма, определены минералы по способности образования твердых растворов. Рассчитаны эмпирические формулы изученных минералов: бойлеита, роценита и старкеита. Впервые в России для старкеита и бойлеита получены термограммы, указывающие на 2-ступенчатую дегидратацию. Приведены коэффициенты водной миграции для кадмия и цинка в пределах карьера месторождения, определена интенсивность их миграции.

Ключевые слова: гипергенные сульфаты; старкеит; бойлеит; роценит; изоморфизм; формула; термограмма; миграция; кадмий; цинк.

Шерловогорское олово-полиметаллическое месторождение находится в восточной части Забайкальского края в Борзинском районе, недалеко от п. Шерловая Гора, в пределах юго-восточных отрогов Адун-Челонского хребта и западной части Харанорской депрессии. Месторождение Сопка Большая отрабатывалось открытым способом до 1993 г., после прекращения разработки карьер был затоплен (рис. 1). Основные рудные минералы месторождения представлены пиритом, арсенопиритом, сфалеритом, галенитом, касситеритом, станнином и др., нерудные – кварцем, хлоритом, турмалином, полевыми шпатами, кальцитом и др. В результате процессов выветривания материал стенок карьера подвергается постоянному изменению, окисление сульфидов приводит к образованию кислых растворов, которые на испарительном геохимическом барьере образуют разноцветные корки, натёчности и выцветы гипергенных минеральных образований, которые представлены водорастворимыми сульфатами [1. С. 275].



Рис. 1. Карьерное озеро месторождения (фото автора)

Отбор проб минеральных агрегатов проводился в летнее время в период отсутствия атмосферных осадков. Полевые исследования показали, что сульфатные агрегаты широко развиты по стенкам карьера, по берегу карьерного озера, в укромных местах – под глы-

бами и в расщелинах – они сохраняются и в период атмосферных осадков. Эти минералы образуются в виде гроздевидных, порошковатых, скрытокристаллических масс, волосовидных, столбчатых и игольчатых кристаллов, на ощупь хрупкие, мягкие, размеры образцов колеблются от 5–6 и до десятков сантиметров, от тонких корочек толщиной 2–3 мм до достаточно объемных агрегатов, заполняющих полости в породах и рудах (рис. 2).

Сульфаты образуют ассоциации минералов групп кизерита ($\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$), роценита ($\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), халькантита ($\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), гексагидрита ($\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), эпсомита ($\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), мелантерита ($\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и галотрихита ($\text{Me}^{2+}\text{Al}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$), где Me^{2+} – железо, магний, медь, цинк, кобальт, никель, марганец. Часто они имеют охристую окраску за счет присутствия оксидов и гидроксидов железа.

В основу публикации положены исследования минералов группы роценита, представленной старкеитом $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, роценитом $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, бойлеитом $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, эплоуитом $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, илезитом $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Они образуют параллельно шестоватые или мелкозернистые, землистые, порошковатые массы, корки белого и светло-серого цвета, обнаружены на гроздевидных агрегатах галотрихита $\text{FeAl}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ или пиккеренгита $\text{MgAl}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, обрастают столбчатые кристаллы гексагидрита $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и бианкита $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Рис. 2. Проявление гипергенных минералов на стенках карьера (фото автора)

Минеральный состав сульфатов определялся рентгеноструктурным анализом в Институте земной коры СО РАН на дифрактометре ДРОН-3 на медном $K\alpha$ -излучении и в порошковой камере Дебая РКД 57,3 мм на $FeK\alpha$ -излучении (аналитик З.Ф. Ущাপовская), химический анализ – атомно-абсорбционным, гравиметрическим, фотометрическим, титриметрическим методами в аккредитованных лабораториях ОАО «ЛИЦИМС» (аналитики Р.Ю. Комлев, Л.В. Мурзина) и ЗАО «SGS Восток Лимитед» методами масс-спектрометрии, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS и ICP-AES) на термоанализаторе Perkin Elmer NexION 300D, дифференциальный термический анализ проводился

автором на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter фирмы «NETZSCH» в платиновых тиглях, скорость нагрева составляла $10^\circ C/мин$, атмосфера – аргон, навеска пробы 10 мг.

Минералы данной группы образуют между собой серии твердых растворов, предел смесимости которых до сих пор не определен [2. С. 313], являются достаточно редкими и малоизученными. По сравнению с другими группами, минералы группы роценита метастабильные, тем не менее существуют единичные данные об эмпирической формуле минералов, здесь также приведены формулы более водных членов ряда – сульфатов группы гексагидрита и галотрихита (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав минералов группы роценита, гексагидрита и галотрихита по литературным источникам

Минерал	Химическая формула	Источник
Роценит $FeSO_4 \cdot 4H_2O$	$(Fe_{0,78}Mn_{0,11}Mg_{0,09})_{\Sigma=0,98}SO_4 \cdot 3,85H_2O$ $(Fe_{0,95}Cu_{0,05})SO_4 \cdot 4H_2O$	[2. Vol. 40. P. 313; 3. С. 761]
Старкеит $MgSO_4 \cdot 4H_2O$	$(Mg_{0,86}Fe_{0,12})_{\Sigma=0,98}(SO_4)_{1,02} \cdot 4H_2O$	[4. Дата обращения: 10.03.2015]
Бойлеит $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$	$(Zn_{0,84}Mg_{0,16})SO_4 \cdot 4H_2O$	[4. Дата обращения: 10.03.2015]
Эплоуит $CoSO_4 \cdot 4H_2O$	$(Co_{0,50}Mn_{0,25}Ni_{0,22}Cu_{0,01}Fe_{0,01}Zn_{0,01})_{\Sigma=1,00}SO_4 \cdot 4H_2O$	[4. Дата обращения: 10.03.2015]
Илезит $MnSO_4 \cdot 4H_2O$	$(Mn_{0,62}Mg_{0,40})_{\Sigma=1,02}SO_4 \cdot 4,2H_2O$ $(Mn_{0,70}Zn_{0,16}Fe_{0,13})_{\Sigma=0,99}SO_4 \cdot 3,89H_2O$	[2. Vol. 40. P. 313]
Гексагидрит	$(Mg_{0,73}Ni_{0,27})SO_4 \cdot 6H_2O$	[2. Vol. 40. P. 310]
Бианкит	$(Zn_{0,65}Fe_{0,33})_{\Sigma=0,98}SO_4 \cdot 5,89H_2O$	[2. Vol. 40. P. 309]
Галотрихит	$(Fe^{2+}_{0,97}Mg_{0,02}Mn_{0,01})(Al_{1,98}Fe^{3+}_{0,02})(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ $(Fe_{0,98}Ni_{0,02})Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$	[4. Дата обращения: 19.08.2015]
Пиккеренгит	$(Mg_{0,93}Mn_{0,07})Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ $(Mg_{0,88}Mn_{0,12})Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$	[5. Дата обращения: 19.08.2015; 4. Дата обращения: 19.08.2015]

Как видно из табл. 1, реальный состав минеральных индивидов отличается от теоретической формулы, для них свойствен изовалентный изоморфизм катионов. Кроме Mg, Fe, Zn, Mn, Co в состав минералов могут входить изоморфно Cd, Ni, Ca, Cu. Так, обнаруженный в зоне гипергенеза Шерловогорского месторождения редкий минерал ганнингит имеет формулу $(Zn_{0,68}Fe_{0,17}Mg_{0,04}Mn_{0,02}Cu_{0,01}Cd_{0,002}Ca_{0,007})_{0,929}(SO_4)_4 \cdot 1,53H_2O$ [6. № 5. С. 132]. Среди сульфатов как этой группы, так и других распространен неограниченный изоморфизм, например изоморфная серия мелантерит-эпсомит (Me-Эп) имеет точку перехода моноклинной фазы $FeSO_4$ в ромбическую $MgSO_4$, отвечающую составу $Me_{80}Эп_{20}$ [7. С. 30]. Сульфаты группы роценита представляют собой твердый раствор замещения, кристаллизующийся в моноклинной сингонии, относятся к сульфатам с октаэдрической координацией двух- и трехвалентных катионов, их структура представлена кластерами $[M_2(TO_4)_2O_8]$, состоящими из двух сульфатных тетраэдров и двух катионных октаэдров, соединенных между собой вершинами, отдельные кластеры объединяются между собой в полиэдры за счет водородных связей (рис. 3) [8. Vol. 40. P. 31].

Для расчета изоморфного замещения использовались эмпирические правила изоморфизма. Область, наиболее благоприятная для образования твердых растворов, ограничивается разностью электроотрицательностей 0,4 и 15%-ной разницей атомных радиусов [9. С. 189].

Согласно расчетам, для каждого катиона в минерале определены изоморфные элементы (табл. 2), раз-

деленные на группы по возможности образования широких или непрерывных твердых растворов замещения.

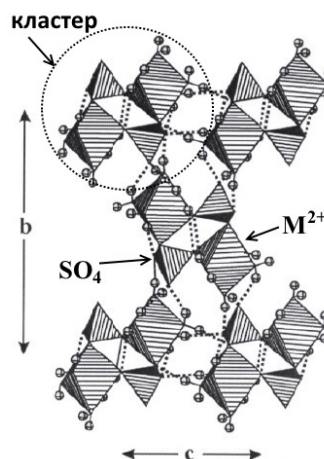


Рис. 3. Структура сульфатов группы роценита, представленная кластерами $[M_2(TO_4)_2O_8]$, где $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn, Mg$; $T = S^{6+}$; $O = O, OH, H_2O$

В соответствии с правилом Гольдшмидта о том, что ион с меньшим радиусом будет входить в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с большим радиусом, занимающий ту же позицию, для изоморфных элементов выстраивается ряд (в порядке увеличения ионного радиуса): $Al < Cu < Mg < Ni < Co < Zn = Fe < Mn < Cd < Ca$. Степень полимеризации катионно-анионных полиэдров в структуре сульфатов зависит

от содержания воды, дегидратация приводит к увеличению степени полимеризации [10. С. 65]. Таким образом, число изоморфных элементов в сульфатах обратно пропорционально количеству кристаллогидратной воды в минерале.

Для уточнения состава и расчета эмпирических формул минералов были использованы результаты химического анализа, который показал, что среди Шерловгорских образцов не был обнаружен минерал эплоуит $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, хотя данными рентгеноструктурного анализа был определен, содержание кобальта

в этих пробах менее 1%. Основные линии рентгенограмм изученных минералов (3,40; 3,96–3,97; 4,45–4,47; 5,44–5,45; 6,80–6,86) характерны для сульфатов группы роценита, однако схожесть ключевых линий для каждого минерала затрудняет точную идентификацию сульфата, и именно химический анализ микроэлементов дает более полное уточнение состава. Результаты анализов Шерловгорских сульфатов представлены в табл. 3, в составе преобладают цинк, магний, железо, никель, марганец; содержание кадмия, кальция, кобальта и меди менее 1%.

Таблица 2

Изоморфное замещение двухвалентных металлов в сульфатах

Минерал	Замещаемый элемент	Неограниченное замещение	Ограниченное замещение	Маловероятное замещение
Старкеит	Mg	Zn	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	Ca, Cd
Бойлеит	Zn	$\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}, \text{Ni}^{2+}$	Ca
Роценит	Fe^{2+}	$\text{Zn}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	$\text{Mg}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}$	Ca
Эплоуит	Co^{2+}	$\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	$\text{Mg}, \text{Cu}^{2+}$	Cd, Ca
Илезит	Mn^{2+}	$\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}$	$\text{Ca}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mg}, \text{Ni}^{2+}$	–
Галотрихит, пиккеренгит	Al	Fe^{3+}	–	–

Таблица 3

Содержание металлов в сульфатах, %

№ п/п	Проба	Mg	Zn	Fe	Cu	Ni	Co	Cd	Mn	Ca	Al
1	ШГ-07-255-1	5,0	7,795	0,048	0,324	3,909	0,02	0,191	3,994	0,284	0,86
2	ШГ-12-07-СМО-1	5,869	9,599	0,0003	0,001	3,789	0,179	0,100	3,326	0,261	0,003
3	ШГ-10-124-СМО-1	4,016	18,993	0,228	0,287	0,186	0,011	0,103	0,849	1,708	0,43
4	ШГ-10-123-СМО	1,575	10,0	17,528	0,197	0,143	0,004	0,09	0,364	0,345	0,535
5	ШГ-11-СМО-16	1,543	8,977	13,909	0,359	0,111	0,004	0,07	0,229	0,379	0,715
6	ШГ-12-07	9,03	6,92	0,0003	0,002	6,019	0,419	0,038	2,655	0,263	0,004
7	ШГ-07-248	2,48	1,35	0,063	0,093	0,016	0,0072	0,106	1,567	0,312	3,68
8	ШГ-10-СМО-01	1,07	2,34	0,388	0,142	0,008	0,0071	0,078	1,78	0,086	3,32

Рассчитанные эмпирические формулы Шерловгорских минералов группы роценита выглядят следующим образом:

Старкеит: ШГ-07-255-1

$(\text{Mg}_{0,52}\text{Zn}_{0,32}\text{Ni}_{0,14}\text{Mn}_{0,13})_{1,11}\text{SO}_4 \cdot 3,89\text{H}_2\text{O}$

ШГ-12-07-СМО-1

$(\text{Mg}_{0,41}\text{Zn}_{0,24}\text{Mn}_{0,22}\text{Ca}_{0,014}\text{Cu}_{0,010}\text{Cd}_{0,0034}\text{Fe}_{0,0017}\text{Ni}_{0,0015})_{0,901}\text{SO}_4 \cdot 4,11\text{H}_2\text{O}$

Бойлеит: ШГ-10-124-СМО-1

$(\text{Zn}_{0,65}\text{Mg}_{0,32}\text{Mn}_{0,09})_{1,02}\text{SO}_4 \cdot 3,85\text{H}_2\text{O}$

Роценит: ШГ-10-123-СМО

$(\text{Fe}_{0,63}\text{Zn}_{0,34}\text{Mg}_{0,14})_{1,11}\text{SO}_4 \cdot 3,99\text{H}_2\text{O}$

ШГ-11-СМО-16 $(\text{Fe}_{0,525}\text{Zn}_{0,308}\text{Mg}_{0,142}\text{Ca}_{0,021})_{1,009}\text{SO}_4 \cdot 3,99\text{H}_2\text{O}$

Гексагидрит: ШГ-12-07

$(\text{Mg}_{0,732}\text{Zn}_{0,208}\text{Ni}_{0,194}\text{Mn}_{0,095})_{1,229}(\text{SO}_4)_{0,914} \cdot 3,89\text{H}_2\text{O}$

Пиккеренгит: ШГ-07-248

$(\text{Mg}_{0,819}\text{Mn}_{0,220}\text{Zn}_{0,166})_{1,205}\text{Al}_{2,190}(\text{SO}_4)_{0,819} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

ШГ-10-СМО-01

$(\text{Mg}_{0,377}\text{Zn}_{0,307}\text{Mn}_{0,277}\text{Fe}_{0,059})_{1,02}\text{Al}_{2,12}(\text{SO}_4)_{3,856} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Для изученных сульфатов характерно высокое содержание цинка в сульфатах магния, магния в сульфатах цинка, цинка и магния в сульфатах железа, что отличает их от представленных в табл. 1 минералов этой группы. Такая же картина прослеживается и в гексагидрите и пиккеренгите Шерловгорского месторождения.

Составы всех проанализированных сульфатов группы роценита показаны на треугольной диаграмме

$\text{MgSO}_4\text{--ZnSO}_4\text{--FeSO}_4$, здесь отчетливо видно, что преобладают цинково-магниево-железные сульфаты (рис. 4).

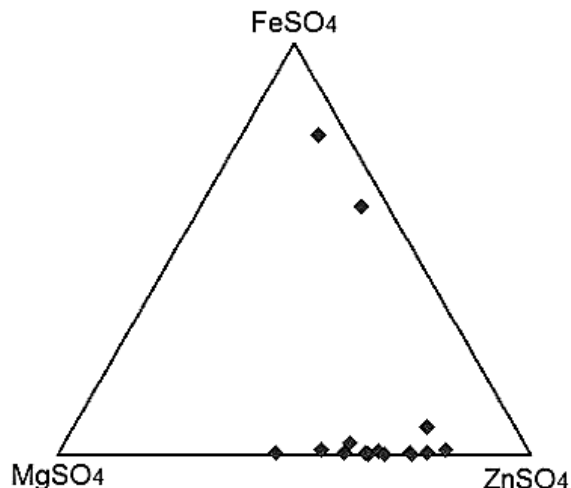


Рис. 4. Положение изученных сульфатов на диаграмме Mg–Zn–Fe

Повышенная концентрация цинка объясняется нахождением природно-техногенной системы в кульминационной стадии процесса окисления, которая характеризуется наличием большого количества водорастворимых сульфатов металлов, сульфиды которых менее устойчивы в окислительных условиях, в первую очередь сфалерит, халькопирит и галенит.

Термограммы изученных сульфатов (рис. 5) показывают 2-ступенчатую дегидратацию минералов в диапазоне температур от 50 до 400°C, 3 молекулы воды выделяются при температуре от 50 до 200°C и сульфат переходит в наиболее устойчивую форму – моногидратную, в диапазоне 200–400°C удаляется последняя молекула воды и минерал превращается в безводную соль, в диапазоне температур 600–1000°C идет процесс десульфатизации с образова-

нием при температуре выше 746°C новых фаз – цинкита ZnO и периклаза MgO . На термограмме образца ШГ-10-124-СМО-1 кроме бойлеита наблюдается эндотермический эффект с максимумом при температуре 326,4°C, указывающий на дегидратацию пиккеренгита $MgAl_2[SO_4]_4 \cdot 22H_2O$, при температуре 806,7°C идет процесс десульфатизации минерала с образованием еще одной новой фазы – оксида алюминия Al_2O_3 .

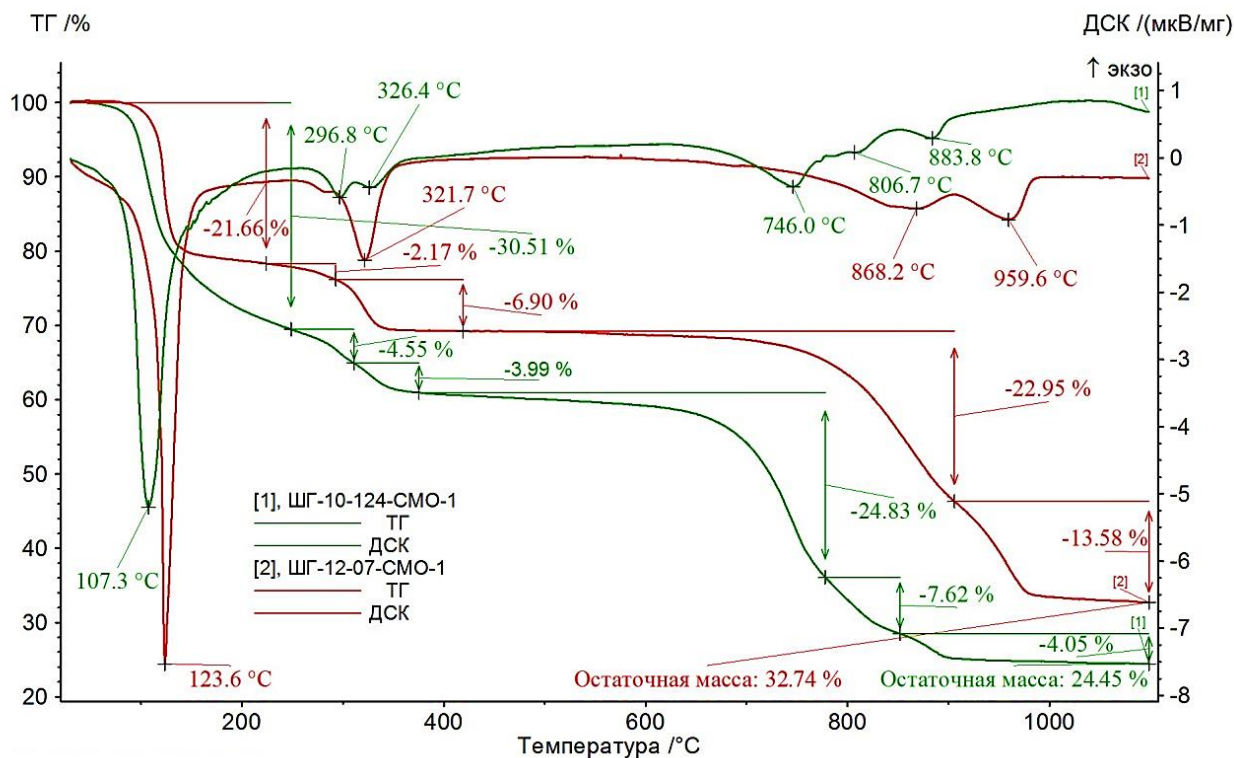


Рис. 5. ТГ и ДСК образцов ШГ-12-07-СМО-1 и ШГ-10-124-СМО-1

Благодаря высокой растворимости сульфаты являются водными мигрантами. Согласно данным химического анализа, содержание многих элементов в пробах превышает кларк земной коры в несколько раз (в порядке уменьшения): Cd, Zn, Bi, Se, S, Te, U, W, Yb, Cu, Ni, Mn, Y, Be, Co, Dy, Er, Gd, Ho, In, Sm, As, La, Li, Mg, Pb, Mo, Nd, Tb. Для кадмия превышение в среднем составляет 11000 раз, цинка – 1280. Концентрация кадмия в рудах карьера составляет в среднем 0,1%, аккумулируется он в сульфидах, большей частью в сфалеритах. В гипергенных сульфатах среднее значение составляет 0,2%, и здесь он также присутствует совместно с цинком, интенсивность миграции кадмия в карьере оценивается как средняя $K_{Cd}=0,82$, для цинка – очень сильная $K_{Zn}=10,4$. В данном случае интенсивность миграции может рассматриваться и как кларк концентрации. Анализ корреляционных связей между химическими элементами в изученных минералах показал наличие отрицательной корреляции между кадмием и магнием, как следствие, повышенное содержание магния как в собственных минералах, так и в виде изоморфной примеси в сульфатах цинка и железа ограничивает вхождение в минерал

кадмия, тем самым уменьшая его водную миграцию. Однако, по данным Е.В. Белогуб [10. С. 113] отличительной чертой сульфатных водоемов, в данном случае карьерного озера, является их обогащение редкими металлами, особенно кадмием, концентрация которого в остаточном растворе возрастает экспоненциально, что в случае раскристаллизации такого раствора приведет к образованию кадмиевых аналогов цинксодержащих сульфатов. Тогда концентрация кадмия увеличится до 10–15%, а учитывая его токсичность, он окажет заметное негативное влияние на окружающую среду. Учитывая, что ион Cd^{2+} подвижен в окислительной кислой, слабокислой и нейтральной средах, миграция его будет значительной, кроме того, он мигрирует во взвешенном и воздушном состояниях, содержание кадмия в донном осадке карьерного водоема составляет 13,2 мг/кг.

Выводы: 1) впервые в России для Шерловгорских сульфатов группы роценита были рассчитаны эмпирические формулы старкеита, бойлеита и роценита, по сравнению с известными находками описанные роцениты преимущественно цинково-магнєвые и не содержат марганца, старкеиты – цинковые и не со-

держат железа, бойлеит имеет дополнительно марганец, в общем виде их составы можно выразить формулой: старкеиты – $(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, бойлеит – $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, роцениты – $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

2) для старкеита и бойлеита установлен 2-ступенчатый выход воды в диапазоне от 50 до 400°C: сначала удаляются 3 молекулы воды и сульфат переходит в устойчивую моногидратную форму, которая обезвоживается при более высоких температурах;

3) при температуре выше 746°C на термограммах фиксируется образование новых фаз – цинкита ZnO , периклаза MgO и оксида алюминия Al_2O_3 ;

4) сульфаты группы роценита не образуются непосредственно по сульфидам, а являются продуктами дегидратации более водных членов ряда: пикеренгита, галотрихита, бианкита и гексагидрита, причем почти полностью заимствуют их катионный состав;

5) гипергенные сульфаты выступают в роли концентраторов и минералов-носителей большого количества химических элементов, многие из которых являются токсичными и при этом мигрируют как в кислых, так и щелочных средах, распространяясь на большие расстояния от места загрязнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергутская О.С. Современные сульфаты магния, цинка и меди в карьере Шерловогорского месторождения (Забайкальского края) // Материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами». Томск : Изд-во НТЛ, 2012. С. 275–278.
2. Jambor J.L., Nordstrom D.K., Alpers C.N. Metal-sulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation // Sulfate Minerals. Rev. Miner. Geochem. 2000. Vol. 40. P. 303–350.
3. Jambor J.L., Traill R.J. On rozenite and siderotil // Can. Mineral. 1963. № 7. P. 751–763.
4. Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals (RRUFF). URL: <http://rruff.info/doclib/hom> (даты обращения: 10.03.2015, 19.08.2015).
5. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов (WWW-МИНКРИСТ). URL: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus> (дата обращения: 19.08.2015).
6. Юргенсон Г.А., Русаль О.С. Железистый ганнингит как продукт современного минералообразования в карьере Шерловогорского оловополиметаллического месторождения (Юго-Восточное Забайкалье) // Литосфера. 2014. № 5. С. 129–135.
7. Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Минералы зоны гипергенеза. Владивосток : Дальнаука, 2007. 165 с.
8. Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Burns P.C. The crystal Chemistry of Sulfate Minerals // Sulfate Minerals. Rev. Miner. Geochem. 2000. Vol. 40. P. 1–112.
9. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М. : Наука, 1977. 251 с.
10. Белогуб Е.В., Щербакова Е.П., Никандрова Н.К. Сульфаты Урала: распространенность, кристаллохимия, генезис. М. : Наука, 2007. 160 с.

Статья представлена научной редакцией «Науки о земле» 28 сентября 2015 г.

HYPERGENE SULFATES OF THE ROZENITE GROUP OF THE SHERLOVOGORSK TIN-POLYMETALLIC DEPOSIT OF TRANSBAIKAL KRAI

Tomsk State University Journal, 2015, 400, 414–419. DOI: 10.17223/15617793/400/62

Rusal Olga S. Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology of the SB of the RAS (Chita, Russian Federation). E-mail: sergutskaia@mail.ru

Keywords: hypergene sulfates; starkeyite; boyleite; rozenite; isomorphism; formula; thermogram; migration; cadmium; zinc.

Hypergene sulfates are prevalently received due to oxidation of sulfide-bearing rocks and ores that form the walls of the pit and storage of washery refuse. They are formed as powder, cryptocrystalline masses, hairlike and needle crystals; they often have other colors due to the presence of iron oxides and hydroxides. Minerals are hydrated sulfates of divalent metals: iron, magnesium, copper, zinc, cobalt, nickel, manganese. The rozenite group minerals: starkeyite, rozenite, boyleite, aplowite, illesite, were taken for research. Their simplified formula is $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, wherein Me_2 : Fe, Mg, Zn, Mn, Co. The actual composition of mineral individuals differs from the theoretical formula, there is isovalent substitution of cations. Besides Mg, Fe, Zn, Mn, and Co, the composition of minerals may also include Cd, Ni, Ca, Cu. There is unlimited isomorphism. The difference of electronegativity 0.4 and 15 % difference in atomic radius are limited to the area most favorable for the formation of solid solutions. For each cation in the mineral isomorphic elements are identified, divided into groups according to the potential to form wide or continuous solid solutions of substitution, according to calculations. The composition is given and empirical formulas calculated of starkeyite, boyleite and rozenite from the Sherlovogorsk deposit. Thermograms of the studied sulfates show two-stage dehydration of water in the temperature range from 50 to 400° C. The sulfates are water migrants due to their high solubility. Besides isomorphic elements, other elements: Al, Ba, Be, Bi, Cl, Cr, Cs, Mo, F, Sb, Pb, Sn, As, V, W, REE, etc. are involving in the migration stream. The content of many elements in the samples exceeds the percentage abundance of crust by several times (in descending order): Cd, Zn, Bi, Se, S, Te, U, W, Yb, Cu, Ni, Mn, Y, Be, Co, Dy, Er, Gd, Ho, In, Sm, As, La, Li, Mg, Pb, Mo, Nd, Tb. Cadmium is closely connected with zinc; both in sphalerite and in hypergene mineral formations it is an isomorphic impurity. The ratio of water migration of cadmium indicates average migration intensity, in contrast to zinc coefficients with very strong migration intensity. Migration intensity in this case can be regarded as accumulation intensity. Then, by evaporation of a sulfate reservoir, cadmium concentration in the residual solution grows exponentially. The devitrification of such a solution would lead to the formation of zinc-containing analogs of cadmium sulfates. Cadmium and above indicated elements exceeding the percentage abundance of crust have a serious ecological impact on the environment, as a deposit is in the culminating stage of its development when there is a maximum number of sulfates, which are concentrators of many toxic chemical elements and involve them in the migration stream.

REFERENCES

1. Sergutskaya, O.S. (2012) [Modern sulfates, magnesium, zinc and copper in the career field Sherlovaya (Trans-Baikal Krai)]. *Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi porodami* [Geological evolution of the interaction of water with rocks]. Proceedings of the All-Russian conference with participation of foreign scientists. Tomsk: NTL. pp. 275–278. (In Russian).
2. Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. & Alpers, C.N. (2000) Metal-sulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation. *Sulfate Minerals. Rev. Miner. Geochem.* 40. pp. 303–350. DOI: 10.2138/rmg.2000.40.6
3. Jambor, J.L. & Traill, R.J. (1963) On rozenite and siderotil. *Can. Mineral.* 7. P. 751–763.
4. Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals (RRUFF). Available from: <http://rruff.info/doclib/hom>. (Accessed: 10 March 2015, 19 August 2015).
5. Crystallographic and Crystallochemical Database for minerals and their structural analogues (WWW-MINKRIST). Available from: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus>. (Accessed: 19 August 2015). (In Russian).
6. Yurgenson, G.A. & Rusal', O.S. (2014) Ferrous gunningite, a product of modern mineral formation in the quarry Sherlovogorsk tin-polimetallic deposit (South-Eastern Transbaikalia). *Litosfera – Lithosphere*. 5. pp. 129–135. (In Russian).
7. Yakhontova, L.K. & Zvereva, V.P. (2007) *Mineraly zony gipergeneza* [Minerals of the supergene zone]. Vladivostok: Dal'nauka.
8. Hawthorne, F.C., Krivovichev S.V. & Burns, P.C. (2000) The crystal Chemistry of Sulfate Minerals. *Sulfate Minerals. Rev. Miner. Geochem.* 40. pp. 1–112. DOI: 10.2138/rmg.2000.40.1
9. Urusov, V.S. (1977) *Teoriya izomorfnoy smesimosti* [The theory of isomorphous miscibility]. Moscow: Nauka.
10. Belogub, E.V., Shcherbakova, E.P. & Nikandrova, N.K. (2007) *Sul'faty Urala: rasprostranennost', kristallokhimiya, genezis* [Sulfates of the Urals: prevalence, crystal, genesis]. Moscow: Nauka.

Received: 28 September 2015