
МИНЕРАЛОГИЯ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ БАРИТ-СВИНЦОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-III, ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН

© 2022 г. Д. чл. А. И. Брусницын¹, *, Е. Н. Перова¹, Е. С. Логинов¹,
д. чл. Н. В. Платонова², **, Л. А. Панова², д. чл. О. С. Верещагин¹, д. чл. С. Н. Бритвин³, ***

¹Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра минералогии,
пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр Рентгенодифракционные
методы исследования, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии,
пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

*e-mail: a.brusnitsin@spbu.ru

**e-mail: natalia.platonova@spbu.ru

***e-mail: sergei.britvin@spbu.ru

Поступила в редакцию 05.08.2022 г.

После доработки 29.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Месторождение Ушкатын-III в Центральном Казахстане представляет собой комплексный объект, объединяющий экономически значимые залежи: а) гидротермальных руд свинца и барита, б) гидротермально-осадочных руд железа и марганца, в) гипергенных (окисленных) руд свинца и барита. В рамках данного исследования изучена минералогия зоны окисления барит-свинцовых руд. Неокисленные гидротермальные барит-свинцовые руды почти нацело сложены кальцитом, баритом и галенитом, типичными второстепенными минералами являются кварц, пирит, мусковит-фенгит, калиевый полевой шпат, альбит и флюорит, среди аксессуарных фаз наиболее характерны гематит, сфалерит, халькопирит, шамозит и апатит. Спорадически в рудах встречаются скопления Fe–Mn карбонатов: родохрозита и обогащенного марганцем сидерита. В зоне окисления происходит растворение кальцита, замещение галенита церусситом и фосфатами свинца (пироморфитом и фосфогедифаном), образование за счет полевых шпатов, шамозита и слюды монтмориллонита и каолинита, а за счет пирита и, отчасти, гематита – гётита. Барит в зоне окисления остается устойчивым, но подвергается локальной перекристаллизации и перераспределению. Главные процессы изменения руд происходят в такой последовательности: 1) ассоциации исходных руд: кальцит + барит + галенит ± кварц ± пирит ± гематит ± полевые шпаты ± мусковит ± шамозит → 2) ассоциации слабо окисленных руд: кальцит + барит + церуссит + пироморфит (фосфогедифан) + кварц ± галенит ± пирит ± гематит ± гётит ± мусковит ± шамозит ± монтмориллонит → 3) ассоциации сильно окисленных руд: барит + церуссит + пироморфит (фосфогедифан) + кварц + монтмориллонит + каолинит ± галенит ± гематит ± гётит ± мусковит. Основной объем зоны окисления сложен сильно окисленными рудами. По сравнению с кальцитом Mn–Fe карбонаты менее растворимы, поэтому на ранних стадиях развития зоны окисления они сохраняются в ассоциации с галенитом, баритом, церусситом, фосфогедифаном, кварцем, шамозитом и некоторыми другими минералами. На поздних стадиях родохрозит и обогащенный марганцем сидерит полностью замещаются оксидами трех- и четырехвалентного марганца.

Ключевые слова: минералы барит-свинцовых руд, зона окисления сульфидных месторождений, Ушкатын-III

DOI: 10.31857/S0869605522050021

ВВЕДЕНИЕ

Месторождение Ушкатын-III находится в Центральном Казахстане в 300 км юго-западной г. Караганда, в 15 км к северо-востоку от поселка Жайрем. Оно относится к наиболее ярким представителям месторождений, так называемого атасуйского типа. Отличительной чертой этих объектов является сочетание в пределах единой осадочной толщи стратиформных залежей железных, марганцевых и полиметаллических (барит-свинцовых и/или свинцово-цинковых ± барит) руд (Шерба, 1964, 1967; Рожнов, 1967). На месторождении Ушкатын-III преобладают марганцевые и барит-свинцовые руды, в существенно меньшем количестве присутствуют железные руды. В приповерхностных горизонтах месторождения развита мощная кора выветривания, включающая зону окисления рудных тел. Причем, окисленные руды железа и марганца имели ограниченное распространение и сейчас уже не представляют практического интереса, тогда как окисленные руды барита и свинца слагают крупную залежь, которая в настоящее время разрабатывается.

Месторождение было открыто в 1962 г. и активно изучалось до середины 1980-х годов (Рожнов, 1982; Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Митряева, 1979; Калинин, 1982, 1985; Калинин и др., 1984; Скрипченко, 1989; Варенцов и др., 1993). Полученные тогда сведения во многом не утратили своего значения до сих пор. Однако, сейчас очевидно, что они нуждаются в обновлении. В связи с этим в период 2016–2022 гг. нами проведено дополнительное изучение месторождения Ушкатын-III. Оно позволило уточнить условия залегания, минеральный и химический состав руд, а также оценить условия формирования различных минеральных ассоциаций на всех этапах становления месторождения, в том числе и в ходе процессов гипергенеза. Результаты исследования первичных (не окисленных) железных, марганцевых и барит-свинцовых руд рассмотрены нами в предыдущих публикациях (Брусницын и др., 2020, 2021a, 2021b, 2022). Данная статья посвящена минералогии и генезису окисленных барит-свинцовых руд.

Важно подчеркнуть, что месторождение разрабатывается с 1982 г. Однако, несмотря на большие объемы горных работ, хорошую геологическую изученность, большую мощность зоны окисления, и ее очевидную экономическую значимость, сведения о минералогии гипергенных барит-свинцовых руд до сих пор оставались крайне ограниченными. В существующих публикациях, как правило, лишь отмечают церуссит и пироморфит как главные рудные минералы, но не приводится какой-либо иной информации. Вместе с тем, исходные гидротермальные барит-свинцовые руды месторождения Ушкатын-III имеют свою специфику, отличающую их от барит-полиметаллических руд многих других объектов. Месторождение Ушкатын-III локализовано в известняках, поэтому одним из главных породообразующих минералов руд здесь является кальцит. Кроме того, для изученных руд типичны низкие содержания сульфидов цинка, меди и железа, и наличие локальных участков, обогащенных железо-марганцевыми карбонатами. Соответственно продукты окисления таких руд также характеризуются индивидуальными особенностями, интересными как в минералогическом, так и в генетическом отношении.

Данная публикация преследует две цели: 1) дать обзор минералогии гипергенных руд барита и свинца; 2) проинтерпретировать полученные данные с позиции современных представлений о генезисе зоны окисления сульфидных месторождений и результатов расчетов минеральных равновесий в условиях $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$ и изменяющемся составе грунтовых (поровых) вод. В работе не затронуты характеристики и условия образования фосфатов свинца, которым будет посвящена отдельная статья.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ РУД

Месторождение Ушкатын-III входит в состав Атасуйского рудного района, объединяющего почти три десятка железных, марганцевых, барит-свинцовых и свинцово-цинковых месторождений и рудопроявлений. Все рудные объекты локализованы в пределах крупной рифтогенной структуры – Жайльминской мульды, образовавшейся в позднем девоне при деструкции эпикаледонского Центрально-Казахстанского континентального блока (Веймарн, Милановский, 1990; Варенцов и др., 1993; Мазуров, 2002). Основной объем мульды выполнен терригенно-кремнисто-карбонатными осадочными породами верхнего девона – нижнего карбона.

Месторождение Ушкатын-III локализовано в северо-западном борту палеорифта в зоне фациального перехода континентальных терригенных отложений в морские карбонатные (Бузмаков и др., 1975, Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Брусицын и др., 2021б, 2022). На участке месторождения с севера-востока на юго-запад (в современных координатах) происходит смена красноцветных песчаников и алевролитов рифовыми органогенно-водорослевыми известняками и продуктами их разрушения (известковыми алевролитами, песчаниками и седиментогенными брекчиями) и далее слоистыми органогенно-детритовыми известняками (D₃fm). В рифовых известняках локализовано барит-свинцовое (барит-галенитовое) оруденение. Рудные тела имеют линзовидную форму, со сложной морфологией внешних границ. Протяженность рудных залежей составляет более 500 м, мощность варьирует от 3 до 40 м, по падению они прослежены до глубины 600 м. Внутри рудных тел барит-галенитовая минерализация имеет неравномерное гнездовидное, прожилково-вкрапленное распределение, явно вторичное по отношению к вмещающим известнякам. Органогенно-детритовые известняки вмещают пласты железных (гематитовых) и марганцевых (гаусманнитовых и браунитовых) руд. Эта пачка имеет ритмичное строение, в разных сечениях в ней насчитывается от 5 до 14 рудоносных пластов, чередующихся со слоями известняков. Общая мощность пачки варьирует от 50 до 200 м, при средней мощности рудных пластов 4 м; пачка прослеживается на расстояние более 2.5 км, а по падению – до глубины 800–1200 м.

На месторождении развита латеритная кора выветривания линейно-площадного типа. Ее средняя мощность составляет от 30 до 50 м, но в зонах тектонических нарушений достигает 100–120 м, а в единичных случаях доходит до 220 м (Калинин, 1985; АО “Жайремский ГОК, 2011”). Нижняя граница коры выветривания неровная, ее контуры определяются локальной сетью механических деформаций. Продукты выветривания представляют собой рыхлую массу дресвяно-пелитовой размерности кремнисто-глинистого состава с неоднородной буро-желтой окраской (рис. 1, а и б). Литологические особенности первичных рудовмещающих известняков здесь практически полностью утрачиваются, лишь очень редко сохраняются “теневые” реликты исходного слоисто-полосчатого строения. Марганцевые руды в зоне окисления замещаются оксидами Mn^{3+}/Mn^{4+} – пиролюзитом, вернадитом, манганитом, коронадитом, литиофоритом, криптомеланом, а также гётитом. В барит-свинцовых рудах образуются церуссит и другие минералы. Возраст коры выветривания в Центральном Казахстане, и в частности в районе месторождения Ушкатын-III, оценивается как мезозойский, но с возможными обновлениями в кайнозое (Лисицина, 1960; Куделина и др., 1975; Калинин, 1985; Милановский, 1996; Atlas..., 2004).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы для исследований. Образцы для работы были отобраны авторами в 2016–2019 гг. Опробование производилось в северо-восточной части карьера Ушкатын-III, максимально полно вскрывающей залежь исходных гидротермальных руд и развивающуюся по ним зону окисления. Кроме того, часть образцов была отобрана на рудном

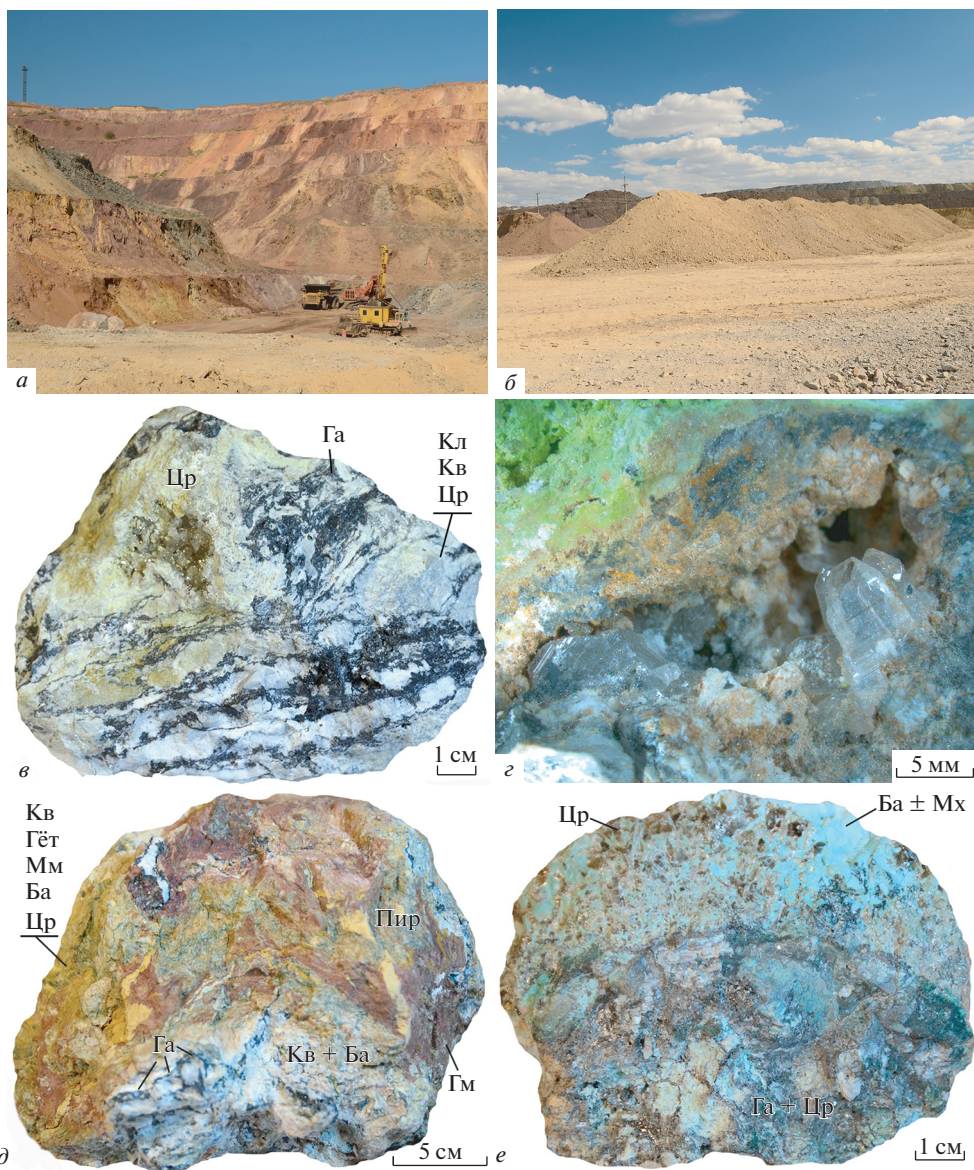


Рис. 1. Окисленные барит-свинцовые руды месторождения Ушкатын-III.

Фотографии: *a* и *б* – карьера, *в–е* – образцов. *a* – общий вид зоны окисления в северном борту карьера; *б* – товарный склад окисленных рыхлых руд; *в* и *з* – слабо окисленные руды: *в* – общий вид: в породе еще сохраняется послойно-полосчатая текстура исходной руды с обилием частично замещенного церусситом галенита (темный), но в основной массе уже формируются полости, выполненные друзами кристаллов позднего церуссита (вверху слева); *з* – полость выщелачивания кальцита, заполняемая кристаллами церуссита (белые прозрачные), в основной массе зеленые участки – пироморфит, бежевые – церуссит с включениями гётита, черные – реликтовые включения галенита в церуссите; *д* и *е* – сильно окисленные руды: *д* – пятнистая алевролитовая масса, сложенная монтмориллонитом (\pm слюда, каолинит), кварцем, баритом, церусситом, пироморфитом (\pm фосфогедифан), гётитом, гематитом с реликтами галенита; *е* – скопления церуссита и барита с включениями малахита и реликтами галенита. Кв – кварц, Гёт – гётит, Гм – гематит, Га – галенит, Мм – монтмориллонит, Кл – кальцит, Цр – церуссит, Мх – малахит, Ба – барит.

Fig. 1. Oxidized baryte-lead ores of the Ushkatyn-III deposit.

складе АО “Жайремский ГОК”. Минералогические исследования и термодинамические расчеты проведены на кафедре минералогии и в ресурсных центрах Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ). Всего изучено более 30 образцов окисленных руд.

Изучение минерального состава руд. Использован комплекс традиционных методов исследования вещества: оптическая микроскопия в проходящем и отраженном свете, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, сопряженная с энергодисперсионным рентгеноспектральным анализом. При изучении твердых образцов использован весь набор методов. Рыхлые пробы помимо визуального осмотра изучены методом рентгенофазового анализа. При этом определялся минеральный состав всех участков образцов, различающихся хотя бы по какому-то одному из признаков (окраске, размерам зерен, структуре агрегата и т.п.). В среднем для каждого образца выполнено от 3 до 5 анализов.

Первичная диагностика минералов проведена на кафедре минералогии СПбГУ с использованием оптического микроскопа Leica DM2500P. Изучение шлифов методом электронной микроскопии осуществлено в ресурсном центре СПбГУ “Микроскопии и микроанализа”, с помощью растрового электронного микроскопа HITACHI TM 3000, оснащенного приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа OXFORD; съемка энергодисперсионных спектров велась при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе электронного пучка 2 нА и времени экспозиции 60 с. Рентгенофазовые анализы выполнены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования” порошковым методом с помощью рентгенового дифрактометра Rigaku Mini Flex II с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Съемка образцов проводилась в интервале углов 2θ от 5° до 60° при скорости вращения гониометра 2 град/мин. Аналитики А.И. Брусницын, Е.С. Логинов, Н.В. Платонова, Л.А. Панова.

Расчеты минеральных равновесий. Физико-химические диаграммы построены с использованием программного пакета Geochemist’s Workbench Essentials (GWB) 6.0, включающего встроенную базу термодинамических данных thermo.dat., (Bethke, 1999; <https://www.gwb.com/essentials.php>). Расчеты проводились для $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар и широкого диапазона Eh, pH и концентраций растворенных компонентов. Исполнители Е.Н. Перова и А.И. Брусницын.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Минеральный состав барит-свинцовых руд

Первичные гидротермальные руды. Эти руды были детально охарактеризованы в специальной работе (Брусницын и др., 2022). Поэтому здесь отметим лишь наиболее важные их особенности, необходимые для понимания процессов минералообразования в зоне окисления.

Изученные руды – это мелкозернистые породы (средний размер зерен минералов 10–30 мкм, редко до 100–500 мкм) светло-серого или розового цвета. Руды имеют простой минеральный состав (табл. 1). Главными минералами, суммарно слагающими 90–95% от объема руд, являются кальцит, барит и галенит. Скопления кальцита представляют собой фрагменты вмещающих известняков, а барита и галенита – новообразованные собственно рудные минералы. Количественные соотношения главных минералов изменяются в широком диапазоне. Как правило, содержание кальцита значительно выше, чем барита и галенита, а среди рудных минералов преобладает барит. К типичным второстепенным минералам относятся кварц, пирит, мусковит-фенгит, калиевый полевой шпат, альбит и флюорит, менее характерны гематит, сфалерит, шамозит, клинохлор, доломит, родохрозит и обогащенный марганцем сидерит. Акцессорные фазы представлены самородным серебром, рутилом, ильменитом, халькозином, акантитом, халькопиритом, пираргиритом, тетраэдритом, цирконом, пиррофилитом и апатитом.

Среди второстепенных и акцессорных сульфидов в рудах чаще всего встречается пирит, однако даже он слагает не более 1–3 об. %. Еще в меньших количествах присутствует сфалерит, а сульфиды меди и серебра представлены единичными зернами. Вместе с тем, характерными второстепенными фазами в барит-свинцовых рудах являются Fe–Mn карбонаты. Среднее содержание этих минералов в породе не превышает 1 об. %, но в отдельных образцах оно достигает 25 об. %, а редких случаях даже 50 об. %. Fe–Mn карбонаты образуют хорошо ограненные кристаллы ромбоэдрической формы, тесно срастающиеся с неправильными по форме зернами или кубооктаэдрическими кристаллами галенита. По химическому составу установлены две разновидности Fe–Mn карбонатов. Первая, представлена кальцийсодержащим родохрозитом $(\text{Mn}_{0.73}\text{Ca}_{0.20}\text{Fe}_{0.08})_{1.00}(\text{CO}_3)$ с более или менее однородным распределением главных элементов в пределах зерна. Для второй, напротив, типично зональное строение кристаллов: их внутренние зоны обогащены марганцем, и отвечают родохрозиту $(\text{Mn}_{0.78}\text{Ca}_{0.14}\text{Fe}_{0.04}\text{Mg}_{0.01}\text{Pb}_{0.03})_{1.00}(\text{CO}_3)$, а каймы – железом, и соответствуют обогащенному марганцем сидериту $(\text{Fe}_{0.57}\text{Mn}_{0.33}\text{Ca}_{0.07}\text{Mg}_{0.01}\text{Pb}_{0.02})_{1.00}(\text{CO}_3)$. Обе разновидности Fe–Mn карбонатов могут содержать примесь свинца (скорее всего, за счет микровключений галенита). Кроме того, в составе некоторых кристаллов родохрозита установлен цинк – до 0.03 атома на стандартную формулу карбоната RCO_3 .

По текстурам выделяются три главные разновидности барит-свинцовых руд, между которыми существуют взаимные переходы: послойно-полосчатые, гнездовидно-сетчатые и сплошные пятнистые. Реже встречаются брекчиевидные, брекчиевые и прожилковые текстуры. Текстуры и структуры руд свидетельствуют о том, что осаждение барита, галенита и других минералов происходило преимущественно в открытом поровом пространстве не полностью консолидированных карбонатных отложений, а также при частичном растворении известняков вдоль пути просачивания металлоносных гидротермальных растворов. Текстурный рисунок руд во многом наследует геометрию распределения в известняках скоплений (слойков, линз и т.п.) проницаемого для гидротерм обломочного материала. Во всех текстурных разновидностях руд проявлены также следы поздних тектонических деформаций (тонкая складчатость, небольшие разрывные нарушения).

Вторичные гипергенные руды. Главными минералами окисленных барит-свинцовых руд являются барит, церуссит, хлорофосфаты свинца (минералы ряда фосфогедифан – пироморфит), кварц, минералы групп монтмориллонита и каолинита. К типичным второстепенным минералам относятся гётит, гематит и иллит. Акцессорные минералы представлены акантитом, науманнитом, иодаргиритом, киноварью, малахитом, турмалином шерл–дравитового ряда и апатитом. Даже в сильно преобразованных рудах сохраняется реликтовый галенит. Он наблюдается либо в виде отдельных включений в церуссите, либо, реже, в виде относительно крупных (до 5 мм в поперечнике) скоплений микроскопических зерен, покрытых коркой церуссита. Во всех случаях, именно эти плотные корки церуссита предохраняют галенит от полного замещения. Кроме того, в слабоизмененных рудах присутствуют реликтовые зерна кальцита, пирита и немного реже – калиевого полевого шпата, альбита, шамозита, клинохлора и рутила. В рудах, изначально содержащих Fe–Mn карбонаты, развиваются гётит, манганит, не диагностируемые до минерального вида оксиды Mn (“вернадит”?) и Pb–Mn (“коронадит”?), в слабо измененных участках здесь сохраняется реликтовый родохрозит.

По степени гипергенного изменения первичных руд на месторождении прослеживается полный ряд от слабоокисленных разновидностей, во многом сохраняющих особенности минерального состава, структур и текстур протолита, до интенсивно преобразованных пород практически полностью утративших исходный облик (рис. 1, *в–е*). В первом приближении этот ряд отвечает строению разреза зоны окисления от глубинных ее горизонтов до приповерхностных. Но, на практике реликтовые фрагменты слабоокисленных руд встречаются в разных частях разреза, вплоть до самых верхних.

Таблица 1. Сопоставление минерального состава исходных гидротермальных и окисленных барит-свинцовых руд**Table 1.** Comparison of mineral composition of initial hydrothermal and oxidized baryte-lead ores

№	Минерал	Формула	Методы	Руды		
				Не Ок.	Сл. Ок.	Ок.
1	Самородное серебро*	Ag	1	X		
2	Кварц	SiO ₂	1, 2, 3	●	■	■
3	Рутил	TiO ₂	2	X		
4	Гематит	Fe ₂ O ₃	1, 2, 3	●	●	●
5	Ильменит	FeTiO ₃	2	X		
6	Гётит	FeO(OH)	1, 2, 3		●	●
7	Манганит	MnO(OH)	1, 2, 3		X	X
8	Вернадит?	MnO ₂ ·H ₂ O	2		X	X
9	Коронадит?	PbMn ₈ O ₁₆	2		X	X
10	Халькозин	Cu ₂ S	2	X		
11	Акантит	Ag ₂ S	2	X	X	
12	Науманнит	AgSe	2		X	
13	Иодаргирит	AgI	2		X	
14	Киноварь	HgS	1, 2		X	
15	Галенит	PbS	1, 2, 3	■	●	●
16	Сфалерит	ZnS	1, 2	●		
17	Халькопирит	CuFeS ₂	1, 2	X		
18	Пирит	FeS ₂	1, 2, 3	●	●	
19	Пираргирит*	Ag ₃ (SbS ₃)	1	X		
20	Блеклая руда (тетраэдрит)*	Cu ₁₂ [(Sb,As)S ₃] ₄ S	1	X		
21	Циркон	Zr(SiO ₄)	2	X		
22	Шерл	NaFe ₃ Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₄	2		X	
23	Каолинит	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	2, 3			■
24	Пирофиллит	Al ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂	2	X		
25	Мусковит (иллит)	K(Al,Mg) ₂ [(Al,Si) ₄ O ₁₀](OH) ₂	1, 2, 3	●	●	●
26	Монтмориллонит	(Na _{0,33} nH ₂ O)(Al _{1,67} Mg _{0,33})(Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂	2, 3	●	●	■
27	Шамозит	(Fe,Mg) ₅ Al(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈	1, 2, 3	●	●	
28	Клинохлор	(Mg,Fe) ₅ Al(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈	2	X	X	
29	Калиевый полевой шпат	K(AlSi ₃ O ₈)	2, 3	●	X	
30	Альбит	Na(AlSi ₃ O ₈)	2, 3	●	X	
31	Апатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH)	2	X	X	
32	Пироморфит	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	1, 2, 3		■	■
33	Фосфогедифан	Ca ₂ Pb ₃ (PO ₄) ₃ Cl	1, 2, 3		■	■
34	Кальцит	CaCO ₃	1, 2, 3	■	●	
35	Родохрозит	MnCO ₃	1, 2, 3	●	X	
36	Сидерит	FeCO ₃	2	X	X	
37	Церуссит	PbCO ₃	1, 2, 3		■	■
38	Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	1, 2	●		
39	Малахит	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	1, 2, 3			X
40	Барит	BaSO ₄	1, 2, 3	■	■	■
41	Флюорит	CaF ₂	1, 2, 3	●		

Примечание: Руды: Не Ок. – исходные гидротермальные, не измененные гипергенными процессами (Брунищын и др., 2022), Сл. Ок. – слабо окисленные, Ок. – сильно окисленные. Методы диагностики минералов: 1 – оптическая микроскопия, 2 – электронная микроскопия и микроанализ, 3 – рентгенофазовый анализ. * – минералы, отмечаемые Н.М. Митряевой (1979), но не установленные в изученных нами образцах. Минералы: ■ – главные (>5 об. %), ● – второстепенные (1–5 об. %), X – акцессорные (<1 об. %). Помимо перечисленных в таблице минералов в первичных рудах установлены мелкие (3–5 мкм в поперечнике) зерна не диагностированных минералов следующих элементов: Ag + Cu + S, Ag + Pb + S, Cu + Sb + S. Знак вопроса поставлен у минералов, диагностика которых нуждается в уточнении.

В слабо окисленных рудах отчетливо наблюдаются следы растворения кальцита и образования на его месте кварца (местами, возможно, опала?) и продуктов окисления галенита – церуссита и фосфогедифана. На этой стадии основная масса руд остается целостной, пустоты выщелачивания в ней не образуются. Структуры вторичных минеральных агрегатов зависят от строения исходной породы и изменяются даже в пределах одного шлифа или его отдельных участков (рис. 2, а). Растворение мельчайших зерен кальцита в комковатых скоплениях приводит к формированию неравномерно-сетчатых текстур, где округлые неоднородно распределенные в пространстве зерна реликтового карбоната цементируются новообразованным кварцем и церусситом. Содержащиеся же в первичной руде относительно крупные зерна перекристаллизованного кальцита начинают растворяться не только снаружи, но и изнутри по ослабленным зонам, соответствующим плоскостям спайности и механического двойникования. В результате заполнения таких зон гипергенными минералами появляются решетчато-сетчатые структуры с закономерно вытянутым расположением зерен вторичных фаз согласно кристаллографической ориентировке ромбоэдра карбоната по двум (в плоском сечении шлифа) ко-со пересекающимся направлениям. Местами в формировании решетчато-сетчатых структур участвуют не только кварц и церуссит, но и Са–Pb карбонат с относительно низким содержанием свинца ($\text{Ca}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{CO}_3$ (возможно, арагонит?) (рис. 2, б). Скорее всего, это метастабильная фаза, изначально образующаяся при взаимодействии кальцита с содержащим свинец поровым раствором, а впоследствии вытесняемая более устойчивым церусситом. Наконец, на участках полного замещения исходных руд образуются агрегаты массивного церуссита, практически всегда содержащего реликтовые включения галенита.

В слабо окисленных рудах присутствует реликтовый пирит. Этот минерал часто сохраняется в виде хорошо ограненных кристаллов даже тогда, когда галенит исходных руд в основной своей массе замещен церусситом (рис. 2, в). Тем самым подтверждается известная закономерность – в зоне окисления пирит в целом является более устойчивым минералом, чем галенит (Свешников, 1967; Яхонтова, Грудев, 1978). Значительно реже в изученных рудах наблюдается обратная ситуация. Некоторые кристаллы пирита, изначально находившиеся в кальците, с поверхности корродируются и покрываются тонкой пленкой новообразованного гипергенного галенита (рис. 2, г). Тонкодисперсная вкрапленность галенита иногда появляется также и в окружающем такие кристаллы пирита гипергенном кварце, замещающем кальцит основной массы породы. Таким образом, взаимоотношения пирита и галенита на ранних стадиях окисления руд неоднозначны и, по всей видимости, контролируются локальными вариациями физико-химических параметров.

Специфической чертой слабоокисленных руд является образование в них пленочных выделений сульфидов серебра (местами с примесью свинца и меди), покрывающих зерна растворяемого кальцита (рис. 2, з), а также единичных зерен иодаргирита, науманнита и киновари.

При более интенсивном развитии гипергенных процессов выщелачивание кальцита уже не компенсируется образованием новых минералов. Объемы растворенного карбоната существенно больше, чем гипергенных кварца, церуссита и других фаз. В результате целостность породы нарушается и в ней появляются многочисленные микро- и макро-карстовые образования – поры, мелкие каверны и более крупные пустоты, отчасти заполняемые друзами кристаллов церуссита, фосфогедифана, пироморфита, барита и гётита (см. рис. 1, в и г, рис. 2, д). Эти же минералы кристаллизуются и в общей массе породы. Одновременно в ней увеличивается содержание барита, образуются минералы глины – монтмориллонит, каолинит и иллит, пирит замещается гётитом и гематитом. В конечном счете, происходит полное растворение кальцита и дезинтеграция руд с формированием на их месте толщи массивных существенно карбонатных пород мощного покрова рыхлых отложений.

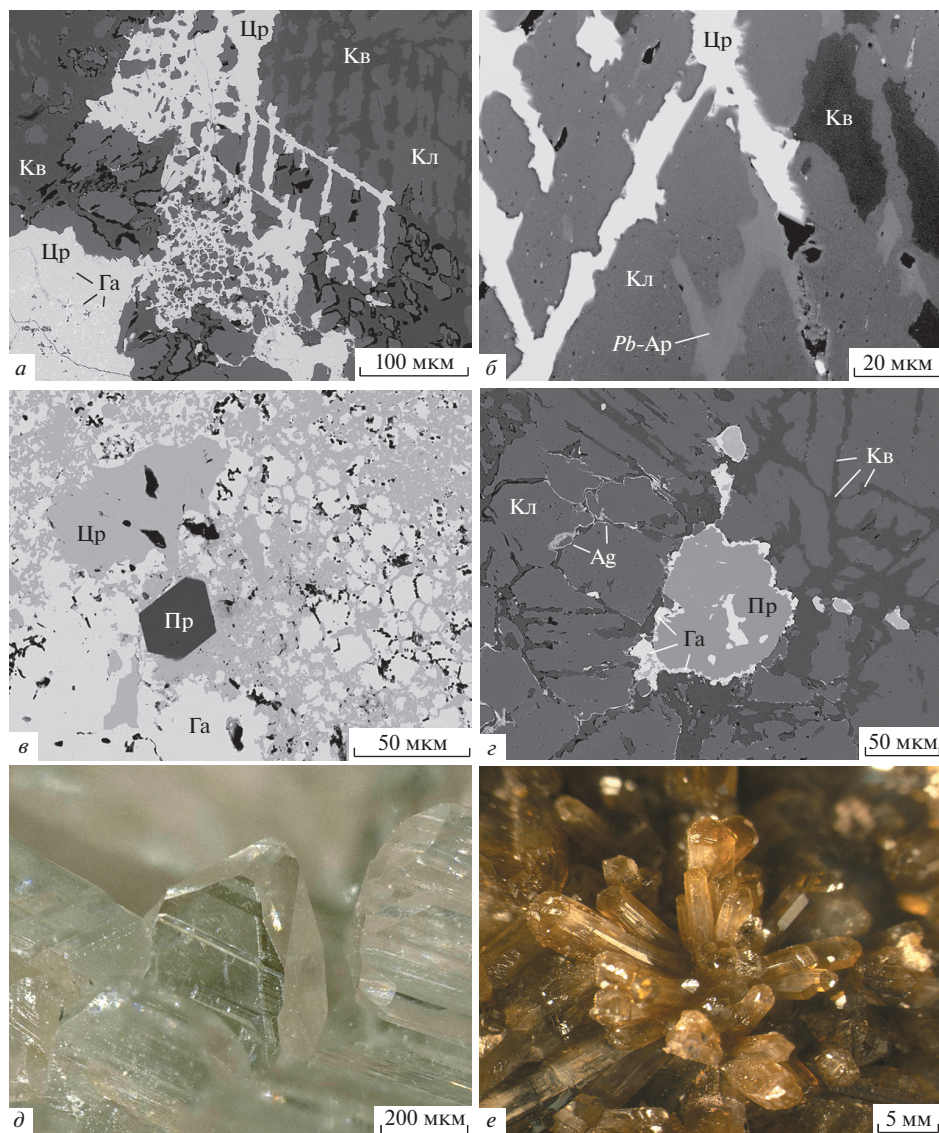


Рис. 2. Морфология выделений церуссита и пирита в окисленных рудах. Фотографии: *a–г* – аншлифов в обратно-отраженных электронах, *д* и *е* – микрообразцов.

a–г – выделения раннего церуссита в слабо окисленных рудах: *a* – различные микроструктуры церуссита (слева внизу – массивный церуссит с реликтовыми включениями галенита на участке полного растворения кальцита, в центре и сверху – неравномерно сетчатый церуссит, образующийся по границам зерен комковатого агрегата кальцита, в центре слева – решетчато-сетчатый церуссит, кристаллизующийся вдоль направлений спайности в относительно крупном кристалле кальцита); *б* – решетчато-сетчатая микроструктура с образованием вдоль ослабленных зон кальцита Pb – Ca карбоната (арагонита?) и церуссита; *в* – включения кристаллов пирита и реликтовых зерен галенита в массивном церуссите; *г* – корродированный кристалл пирита с пленкой гипергенного галенита на участке замещения кальцита кварцем; *д* и *е* – выделения позднего церуссита: *д* – кристаллы уплощенного таблитчатого облика в пустотах выщелачивания слабо окисленных руд; *е* – радиально-лучистый сросток (микродрюза) кристаллов удлиненного призматического облика в пустоте сильно окисленных руд. Кв – кварц, Га – галенит, Пр – пирит, Кл – кальцит, Цр – церуссит, Pb – Ar – карбонат, содержащий примесь свинца (арагонит?), Ag – сульфид серебра ($\pm Cu, Pb$). Черные участки на фотографиях *a–г* – поры.

Fig. 2. Morphology of cerussite and pyrite in oxidized ores.

Сильно окисленные руды представляют собой пятнистую глинисто-песчаную массу преимущественно желтых, красно-бурых, белых, серых или, реже, зеленых цветов (см. рис. 1, *a*, *b*, *d* и *e*). Окраска пород определяется соотношением в них главных минеральных пигментов – гётита (желтый, бурый), гематита (красный), пироморфита и фосфогедифана (желто-зеленый), малахита (зеленый, голубовато-зеленый), барита (белый) и церуссита (чаще всего темно-серый из-за включений галенита). В общей рассыпчатой массе встречаются более плотные фрагменты неправильной формы размером от 5 см до 1 м в поперечнике, где обломочный материал сцементирован скрытокристаллическим гётитом, церусситом, иногда баритом. По цветовому рисунку на таких участках изредка просматриваются реликтовые “тени” былых полосчато-слоистых или брекчиевидных текстур, но в подавляющем большинстве случаев исходные породы преобразованы до неузнаваемости.

В скоплениях относительно плотного гётита (\pm кварц) присутствуют открытые шелевидные полости (протяженностью до 15 см), выполненные друзами призматических кристаллов церуссита, размер которых достигает 2 см по удлинению и 5 мм в поперечнике (рис. 2, *e*). В других местах аналогичные пустоты были нацело заполнены микрозернистым баритом массивной или комковатой структуры. В результате этого породы приобретают специфический облик – неравномерно распределенные в основной матрице относительно крупные и хорошо ограненные кристаллы церуссита здесь скреплены (“зацементированы”) микрозернистым баритовым агрегатом.

Таким образом, в окисленных рудах церуссит представлен, как минимум, тремя генерациями (рис. 2). Ранний церуссит-I формирует пленочные выделения или микрозернистые агрегаты сложной морфологии, замещающие галенит в основной массе руд. Более поздний церуссит-II кристаллизуется в кавернах микрокарста в слабо окисленных рудах. Он представлен друзами пластинчатых кристаллов, их двойниками и тройниками, инкрустирующими пустоты, появившиеся при растворении кальцита. Наконец, церуссит-III встречается в виде друз относительно крупных удлиненно-призматических кристаллов в полостях среди гётитовых скоплений в сильно окисленных рудах. Происхождение второй и третьей генераций церуссита связано как с продолжающимися процессами растворения галенита и кальцита, так и с переотложением в открытом пространстве ранее образованного церуссита-I основной массы руд. Процессы перекристаллизации церуссита более очевидны в сильно окисленных рудах, где нет кальцита как источника углекислоты для образования карбоната свинца. Отметим также, что в химическом составе церуссита-I установлена значительная концентрация кальция, в пересчете на кристаллохимическую формулу от $(\text{Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{CO}_3$ до $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})\text{CO}_3$. Церуссит второй и третьей генераций характеризуется намного более низким содержанием примеси кальция или даже ее отсутствием $(\text{Pb}_{0.95-1.00}\text{Ca}_{0.00-0.05})\text{CO}_3$.

В сильно окисленных рудах периодически встречаются линзовидные обособления более или менее однородных масс микрозернистого комковато-глобулярного барита с примесью кварца, каолинита, слюды и церуссита. Они отчетливо выделяются на общем красно-желтом фоне пород зоны окисления белой окраской и строением, напоминающим строение агрегатов мела или аргиллита.

В сильно окисленных рудах присутствует малахит. Количество этого минерала низкое, не превышающее десятых долей процента от объема породы. Но, из-за яркой окраски он легко узнается. Как правило, мелкие зерна малахита неравномерно рассеяны в руде, но иногда этот минерал образует скопления относительно крупных (до 3 мм в поперечнике) сферолитов с хорошо различимым радиально-лучистым строением.

Характер изменения руд, содержащих Fe–Mn карбонаты (родохрозит и обогащенный марганцем сидерит), имеет свои особенности (рис. 3). Как и в других случаях, оно начинается с растворения кальцита и замещения галенита церусситом, реже фосфогедифаном. Карбонаты железа и марганца, а также барит при этом остаются устойчивыми. В результате формируется специфическая ассоциация галенита, барита, Fe–Mn карбоната, кварца, шамозита, турмалина, иногда пирита с более поздними церусси-

том и фосфогедифаном. Причем эти минералы слагают как основную массу породы, так и выполняют поровое пространство, образовавшееся при растворении кальцита.

В дальнейшем происходит окисление Fe–Mn карбоната. Как отмечалось ранее, Fe–Mn карбонаты содержат в своем составе примесь свинца и не редко имеют зональное строение кристаллов: их внутренние части обогащены марганцем, а внешние – железом. Трансформация минерала начинается с внешних частей кристаллов, где Fe–Mn карбонат частично растворяется, а частично замещается оксидами железа, преимущественно гётитом. Серии из двух-трех новообразованных гётитовых каёмки обычно отделены друг от друга тонкими пористыми зонами. Аналогичные пористые зоны отделяют гётитовые каймы от сохранившегося родохрозитового ядра кристалла. Кроме того, поры образуются и в основной массе породы на границах зерен карбонатов. На следующих стадиях происходит замещение карбоната марганца оксидами. При этом оксиды марганца одновременно замещают родохрозит и заполняют существовавшее к этому моменту поровое пространство, тем самым, цементируя породу.

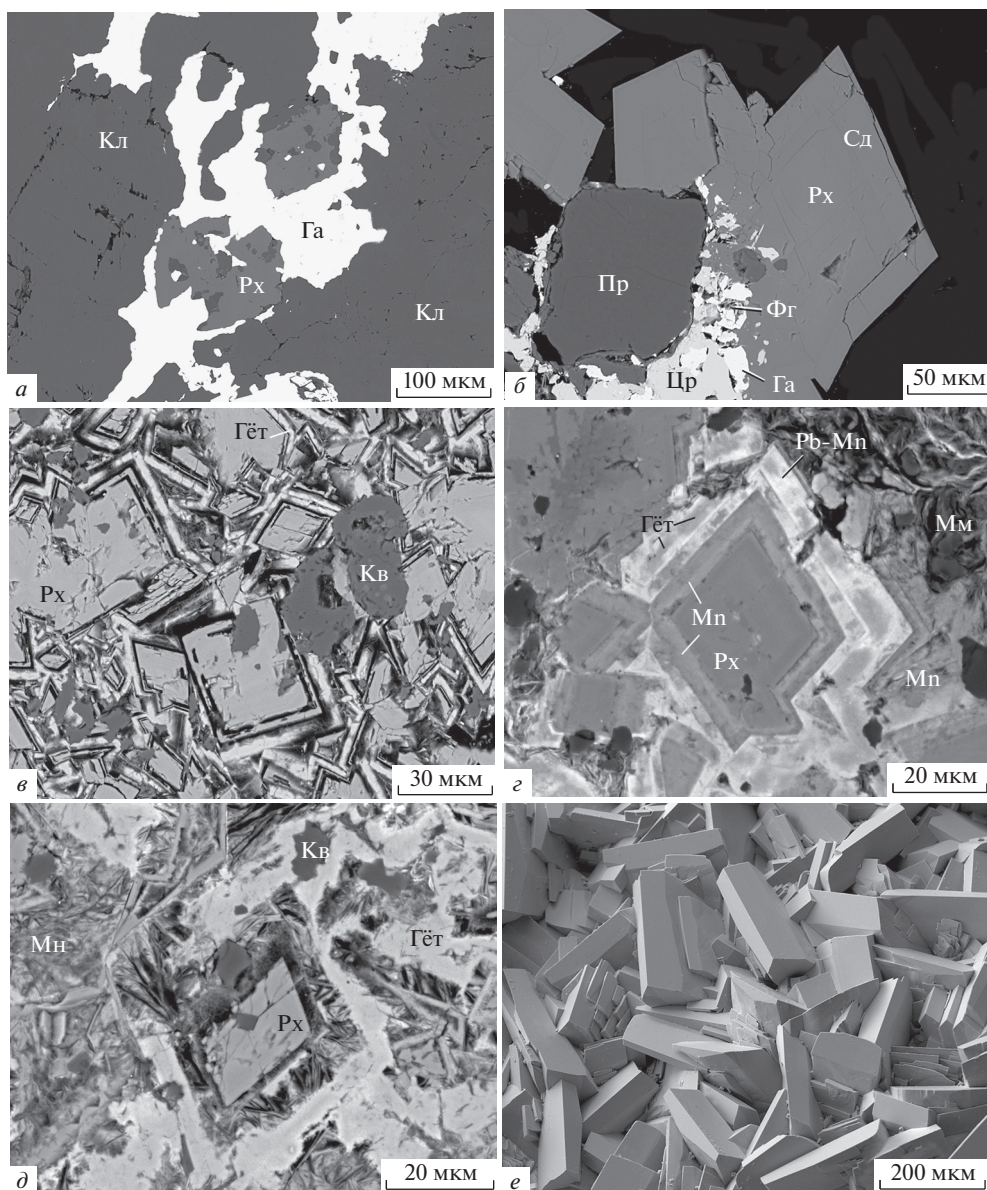
Согласно данным электронной микроскопии, высвобождающийся при замещении Fe–Mn карбонатов свинец накапливается преимущественно в оксиде марганца, средний состав которого отвечает формуле $(\text{Pb}_{0.69}\text{Ca}_{0.16}\text{Na}_{0.16})(\text{Mn}_{6.16}^{4+}\text{Mn}_{1.04}^{3+}\text{Fe}_{0.80}^{3+})\text{O}_{16}$. По сравнению с ним концентрация свинца в гипергенных оксидах железа почти в семьдесят раз более низкие, типичная формула изученного гётита имеет вид $(\text{Fe}_{0.76}^{3+}\text{Mn}_{0.13}^{3+}\text{Si}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}\text{Na}_{0.02}\text{Ca}_{0.01}\text{Pb}_{0.01})\text{O}_{0.99}(\text{OH})$. Возможно, Pb–Mn оксид является коронадитом, но рентгенофазовым анализом подтвердить это не удалось. Не исключено, что данный оксид представлен рентгеноаморфной фазой. Содержащий свинец оксид марганца формирует сплошные скрытокристаллические массы, которые нередко ритмично чередуются с выделениями гётита, повторяя контуры замещаемого кристалла Fe–Mn карбоната.

Другие не содержащие примеси свинца оксиды марганца представлены двумя минералами, различающимися по морфологии выделений и степени совершенства кристаллической структуры. Первый – это рентгеноаморфный оксид, предположительно вернадит, слагающий каемки вокруг кристаллов родохрозита и обособления неправильной формы между ними. Второй – это уверенно диагностируемый методом рентгенофазового анализа манганит. Агрегаты мелких пластинчатых кристаллов этого минерала образуются как в сплошной массе породы, так и в поровом пространстве, в том числе в полых зонах, отделяющих родохрозитовое “ядро” от внешних каёмок гётита. Кроме того, мономинеральные щетки хорошо ограненных относительно крупных кристаллов манганита заполняют щелевидные трещины в породе. Судя по взаимоотношениям с другими минералами, манганит кристаллизуется одним из последних в рассматриваемой ассоциации. По химическому составу “вернадит” и манганит близки друг к другу. В пересчете на формулу манганита типичный состав этих оксидов марганца таков: $(\text{Mn}_{0.81}^{3+}\text{Mg}_{0.07}\text{Na}_{0.05}\text{Fe}_{0.04}^{3+}\text{Ca}_{0.03})\text{O}_{0.90}(\text{OH})$.

Таким образом, в зоне окисления за счет Fe–Mn карбонатов первым образуется гётит, который на начальной стадии процесса может сосуществовать с родохрозитом. Позднее происходит замещение карбоната марганца оксидами этого элемента.

Химический состав барит-свинцовых руд

Химический состав крупнообъемных промышленных проб исходных и окисленных руд бария и свинца, проанализированных в лаборатории АО “Жайремский ГОК” (2015), представлен в табл. 2. Эти данные позволяют количественно оценить степень обогащения или, наоборот, обеднения (истощения) пород теми или иными элементами в ходе гипергенеза.



Исходные гидротермальные руды ожидаемо характеризуются высокими содержаниями кальция и углекислоты, что отражает карбонатный состав рудоносной матрицы. Закономерны также высокие концентрации в них свинца и сульфата бария. В окисленных рудах содержание кальция уменьшается почти в 17 раз, а углекислоты — почти в 4 раза. Тем самым отражается растворение в зоне окисления кальцита и вынос образующих его компонентов из зоны реакций. Характерно, что снижение содержания кальция происходит непропорционально уменьшению концентрации углекислоты: кальций выносится намного более интенсивно, чем углекислота, которая отчасти фиксируется в составе церуссита.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) барит-свинцовых руд
Table 2. Chemical composition (wt %) baryte-lead ores

Компоненты	Руды		КК
	не окисленные	окисленные	
SiO ₂	7.50	15.19	2.15
TiO ₂	0.14	0.45	3.21
Al ₂ O ₃	2.03	9.23	4.55
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	1.36	7.61	5.60
MnO ^{общ}	0.65	1.08	1.66
MgO	1.30	0.95	0.92
CaO	36.40	2.05	0.06
Na ₂ O	0.15	0.18	1.20
K ₂ O	0.50	2.06	4.12
P ₂ O ₅	0.18	3.53	19.61
CO ₂	28.70	6.63	0.23
Pb	3.50	7.18	2.05
BaSO ₄	16.70	28.60	1.71
Zn	0.02	0.07	3.50
Cu	0.03	0.04	1.33
Сумма	99.66	98.26	

Примечание: Приведены анализы крупнообъемных промышленных проб, полученные в лаборатории АО «Жайремский ГОК» (2015). КК – коэффициент концентрации: $КК = C_1^{\text{окисленные}} / C_1^{\text{не окисленные}}$.

В процессе окисления в рудах происходит увеличение содержаний свинца и барита (каждого приблизительно в 2 раза), а также кремния, титана, алюминия, железа, калия и фосфора (приблизительно в 2, 3, 4, 5, 4 и 20 раз соответственно). Вместе с тем, концентрации марганца, магния, натрия, цинка и меди сохраняются практически на исходном уровне. В целом же, изменение химического состава руд хорошо согласуется с независимо полученными минералогическими наблюдениями. Ведущие тенденции сводятся к выщелачиванию кальцита, выносу кальция из зоны окисления, и накоплению в ней плохо растворимых рудных элементов (Ba и Pb), элементов песчано-глинистых отложений и кварца (Si, Ti, Al и K), а также типичных для приповерхностных обстановок оксидов железа и фосфатов свинца.

Рис. 3. Карбонаты и оксиды марганца в барит-свинцовых рудах. Фотографии шлифов в обратно-отраженных электронах.

a – сростания ромбовидных пойкилокристаллов родохрозита и неправильных по форме зерен галенита в кальцитовой массе неокисленных руд; *b* – сростания зональных кристаллов Fe–Mn карбоната (состав основного объема соответствует родохрозиту, каймы – марганцевому сидериту) с пиритом, галенитом, церусситом и фосфогедифаном, обрамляющие полость растворения кальцита (черная) в слабо окисленных рудах; *c* – начальные стадии окисления родохрозитовых скоплений: замещение гётитом внешних, обогащенных железом, зон кристаллов Fe–Mn карбоната; *d* – замещение кристалла содержащего свинец Fe–Mn карбоната гётитом, оксидами Mn (вернадитом?) и Pb–Mn (коронадитом?) (обогащенные свинцом участки выделяются яркой светло-серой окраской); *e* – замещение гётитом внешних каемок зональных кристаллов Fe–Mn карбоната и образование внутри них пористой зоны, заполняемой уплощенными кристаллами раннего манганита; *e* – шетки кристаллов позднего манганита в полости окисленной руды. Кв – кварц, Гёт – гётит, Mn – манганит, Mn – оксид марганца (вернадит?), Pb–Mn – оксид свинца и марганца (коронадит?), Га – галенит, Пр – пирит, Мм – монтмориллонит, Фг – фосфогедифан, Кл – кальцит, Рх – родохрозит, Сд – марганцевый сидерит, Цр – церуссит. Черные участки на всех фотографиях – поры.

Fig. 3. Manganese carbonates and oxides in baryte-lead ores.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходные барит-свинцовые руды месторождения Ушкатын-III имеют гидротермальное происхождение. Предполагается, что они образовались на месте просачивания в морской бассейн гидротермальных растворов, циркулирующих в мощных толщах осадочных пород региона (Скрипченко, 1989; Брусницын и др., 2022). Накопление рудного вещества происходило не на поверхности морского дна, а в проницаемом пространстве внутри растущих рифовых построек. Барит и галенит кристаллизовались в результате смешения металлоносных растворов с поровыми водами, в которых протекали процессы микробной сульфат-редукции. В дальнейшем рудные залежи были перекрыты молодыми отложениями, деформированы тектоническими подвижками, подвергнуты эрозии и гипергенным изменениям. Остановимся подробнее на процессах минералообразования в зоне окисления месторождения.

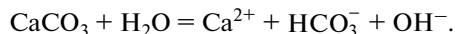
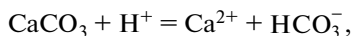
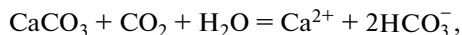
Геологические и геохимические обстановки. Как известно, геологических предпосылок для развития коры выветривания несколько: 1) расположение территорий в областях тропического климата с высокими среднегодовыми температурами и влажностью (гумидные обстановки способствуют ускоренному протеканию химических и биохимических реакций, а также развитию почвенного и растительного покрова, предохраняющих продукты выветривания от размыва); 2) сглаженный холмистый рельеф возвышенной местности, обеспечивающий просачивание атмосферных осадков до уровня грунтовых вод, и определяющий минимальную денудацию элювиального материала; 3) стабильный тектонический режим, обуславливающий большую длительность процессов выветривания; 4) наличие механических дислокации, создающих пути проникновения грунтовых вод в коренные породы (Смирнов, 1982; Самама, 1989; Старостин, Игнатов, 2004).

Судя по региональному развитию коры выветривания, ее большой мощности и очень высокой степени преобразования терригенно-кремнисто-карбонатных осадочных толщ, все перечисленные выше условия были в полной мере реализованы на территории современного Центрального Казахстана, и непосредственно в районе месторождения Ушкатын-III, в мезозое и, возможно, в более поздние геологические эпохи. Химическое выветривание протекало чрезвычайно интенсивно. Его масштабы становятся особенно очевидными, если принять во внимание литологический состав исходных отложений. Участок месторождения Ушкатын-III сложен преимущественно известняками, содержащими лишь небольшую примесь кремнистого и алюмосиликатного вещества. В составе же коры выветривая, наоборот, преобладает кремнисто-глинистый материал, оставшийся после растворения огромных масс кальцита. Оценивая среднюю толщину коры выветривая в 30 м, приходится допускать, что первоначальная мощность карбонатных пород многократного превышала эту цифру.

Главным агентом выветривания являются контактирующие с атмосферой метеорные (дождевые) воды, просачивающиеся в приповерхностные горизонты земной коры. Метеорные воды насыщены кислородом (главным окислителем в коре выветривания), а за счет растворения тонкодисперсных сульфидов и органических кислот приобретают кислотные свойства с $\text{pH} \approx 4-6$ (Гаррелс, Крайст, 1968; Линдер, 1986; Браунлоу, 1984; Самама, 1989; Зверев, 2007; Konhauser, 2007). Такие воды агрессивны по отношению к породам, через которые они просачиваются. Взаимодействие вода-порода изменяет состав как растворов, так и вмещающих их отложений. Кислород расходуется на окисление органического вещества, двухвалентного железа силикатов и сульфидов, а также сульфидной серы рудных минералов. В конечном итоге окислительный потенциал среды уменьшается, а дальнейшие процессы окисления становятся возможными только при поступлении новых порций содержащих кислород метеорных вод. Одновременно в ходе гидролиза силикатов и растворения карбонатов повышается щелочность вод. Изменение Eh и pH среды зависит от интенсивности циркуляции метеорных вод (степени замкнутости/открытости системы) и состава

дренируемых пород. В карбонатных отложениях увеличение щелочности раствора, как правило, происходит быстрее, чем снижение окислительного потенциала.

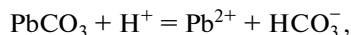
Месторождение Ушкатын-III приурочено к известнякам. Состав растворов в зоне окисления здесь во многом контролировался реакциями растворения кальцита:



Последние две реакции определяют слабощелочные характеристики раствора и обогащение его углекислотой. При равновесии кальцита с водой, находящейся в контакте с атмосферой, раствор будет обладать $\text{pH} \approx 8.5$, концентрацией Ca^{2+} около $10^{-3.5}$ моль/литр, резко доминирующим анионом будет HCO_3^- , концентрация которого составит приблизительно 10^{-3} моль/литр (Гаррелс, Крайст, 1968). Подобные условия должны реализовываться при взаимодействии приповерхностных грунтовых вод с пачками известняков на ранних стадиях развития коры их выветривания и зоны окисления руд. Большие объемы карбонатных отложений служат буфером, контролирующим состав просачивающихся через них вод. Система будет стабильной до тех пор, пока карбонат не исчерпается полностью, после чего состав раствора будет определяться другими факторами.

Физико-химические условия осаждения рудных элементов. Условия образования гипергенных минералов свинца хорошо изучены как экспериментальными, так и расчетными методами. Эти работы активно проводятся не только с целью уточнения моделей преобразования рудных месторождений в зоне окисления, но, также (и прежде всего) в связи с решением экологических вопросов, в частности проблемы рекультивации земельных участков вокруг действующих или остановленных рудников (Szczegiba, Saweowicz, 2009; Pirajno et al., 2010; Keim, Markl, 2015; Li et al., 2021; Redwan et al., 2021; Li et al., 2022). Главные результаты исследований часто наглядно отражаются с помощью Eh–pH диаграмм (Гаррелс, Крайст, 1968; Nriagu, 1974, 1984; Brookins, 2011). Однако, несмотря на большой объем уже известной информации, мы провели собственные расчеты с целью уточнить данные предшественников и адаптировать их к конкретным минеральным ассоциациям месторождения Ушкатын-III.

Согласно выполненным расчетам, при относительно низких концентрациях в растворе серы и углекислоты (10^{-4} моль/литр каждого из компонентов) устойчивыми минеральными фазами свинца являются галенит (в условиях низких значений Eh), церуссит и гидроцеруссит (в условиях высоких значений Eh) (рис. 4). Поле стабильности церуссита ограничено узким интервалом pH, соответствующим нейтральным средам ($\text{pH} \approx 7$). В более кислых условиях происходит растворение церуссита



а в более щелочных – замещение этого минерала гидроцерусситом



Увеличение концентрации углекислоты в растворе способствует расширению поля устойчивости церуссита в области как меньших, так и больших значений pH. Так, при общей концентрации углекислоты в растворе 10^{-2} моль/литр церуссит может кристаллизоваться при pH приблизительно от 5.5 до 9.5, то есть в интервале, охватывающем составы практически любых грунтовых вод. Для сохранения церуссита при повышенных концентрациях серы и свинца в растворе необходимы также и высокие концентрации углекислоты, иначе на месте церуссита будет образовываться оксисульфат свинца – ланаркит $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$.

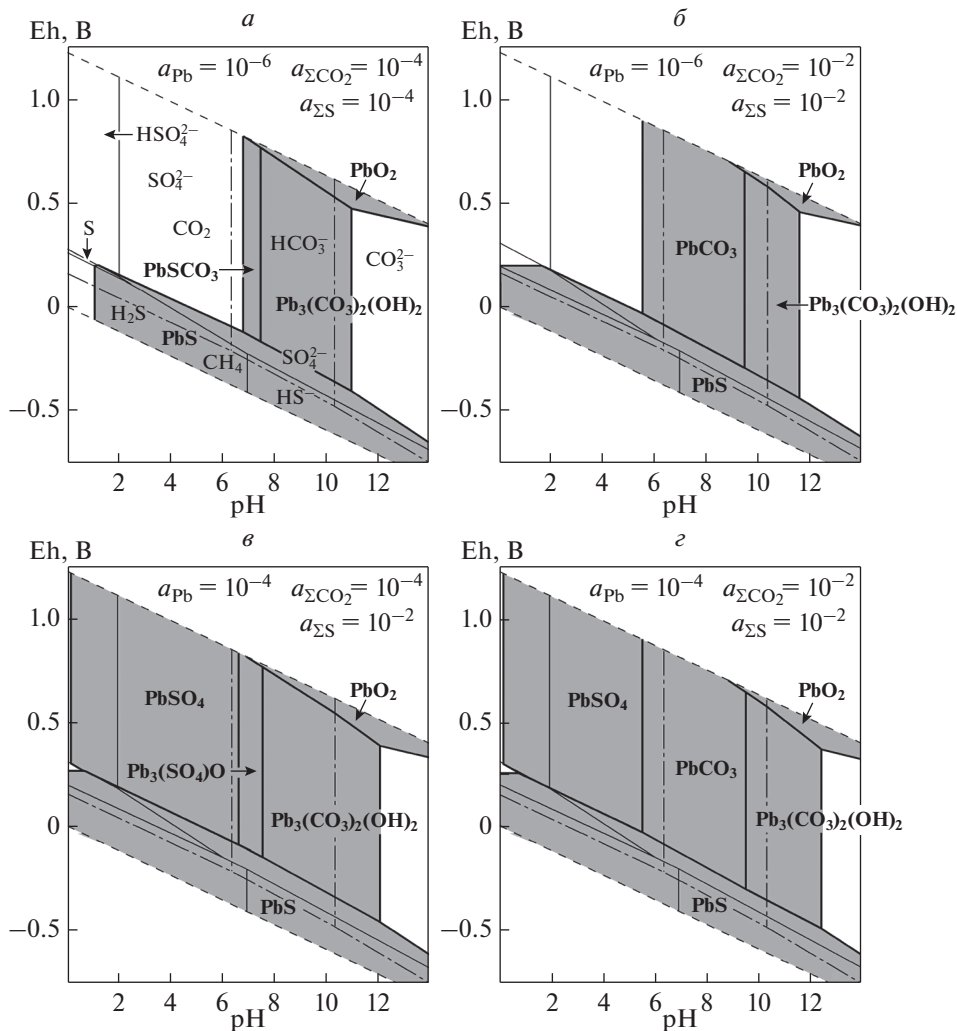
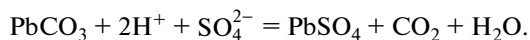
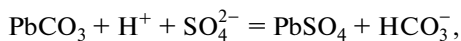


Рис. 4. Eh–pH диаграммы устойчивости минералов свинца в воде при 25 °C и 1 бар.

Толстыми линиями показаны границы устойчивости соединений свинца. Серым цветом закрашены поля твердых фаз. Тонкими линиями показаны: пунктиром – границы устойчивости воды, сплошной – границы преобладающих форм растворенной серы (отмечены на рис. 4, а), точкой-тире – границы преобладающих форм растворенных форм углерода (отмечены на рис. 4, а). PbS – галенит, PbCO₃ – церуссит, Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ – гидроцеруссит, PbSO₄ – англезит, Pb₂(SO₄)O – ланаркит, PbO₂ – платтнерит.

Fig. 4. Eh–pH diagrams of the stability of lead minerals in water at 25 °C and 1 bar.

По сравнению с церусситом, образование англезита происходит в более кислых условиях. Взаимоотношения между этими минералами контролируются реакциями



При общих концентрациях растворенной угольной кислоты в растворе 10⁻⁴ и 10⁻² моль/литр граница устойчивости англезита располагается при pH < 6.7 и pH < 5.5 соответствен-

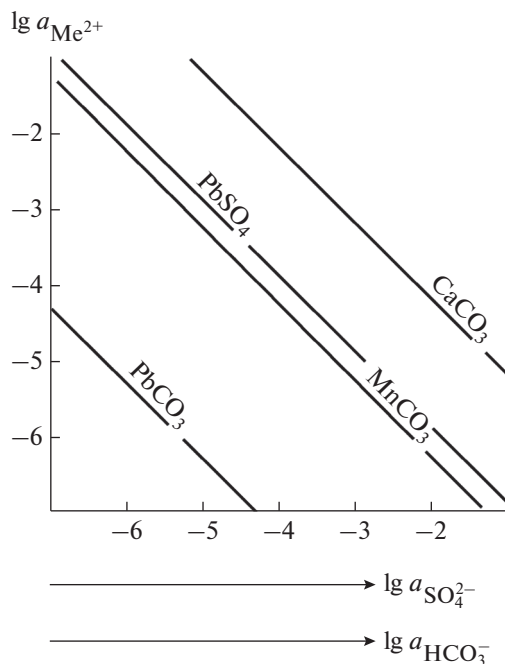


Рис. 5. Линии моновариантных равновесий церуссита, англезита, родохрозита и кальцита.

Вертикальная ось – активность металлов в растворе, горизонтальная – уголекислоты (для карбонатов) или сульфат-иона (для англезита). Ниже линий компоненты находятся в растворе, выше – в виде твердых фаз.

Fig. 5. Lines of monovariant equilibria of cerussite, anglesite, rhodochrosite and calcite.

но. Кроме того (и это особенно важно), сульфат свинца более растворим, чем его карбонат. Произведение растворимости англезита и церуссита составляют $PP_{PbSO_4} = 2 \times 10^{-8}$ и $PP_{PbCO_3} = 8 \times 10^{-14}$ (Nriagu, 1984; Лурье, 2012; Li et al., 2022). Эти значения отличаются на шесть порядков. Отсюда, для осаждения англезита требуются намного более высокие концентрации в растворе свинца и/или сульфат-иона, чем концентрации свинца и/или уголекислоты для осаждения церуссита (рис. 5). Очевидно также, что кристаллизация церуссита из раствора, содержащего серу и уголекислоту, будет неизбежно понижать концентрацию свинца и тем самым дополнительно препятствовать образованию англезита.

Таким образом, кристаллизация карбонатов и сульфатов свинца определяется как значениями Eh и pH, так и концентрациями соответствующих компонентов в растворе. Условиям формирования минеральных ассоциаций месторождения Ушкатын-III ближе всего отвечает Eh–pH диаграмма, приведенная на рис. 4, б. На ней отражена ситуация, при которой церуссит имеет широкое поле стабильности, а англезит не образуется вовсе. Церуссит может сосуществовать с кальцитом (при $pH \geq 8$), но остается устойчивым и в более кислых растворах, когда карбонат кальция растворяется. Из построенных диаграмм также следует, что осаждение церуссита требует достаточно высокой концентрации уголекислоты в растворе. В противном случае вместо церуссита будут кристаллизоваться либо гидроцеруссит, либо ланаркит. Широкое развитие в окисленных рудах месторождения Ушкатын-III именно церуссита при отсутствии гидроцеруссита и ланаркита свидетельствует о том, что в данном случае это условие было выполнено.

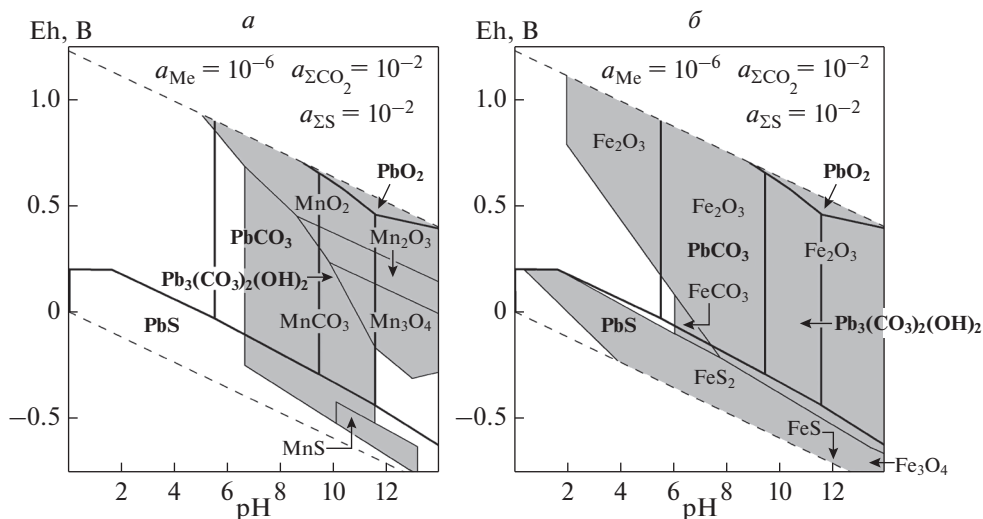


Рис. 6. Eh–pH диаграммы устойчивости минералов свинца и марганца (а) свинца и железа (б) в воде при 25 °С и 1 бар.

Тонким пунктиром показаны границы устойчивости воды. Толстыми линиями показаны границы устойчивости соединений свинца, тонкими – марганца (на рис. а) и железа (на рис. б). Серым цветом закрашены поля твердых фаз марганца и железа. PbS – галенит, PbCO₃ – церуссит, Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ – гидроцеруссит, PbO₂ – платнерит, MnO₂ – пиролюзит, Mn₂O₃ – биксбиит, Mn₃O₄ – гаусманнит, MnCO₃ – родохрозит, MnS – алабандин, Fe₂O₃ – гематит, Fe₃O₄ – магнетит, FeS₂ – пирит, FeS – троилит.

Fig. 6. Eh–pH diagrams of stability of lead and manganese minerals (a) lead and iron minerals (b) in water at 25 °C and 1 bar.

В широком диапазоне условий карбонат свинца (церуссит) может сосуществовать с карбонатом марганца (родохрозитом), а в окислительных условиях – с оксидами марганца (рис. 6). Произведение растворимости родохрозита $PR_{MnCO_3} = 1.8 \times 10^{-11}$ на два порядка меньше, чем у кальцита $PR_{CaCO_3} = 3.8 \times 10^{-9}$ и на пять порядков больше, чем у церуссита (Лурье, 2012). Соответственно постепенное снижение концентрации углекислоты в растворе (например, при поступлении в породу новых порций метеорных вод) приведет в первую очередь к растворению кальцита, но не затронет родохрозит, который останется устойчивым и может сосуществовать с гипергенным церусситом. Именно это и наблюдается в слабо окисленных рудах месторождения Ушкатын-III. Не запрещена также, хотя и имеет небольшое поле стабильности, ассоциация церуссита с сидеритом, но намного более вероятна ассоциация церуссита с оксидами железа (гематитом).

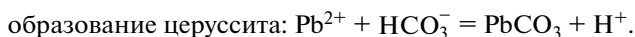
Барит в окислительных условиях стабилен. В координатах Eh–pH нижняя граница поля устойчивости этого минерала совпадает с линией равных концентраций в растворе сульфид- и сульфат-ионов. Выше этой линии барит может кристаллизоваться в очень широком диапазоне Eh и pH, охватывающем все возможные обстановки в коре выветривания. Произведение растворимости барита равно 1×10^{-10} (Лурье, 2012). Поэтому барит остается устойчивым даже при очень низких концентрациях бария и/или сульфата-иона.

Проведенные расчеты фазовых равновесий помогают корректно проинтерпретировать полученные минералогические наблюдения.

Интерпретация минералогических данных. Ключевые минералогические преобразования изученных барит-свинцовых руд при воздействии на них метеорных вод сводят-

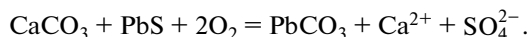
ся к растворению кальцита, замещению галенита церусситом и фосфатами свинца, образованию за счет полевых шпатов, шамозита, слюды монтмориллонита и каолинита, а за счет пирита – гётита. Гематит в зоне окисления частично сохраняется, частично гидратируется и переходит в гётит. Барит остается устойчивым. Условия реализации этих процессов ограничиваются полями устойчивости главных минералов руд – кальцита, галенита, церуссита и барита (рис. 7).

Уравнения реакций растворения кальцита были приведены выше. Создаваемые при этом значения pH и концентрации уголекислоты в растворе благоприятствуют появлению карбоната свинца (церуссита). Замещение галенита и образование церуссита можно представить в виде следующих химических реакций:



Увеличение pH за счет растворения кальцита будет смещать равновесие вправо, то есть способствовать кристаллизации церуссита, и, наоборот, образование церуссита будет дополнительно уменьшать pH и усиливать растворение кальцита.

Формальное сложение реакций растворения кальция и галенита с реакцией образования церуссита приводит к уравнению



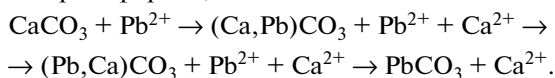
Однако, с учетом преобладания в составе руд кальцита, это уравнение целесообразно привести к иному виду



Такое модельное уравнение удобно тем, что наглядно отражает минералогическую суть фазовых изменений в зоне окисления. А именно: 1) высвобождающаяся при растворении кальцита уголекислота отчасти концентрируется в составе карбоната свинца; 2) свинец не выносится из системы, а фиксируется в виде труднорастворимого церуссита; 3) процесс реализуется за счет поступления в породы содержащих свободный кислород кислых метеорных вод; 4) “отработанные” растворы обогащаются кальцием, сульфат-ионом и уголекислотой; 5) протекание реакций контролируется pH и активностью уголекислоты в растворе. Вместе с тем, приведенное выше уравнение не отражает механизмов кристаллизации церуссита, стадийности и некоторых других особенностей формирования гипергенных руд. В этом отношении минералогические наблюдения более информативны. Отметим главные из них.

Во-первых, замещение галенита, как правило, не бывает полным. Реликты галенита в церуссите часто сохраняются даже в сильноокисленных рудах. Появление плотной плохо проницаемой для растворов оболочки церуссита вокруг зерен галенита тормозит или даже останавливает процесс разложения сульфида. Дальнейшее его протекание возможно путем проникновения вещества по системе межзерновых капилляров или по трещинам, возникающим при механических деформациях пород, например, в ходе проседания и уплотнения рыхлых масс.

Во-вторых, на фронте кристаллизации церуссита иногда появляется метастабильный Ca–Pb карбонат (возможно, содержащий свинец арагонит?). То есть в действительности происходит не прямое вытеснение карбоната кальция карбонатом свинца, а более сложная цепочка трансформаций:



При этом состав карбонатов изменяется не постепенно, а ступенчато, скачками от химически чистого кальцита через Ca–Pb карбонат с низким содержанием свинца к церусситу с низким содержанием кальция, и наконец к практически чистому церусситу. Отсюда следует, что возможность вхождения свинца в состав карбонатов определя-

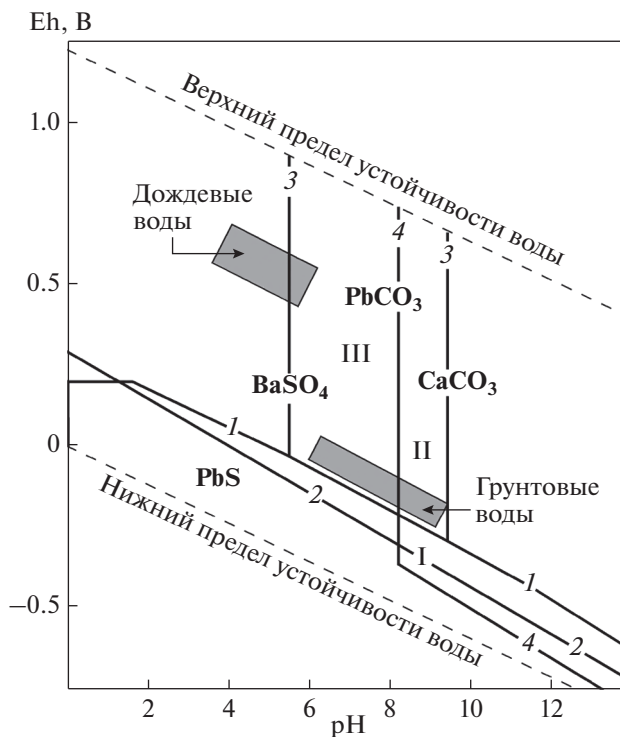


Рис. 7. Eh–pH диаграмма устойчивости галенита, церуссита, барита и кальцита в воде при 25 °С и 1 бар. Арабскими цифрами отмечены линии, ограничивающие поля устойчивости галенита (1), барита (2), церуссита (3) и кальцита (4). Римскими цифрами обозначены поля устойчивости минеральных ассоциаций первичных гидротермальных руд (I): кальцит + галенит + барит; слабо окисленных руд (II): кальцит + церуссит + барит; сильно окисленных руд (III): церуссит + барит. Серыми прямоугольниками показаны поля Eh–pH параметров для дождевых и грунтовых вод (Гаррелс, Крайст, 1968). Диаграмма построена для условий: активность растворенных свинца и бария – 10^{-6} , кальция – 10^{-4} , общей активности растворенных соединений серы и углерода – 10^{-2} . PbS – галенит, PbCO₃ – церуссит, BaSO₄ – барит, CaCO₃ – кальцит.

Fig. 7. Eh–pH stability diagram of galena, cerussite, baryte and calcite in water at 25 °C and 1 bar.

лась не только концентрациями этого элемента в поровом растворе, но, скорее всего, и кристаллохимическими и/или кинетическими ограничениями.

В-третьих, церуссит представлен, как минимум, тремя генерациями. Первая из них развивается непосредственно по галениту, а кристаллизация церуссита второй и третьей генераций во многом происходит в результате растворения и переотложения раннего церуссита.

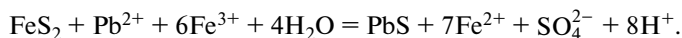
Поскольку при замещении кальцита и галенита растворы обогащаются кальцием и сульфат-ионом, в зоне окисления возможно образование гипса или ангидрита. Однако, на месторождении Ушкатын-III, как и многих других объектах, этого не происходит. Дело в том, что сульфаты кальция легко растворимы в воде. Например, произведение растворимости ангидрита $PP_{CaSO_4} = 2.5 \times 10^{-5}$ (Лурье, 2012) на четыре порядка больше, чем кальцита. Образование сульфатов кальция требует таких высоких концентраций компонентов в растворе, которые не достигаются при постоянном поступлении метеорных вод в область реакции. Кальций и сульфат-ион остаются в растворе и покидают зону окисления в составе грунтовых вод.

Минералогические исследования показывают также, что в зоне окисления месторождения Ушкатын-III не образуется и сульфат свинца (англезит) – типичный в целом минерал для зоны окисления сульфидных залежей многих других объектов. Даже тщательные и целенаправленные поиски англезита в ушкатынских рудах не увенчались успехом. Нам не удалось обнаружить даже микроскопических пленочных или иных выделений англезита вокруг зерен галенита. Этот факт можно объяснить несколькими причинами. Для образования англезита необходимы низкие значения pH, которые не могут поддерживаться в растворах, просачивающихся сквозь карбонатные отложения. Растворение кальцита неизбежно понижает кислотность среды. На поздних же стадиях развития гипергенных процессов, когда карбонаты уже полностью растворены, сохранившиеся в рудах реликтовые зерна галенита уже полностью покрыты защитной “рубашкой” ранее образованного церуссита. Она предохраняет галенит от дальнейшего окисления и тем самым лишает растворы главного источника сульфат-иона, необходимого для образования англезита. Наконец, как было отмечено ранее, кристаллизация англезита требует высоких концентраций свинца и/или сульфат-иона в растворе, что трудно достижимо в системах с постоянным обновлением проточных вод. Таким образом, приводимая во многих учебниках (Смирнов, 1982; и многие другие) и статьях “классическая” схема преобразования галенита в зоне окисления $PbS \rightarrow PbSO_4 \rightarrow PbCO_3$ в данном случае не реализуется, а галенит непосредственно замещается церусситом $PbS \rightarrow PbCO_3$, минуя промежуточное звено в виде англезита.

В окисленных рудах закономерно сохраняется барит. Простое выщелачивание кальцита должно увеличивать концентрации в руде слабо растворимого (тем более в присутствии сульфат-иона) барита. Однако, результаты добычных работ свидетельствуют о том, что это происходит не повсеместно: на отдельных участках месторождения содержание барита резко возрастает, но на других остается практически неизменными. Следовательно, в зоне окисления всё же происходит локальное перераспределение барита. Об этом же свидетельствуют и минералогические наблюдения. Для сильноокисленных руд типичны комковато-колломорфные агрегаты барита, срastaющегося с церусситом, кварцем, каолинитом, малахитом, гётитом и другими минералами. Подобные агрегаты развиваются как в основной массе руд, так и выполняют поздние полости. В неокисленных же и слабоокисленных рудах структуры баритовых обособлений совершенно иные – это либо отдельные зерна и уплощенно-таблитчатые кристаллы, либо неравномерно-зернистые, сферолитовые и т.п. агрегаты. Кроме того, в зоне окисления широко распространены достаточно крупные почти мономинеральные скопления массивного мелкозернистого барита, что также не характерно для исходных руд. Таким образом, нет сомнений, что в зоне окисления присутствует не только реликтовый барит первичных руд, но также и новообразованный барит, кристаллизующийся в результате локального переотложения вещества циркулирующими в породах водами.

Типичным второстепенным минералом барит-свинцовых руд является пирит. На ранних стадиях окисления руд изменение пирита происходит по-разному, в зависимости от того, в какой ассоциации он изначально находился. Чаще всего пирит срastaется с галенитом. В таком случае первым происходит замещение галенита церусситом, а пирит при этом остается неизменным. Лишь после того, как галенит оказывается полностью преобразован (или изолирован коркой церуссита от окружающей среды) начинается растворение пирита. Большая устойчивость пирита по сравнению с галенитом в зоне окисления отмечалась для многих месторождений (Яхонтова, Грудев, 1978). Но, в изученных рудах есть случаи, когда сульфиды железа и свинца изначально не контактировали друг с другом. Тогда в ходе окисления происходит коррозия пирита и обрастание его тонкой пленкой новообразованного гипергенного галенита. По всей видимости, подобные процессы реализуются при наличии в составе просачивающихся с поверхности вод не только растворенного кислорода, но и трехвалентного

железа, выступающего в качестве дополнительного окислителя. Кислород расходуется на окисление серы исходного галенита с переводом свинца в раствор, тогда как трехвалентное железо участвует в разложении пирита. Комбинация этих процессов может привести к локальному осаждению галенита:



Снижение кислотности раствора за счет растворения кальцита будет смещать равновесие вправо в сторону образования сульфида свинца. Поступление же новых порций метеорных вод обеспечит, в конечном счете, замещение галенита церусситом, а пирита оксидами железа, прежде всего, гётитом. Редкость гипергенного галенита в изученных рудах отражает специфичность условий его образования. Однако, минералогические наблюдения определенно свидетельствуют о том, что такие условия иногда всё же реализуются. На это указывают и результаты изучения зоны окисления других месторождений, где широко проявлено замещение исходных сульфидов, в том числе и пирита, новообразованными гипергенными сульфидами (Самама, 1989). Участие же ионов трехвалентного железа в окислении галенита и пирита также широко обсуждается в литературе (Rimstidt, Vaughan, 2003; Reichert, Borg, 2008; Szczerba, Sawewicz, 2009; Pirajno et al., 2010).

Барит-свинцовые руды характеризуются низкими содержаниями цинка и меди, концентрирующимися преимущественно в составе аксессуарных сфалерита и халькопирита соответственно. Как известно, преобразование этих минералов в зоне окисления приводит к принципиально разным результатам. Продуктом разложения сфалерита является хорошо растворимый в воде сульфат цинка, который полностью выносятся из зоны окисления. При присутствии в растворе углекислоты можно было ожидать осаждение цинка в форме его карбоната (смитсонита). Произведение растворимости этого минерала почти равно соответствующему значению для карбоната марганца (родохрозита): $\text{PR}_{\text{ZnCO}_3} = 1.5 \times 10^{-11}$ и $\text{PR}_{\text{MnCO}_3} = 1.8 \times 10^{-11}$ (Лурье, 2012). Однако, в отличие от родохрозита, смитсонит в изученных рудах не встречен. В то же время цепочка трансформаций сульфида меди, в конечном счете, дает очень слабо растворимый и поэтому устойчивый в зоне окисления карбонат – малахит, произведение растворимости которого составляет всего 1.7×10^{-34} (Лурье, 2012).

В окисленных рудах не установлен флюорит – характерный второстепенный минерал исходных минеральных ассоциаций. Произведение растворимости фторида кальция $\text{PR}_{\text{CaF}_2} = 4 \times 10^{-11}$ (Лурье, 2012) сопоставимо с соответствующими цифрами для барита и карбонатов. Видимо, флюорит растворяется в проточных грунтовых водах, а фтор, также как и кальций, покидают зону окисления. В окисленных рудах установлены фазы рути, серебра, селена и иода – киноварь, науманнит и иодаргирит. Имеющиеся данные не позволяют судить о том, образуются ли эти соединения в зоне окисления или наследуются как реликты из первичных руд. С учетом информации по зонам окисления других сульфидных месторождений первый вариант представляется более вероятным

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главными минералами гидротермальных барит-свинцовых руд месторождения Ушкатын-III являются кальцит, барит и галенит, типичными второстепенными – кварц, пирит, мусковит-фенгит, калиевый полевой шпат, альбит и флюорит, а среди аксессуарных фаз наиболее характерны гематит, сфалерит, халькопирит, шамозит и апатит. Спорадически в рудах встречаются скопления Fe–Mn карбонатов: родохрозита и обогащенного марганцем сидерита. В зоне окисления происходит растворение кальцита, замещение галенита церусситом и фосфатами свинца (пироморфитом и фосфогедифаном), образование за счет полевых шпатов, шамозита и слюды монтмориллонита и каолинита, а за счет пирита и, отчасти, гематита – гётита. Барит в зоне

окисления остается устойчивым, но подвергается локальной перекристаллизации и перераспределению.

Главные процессы изменения руд происходят в такой последовательности: 1) ассоциации исходных руд: кальцит + барит + галенит ± кварц ± пирит ± гематит ± полевые шпаты ± мусковит ± шамозит → 2) ассоциации слабо окисленных руд: кальцит + барит + церуссит + пироморфит (фосфогедифан) + кварц ± галенит ± пирит ± гематит ± гётит ± мусковит ± шамозит ± монтмориллонит → 2) ассоциации сильно окисленных руд: барит + церуссит + пироморфит (фосфогедифан) + кварц + монтмориллонит + каолинит ± галенит ± гематит ± гётит ± мусковит. В первом приближении этот ряд отвечает строению разреза месторождения от глубинных горизонтов до приповерхностных. Но, на практике реликтовые фрагменты слабоокисленных руд встречаются в разных частях разреза, вплоть до самых верхних. Основной объем зоны окисления сложен сильно окисленными рудами. По сравнению с исходными породами в зоне окисления повышаются концентрации свинца, бария, кремния, титана, алюминия, железа, калия и фосфора.

По сравнению с кальцитом Mn–Fe карбонаты менее растворимы. Поэтому на ранних стадиях развития зоны окисления они сохраняются в ассоциации с галенитом, баритом, церусситом, фосфогедифаном, кварцем, шамозитом и некоторыми другими минералами. На поздних стадиях родохрозит и обогащенный марганцем сидерит полностью замещаются оксидами трех- и четырехвалентного марганца.

Авторы выражают благодарность председателю правления АО “Жайремский ГОК” (поселок Жайрем, Республика Казахстан) А.Ю. Бурковскому и геологам этого предприятия В.А. Волкову, О.А. Муратову, А.Н. Абдельмановой, Ж.Ж. Акимееву, К.А. Акшоловой, А.С. Бурхановой, Р.Б. Иваковой, Г.К. Турлыновой за содействие в реализации полевых работ. Исследования выполнены с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Микроскопии и микроанализа” и “Геомодель”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Браунлоу А.Х. Геохимия. М.: Недра, 1984. 463 с.
- Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С. Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) и генезис марганценосных отложений месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 6. С. 522–548.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Платонова Н.В., Шиловских В.В. Минералогия железных и марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // ЗРМО, 2021а. № 1. С. 1–29.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Ветрова М.Н. Геохимические особенности и условия накопления марганценосных отложений комплексного (Fe–Mn и BaSO₄–Pb) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Геохимия, 2021б. Т. 66. № 7. С. 818–850.
- Брусницын А.И., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С. Генезис барит-галенитовых руд комплексного (Fe, Mn, Pb, BaSO₄) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан: анализ геологических, минералогических и ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) данных // Геол. рудн. месторожд., 2022. № 3. С. 247–275.
- Бузмаков Е.И., Шибрик В.И., Рожнов А.А., Серeda В.Я., Радченко Н.М. Стратиформные железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Ушкатынского рудного поля (Центральный Казахстан) // Геол. рудн. месторожд. 1975. № 1. С. 32–46.
- Варенцов И.М., Веймарн А.Б., Рожнов А.А., Шибрик В.И., Соклова А.Л. Геохимическая модель формирования марганцевых руд фаменского рифтогенного бассейна Казахстана (главные компоненты, редкие земли, рассеянные элементы) // Литология и полез. ископаемые. 1993. № 3. С. 56–79.
- Веймарн А.Б., Милановский Е.Е. Фаменский рифтогенез на примере Казахстана и некоторых других регионов Евразии. Статья 1 // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 1990. № 4. С. 34–47.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
- Зверев В.П. Подземные воды земной коры и геологические процессы. М.: Научный мир, 2007. 256 с.

Калинин В.В. Метаморфизм в марганцевых и железо-марганцевых рудах месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан) / Геология и геохимия марганца. Отв. ред. И.М. Варенцов. М.: Наука, 1982. С. 122–127.

Калинин В.В. Комплексные железо-марганцевые и цинк-свинец-баритовые руды месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан) / Вулканогенно-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения. Отв. ред. И.В. Витовская. М.: Наука, 1985. С. 5–64.

Калинин В.В., Рожнов А.А., Бузмаков Е.И., Середа В.Я., Щибрик В.И. Вещественный состав руд и генетические особенности месторождений Ушкатынского рудного поля / Марганцевое рудообразование на территории СССР. Отв. ред. Д.Г. Сапожников. М.: Наука, 1984. С. 131–137.

Каюпова М.М. Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан). Алма-Ата: Наука, 1974. 232 с.

Куделина Л.Д., Лыткин В.А., Рожнов А.А., Эйриш М.В. Кора выветривания месторождения Жайрем, ее особенности и поисковое значение // Известия Ан КазССР. Сер. геол. 1975. № 5. С. 17–35.

Линдер М.Р. Седиментология. Процессы и продукты. М.: Мир, 1986. 439 с.

Лисицына Н.А. Древняя кора выветривания западной части Казахского нагорья. М.: Государственное научно-техническое изд-во литературы по горному делу, 1960. 99 с.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Книга по требованию, 2012. 440 с.

Мазуров А.К. Металлогения океанических и континентальных палеорифтов Казахстана // Известия Томского политехн. ун-та. 2002. № 6. С. 76–89.

Милановский Е.Е. Геология России и ближнего зарубежья. М.: Изд-во МГУ, 1996. 448 с.

Митряева Н.М. Минералогия барито-цинково-свинцовых руд месторождений Атасуйского района. Алма-Ата: Наука, 1979. 219 с.

Рожнов А.А. О геолого-генетических особенностях марганцевого оруденения западной части Джайльминской мульды и месте марганцевого оруденения в ряду проявлений железа и полиметаллов района / Марганцевые месторождения СССР. Отв. ред. Д.Г. Сапожников. М.: Наука, 1967. С. 311–324.

Рожнов А.А. Сравнительная характеристика марганцевых месторождений Атасуйского и Никопольско-чиатурского типов / Геология и геохимия марганца. Отв. ред. И.М. Варенцов. М.: Наука, 1982. С. 116–121.

Самама Ж.-К. Выветривание и рудные поля. М.: Мир, 1989. 448 с.

Свешников Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1967. 159 с.

Скрипченко Н.С. Прогнозирование месторождений цветных металлов в осадочных породах. М.: Недра, 1989. 207 с.

Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1982. 669 с.

Старостин В.И., Игнатов П.А. Геология полезных ископаемых. М.: Академический Проект, 2004. 512 с.

Шерба Г.Н. Некоторые особенности изучения месторождений атасуйского типа // Известия АН КазССР. Сер. геол. 1964. № 5. С. 15–33.

Шерба Г.Н. Месторождения атасуйского типа // Геол. рудн. месторожд. 1967. № 5. С. 106–114.

Яхонтова Л.К., Грудев А.П. Зона гипергенеза рудных месторождений. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. 228 с.

Mineralogy and Genesis of the Oxidation Zone of Baryte-Lead Ores, of the Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan

A. I. Brusnitsyn^{a, *}, E. N. Perova^a, E. S. Loginov^a, N. V. Platonova^{b, **},
L. A. Panova^b, O. S. Vereshchagin^a, and S. N. Britvin^{c, ***}

^aSaint Petersburg State University, Department of Mineralogy,
Saint Petersburg, Russia

^bResearch Center for X-ray Diffraction Studies, Saint Petersburg State University,
Saint Petersburg, Russia

^cSaint Petersburg State University, Department of Crystallography,
Saint Petersburg, Russia

*e-mail: a.brusnitsin@spbu.ru

**e-mail: natalia.platonova@spbu.ru

***e-mail: sergei.britvin@spbu.ru

The Ushkatyn-III deposit in Central Kazakhstan is a complex object that combines industrially significant deposits of: a) hydrothermal lead and baryte ores, b) hydrothermal-sedimentary iron and manganese ores, c) supergene (oxidized) lead and baryte ores. The miner-

alogy of the oxidation zone of baryte-lead ores was studied. Unoxidized hydrothermal barite-lead ores are almost entirely composed of calcite, barite and galena, typical minor minerals are quartz, pyrite, muscovite-phengite, potassic feldspar, albite and fluorite, among the accessory phases hematite, sphalerite, chalcopyrite, chamosite and apatite are the most characteristic. Fe–Mn carbonates (rhodochrosite and manganese-rich siderite) occur sporadically in ores. The following processes occur in the oxidation zone: (1) dissolution of calcite, (2) replacement of galena by cerussite and lead phosphates (pyromorphite and phosphohedyphane), (3) formation of montmorillonite and kaolinite due to decomposition of feldspars, chamosite and mica, (4) formation of goethite due to the alteration of pyrite and, in part, hematite. Baryte remains stable in the oxidation zone, but undergoes local recrystallization and redistribution. The main mineralogical changes in ores occur in the following sequence: 1) assemblages of initial ores: calcite + baryte + galena ± quartz ± pyrite ± hematite ± feldspars ± muscovite ± chamosite → 2) assemblages of weakly oxidized ores: calcite + baryte + cerussite + pyromorphite (phosphohedyphane) + quartz ± galena ± pyrite ± hematite ± goethite ± muscovite ± chamosite ± montmorillonite → 3) assemblages of highly oxidized ores: baryte + cerussite + pyromorphite (phosphohedyphane) + quartz + montmorillonite + kaolinite ± galena ± hematite ± goethite ± muscovite. The bulk of the oxidation zone is composed of highly oxidized ores. Mn–Fe carbonates are less soluble than calcite. Therefore, at the early stages of the development of the oxidation zone, they are preserved in association with galena, baryte, cerussite, phosphohedyphane, quartz, chamosite, and some other minerals. Rhodochrosite and manganese-rich siderite are completely replaced by oxides of tri- and tetravalent manganese at late stages.

Keywords: minerals of barite-lead ores, oxidation zone of sulfide deposits, Ushkatyn-III

REFERENCES

Atlas of Mineral deposit models of the Republic of Kazakhstan. Eds. Daukeev S.Zh., Uzhkenov B.S., Bespaev Kh.A., Miroshnichenko L.A., Mazurov A.K., Sayduakasov M.A. Almaty: Printing House "Center for geoinformation of the MF RK", **2004**. 141 p. (*in Russian*).

Bethke C.M. Geochemical Reaction Modeling. New York: Oxford University Press Inc, **1996**. 397 p.

Brookins D.G. Eh–pH diagrams for geochemistry. Berlin, Heidelberg New York, Tokyo: Springer, **2011**. 176 p.

Brownlow A.H. Geochemistry. Englewood Cliffs and London (Prentice-Hall Inc.), **1979**. 498 p.

Brusnitsyn A.I., Kuleshov V.N., Sadykov S.A., Perova E.N., Vereshchagin O.S. Isotopic Composition ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) and Genesis of Mn-bearing Sediments in the Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan. *Lithology and Mineral Resources*. **2020**. Vol. 55. N 6. P. 445–467.

Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Platonova N.V., Shilovskikh V.V. The Mineralogy of Iron and Manganese Ores of the Ushkatyn-III Deposit in Central Kazakhstan. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021**. N 1. P. 1–29 (*in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits*. **2021a**. Vol. 63. N 8. p. 1–21).

Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Vetrova M.N. Geochemical Features and Accumulation Conditions of Mn-Bearing Sediments in the Complex (Fe–Mn and BaSO_4 –Pb) Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan. *Geochem. Int.* **2021b**. Vol. 59. N 9. P. 858–888.

Brusnitsyn A.I., Sadykov S.A., Perova E.N., Vereshchagin O.S. Genesis of Barite–Galena Ores at the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan: analysis of geological, mineralogical, and isotopic ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) data. *Geol. Ore Deposits*. **2022**. Vol. 63. N 3. P. 1–21.

Buzmakov E.I., Shibrík V.I., Rozhnov A.A., Sereda V.Ya., Radchenko N.M. Stratiform ferromanganese and base metal deposits in the Ushkatyn ore field (central Kazakhstan). *Geol. Ore Deposits*. **1975**. N. 1. P. 32–46 (*in Russian*).

Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, minerals and equilibria. New York: Harper and Row, **1965**. 450 p.

Kalinin V.V. Metamorphism of manganese and ferromanganese ores in the Ushkatyn group deposits (central Kazakhstan). In: *Geology and Geochemistry of Manganese*. Ed. Varentsov I.M. Moscow: Nauka, **1982**. P. 122–127 (*in Russian*).

Kalinin V.V. Complex ferromanganese and zinc-lead-barite ores in the Ushkatyn group deposits (central Kazakhstan). In: *Volcano-sedimentary and Hydrothermal Manganese Deposits*. Ed. Vitovskaya I.V. Moscow: Nauka, **1985**. P. 5–64 (*in Russian*).

Kalinin V.V., Rozhnov A.A., Buzmakov E.I., Sereda V.Ya., Shchibrík V.I. Mineral composition of ores and genetic peculiarities of the Ushkatyn ore field. In: *Manganese Ore Formation in the Soviet Union*. Ed. Sapozhnikov D.G. Moscow: Nauka, **1984**. P. 131–137 (*in Russian*).

- Kayupova M.M. Mineralogy of Iron and Manganese Ores in Western Atasu: Central Kazakhstan. Alma-Ata: Nauka, **1974**. 232 p. (in Russian).
- Keim M.F., Markl G. Weathering of galena: Mineralogical processes, hydrogeochemical fluid path modeling, and estimation of the growth rate of pyromorphite. *Amer. Miner.* **2015**. Vol. 100. P. 1584–1594.
- Konhauser K. Introduction to geomicrobiology. Blackwell Publishing, **2007**. 425 p.
- Kudelina L.D., Lytkin V.A., Rozhnov A.A., Eyrish M.V. The weathering crust of the Zhairam deposit, its features and search value. *News Acad. Sci. Kazakh SSR. Ser. Geol.* **1975**. N 5. P. 17–35 (in Russian).
- Leeder M.R. Sedimentology. Process and Product. London: George Allen & Unwin, **1982**. 344 p.
- Li J., Tian X., Bai R., Xiao X., Yang F., Zhao F. Transforming cerussite to pyromorphite by immobilising Pb(II) using hydroxyapatite and *Pseudomonas rhodesiae*. *Chemosphere.* **2022**. Vol. 287. 132235.
- Li X., Azimzadeh B., Martinez C.E., McBride M.B. Pb Mineral precipitation in solutions of sulfate, carbonate and phosphate: measured and modeled Pb solubility and Pb^{2+} activity. *Minerals.* **2021**. Vol. 11. P. 620.
- Lisitsyna N.A. Ancient weathering crust of the western part of the Kazakh Highlands. Moscow: State Scientific and Technical Publishing House of Literature on Mining, **1960**. 99 p. (in Russian).
- Lurie Yu. Yu. A Reference Book on Analytical Chemistry. Moscow: Kniga potrebovaniyu, **2012**. 440 p. (in Russian).
- Mazurov A.K. Metallogeny of oceanic and continental paleorifts of Kazakhstan. *News Tomsk Polytech. Univ.* **2002**. N 6. P. 76–89 (in Russian).
- Milanovsky E.E. Geology of Russia and the near abroad. Moscow: Moscow State University, **1996**. 448 p. (in Russian).
- Mitryaeva N.M. Mineralogy of Barite–Zinc–Lead Ores in Deposits of the Atasu Region. Alma-Ata: Nauka, **1979**. 219 p. (in Russian).
- Nriagu J.O. Lead orthophosphates—IV: Formation and stability in the environment. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1974**. Vol. 38. P. 887–898.
- Nriagu J.O. Formation and stability of base metal phosphates in soil and sediments. In: *Phosphate minerals*. Ed. Nriagu J.O. and Moore P.B. Berlin, Heidelberg New York, Tokyo: Springer, **1984**. P. 318–329.
- Pirajno F., Burlow R., Huston D. The Magellan Pb deposit, Western Australia; a new category within the class of supergene non-sulphide mineral systems. *Ore Geol. Reviews.* **2010**. Vol. 37. P. 101–113.
- Rimstidt J.D., Vaughan D.J. Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2003**. Vol. 67. P. 873–880.
- Redwan M., Rammlmair D., Berkh K. Secondary minerals in a calcareous environment: an example from Um Gheig Pb/Zn mine site, Eastern Desert, Egypt. *Envir. Earth Sci.* **2021**. Vol. 80. P. 274.
- Reichert J., Gregor Borg G. Numerical simulation and a geochemical model of supergene carbonate-hosted non-sulphide zinc deposits. *Ore Geol. Reviews.* **2008**. Vol. 33. P. 134–151.
- Rozhnov A.A. Geological–genetic features of manganese mineralization in the western part of the Zhailminskaya depression and position of manganese mineralization in iron and polymetal ore occurrences of the region. In: *Manganese Ore Deposits in the Soviet Union*. Ed. Sapozhnikov D.G. Moscow: Nauka, **1967**. P. 311–324 (in Russian).
- Rozhnov A.A. Comparative characteristics of manganese deposits of the Atasuysky and Nikopol-chiatusky types. In: *Geology and Geochemistry of Manganese*. Ed. Varentsov I.M. Moscow: Nauka, **1982**. P. 116–121 (in Russian).
- Samama J.-C. Ore field and continental weathering. New York: Van Nostrand Reinhold, **1986**. 326 p.
- Shcherba G.N. Some features of studying of the Atasu-type deposits. *News Acad. Sci. Kazakh SSR. Ser. Geol.* **1964**. N 5. P. 15–33 (in Russian).
- Shcherba G.N. The Atasu-type deposits, *Geol. Ore Deposits.* **1967**. N 5. P. 106–114 (in Russian).
- Skripchenko N.S. Prediction of non-ferrous metal deposits in sedimentary rocks. Moscow: Nedra, **1989**. 207 p. (in Russian).
- Smirnov V.I. Geology of minerals resources. Moscow: Nedra, **1982**. 669 p. (in Russian).
- Starostin V.I., Ignatov P.A. Geology of minerals resources. Moscow: Academic Project, **2004**. 512 p. (in Russian).
- Sveshnikov G.B. Electrochemical processes in sulfide deposits. Leningrad: Leningrad University, **1967**. 159 p. (in Russian).
- Szczerba M., Saweowicz Z. Remarks on the origin of cerussite in the Upper Silesian Zn-Pb deposits, Poland. *Mineralogy.* **2009**. Vol. 40. P. 53–64.
- Varentsov I.M., Veimarn A.B., Rozhnov A.A., Shibrik V.I., Soklova A.L. Geochemical model of the formation of manganese ores in the Famennian riftogenic basin in Kazakhstan (main components, rare earth and trace elements). *Lithology and Mineral Resources.* **1993**. N 3. P. 56–79 (in Russian).
- Veimarn A.B., Milanovskii E.E. The Famennian riftogenesis: Example from Kazakhstan and some other regions in Eurasia: Communication 1. *Bull. Moscow Soc. Naturalists. Dep. Geol.* **1990**. N 4. P. 34–47 (in Russian).
- Yakhontova L.K., Grudnev A.P. Zone of hypergenesis of ore deposits. Moscow: Moscow State University, **1978**. 228 p. (in Russian).
- Zverev V.P. Underground waters of the Earth's crust and geological processes. Moscow: Scientific world, **2007**. 256 p. (in Russian).