УДК 549.553.45

И.А.Карякин

ЭВОЛЮЦИЯ СВОЙСТВ РОССЫПЕОБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ В ПРОЦЕССЕ МИГРАЦИИ

Во время сложного пути из коренных источников в россыпи гипергенно-устойчивые минералы (золото, платина, касситерит, ильменит, пироп, алмаз и др.) эволюционируют с заметным изменением многих свойств. Главными факторами являются прочностной отбор среди индивидов одного минерального вида, механическая активация поверхности зерен при их измельчении, вынос элементов-примесей, частичное растворение и переотложение минерального вещества.

During their complicated migration from primary orebodies to the placer deposition the minerals resistant to hypergene alteration (gold, platinum, cassiterite, ilmenite, pyrope, diamond and others) undergo some principal evolutions with significant changes of their properties. The main acting factors are following: selection by hardness among individuals of the same mineral species; mechanical activation of surfaces over grains while their desintegration; partial dissolution and reaccumulation of mineral substance together with extraction of trace minerals.

Как известно, к россыпеобразующим относятся такие минералы, которые, обладая высокой гипергенной устойчивостью и особыми миграционными свойствами, способны формировать промышленно ценные скопления в рыхлых отложениях [22]. Способность к миграции и накоплению в россыпях зависит от химической устойчивости минералов, их механической (хрупкой) прочности, плотности, формы и размеров зерен, их гидравлической крупности. Общие закономерности формирования минерального состава россыпей рассмотрены в работах А.А.Кухаренко [11], Н.А.Шило [22], Э.Д.Избекова [6], Б.М.Осовецкого [16] и других исследователей. В качестве универсального показателя способности сохранения и накопления различных минералов в россыпях Н.А.Шило предложена константа гипергенной устойчивости минералов, определяемая через логарифм произведения твердости и плотности соответствующих минеральных видов и изменяющаяся от 2,17 у иридистой платины до 1,26 у кварца.

Таким образом, отбор минеральных видов по степени их механической и химической устойчивости изучен довольно полно. Однако появляется все больше сведений и по преобразованию в россыпях конкретных минеральных видов, считающихся особо устойчивыми и формирующих россыпи как ближнего, так и дальнего сноса. Обнаружены изменения в россыпях свойств алмазов [14, 15], гранатов [19, 21], ильменита [17], кварца [7] и других минералов. Автором установлена направленная изменчивость свойств россыпного касситерита (см. таблицу).

Необходимо подчеркнуть, что часто изменяются как раз те свойства минералов, которые считаются типоморфными, по которым судят об особенностях коренного источника. Поэтому автор [8] предложил среди первичных типоморфных признаков выделять стабильные, сохраняемые минералом в изменяющейся среде обитания, и мобильные, направленно изменяющиеся в этой среде. К стабильным относятся кристалломорфологические признаки: огранка индивидов, их анатомия, скульптура граней; к мобильным - химический состав и ряд физических свойств.

Можно сформулировать следующие общие закономерности направленной изменчивости минералов в аллювиальных россыпях по мере их удаления от коренного источника, приводящей к возникновению миграционной зональности россыпей:

1) уменьшение размеров зерен минералов, определяемое гидродинамической сортировкой, истиранием и дроблением;

2) развитие специфического эрозионного рельефа на поверхности кристаллов и зерен и на их сколах за счет сглаживания первичных скульптур граней и изломов,

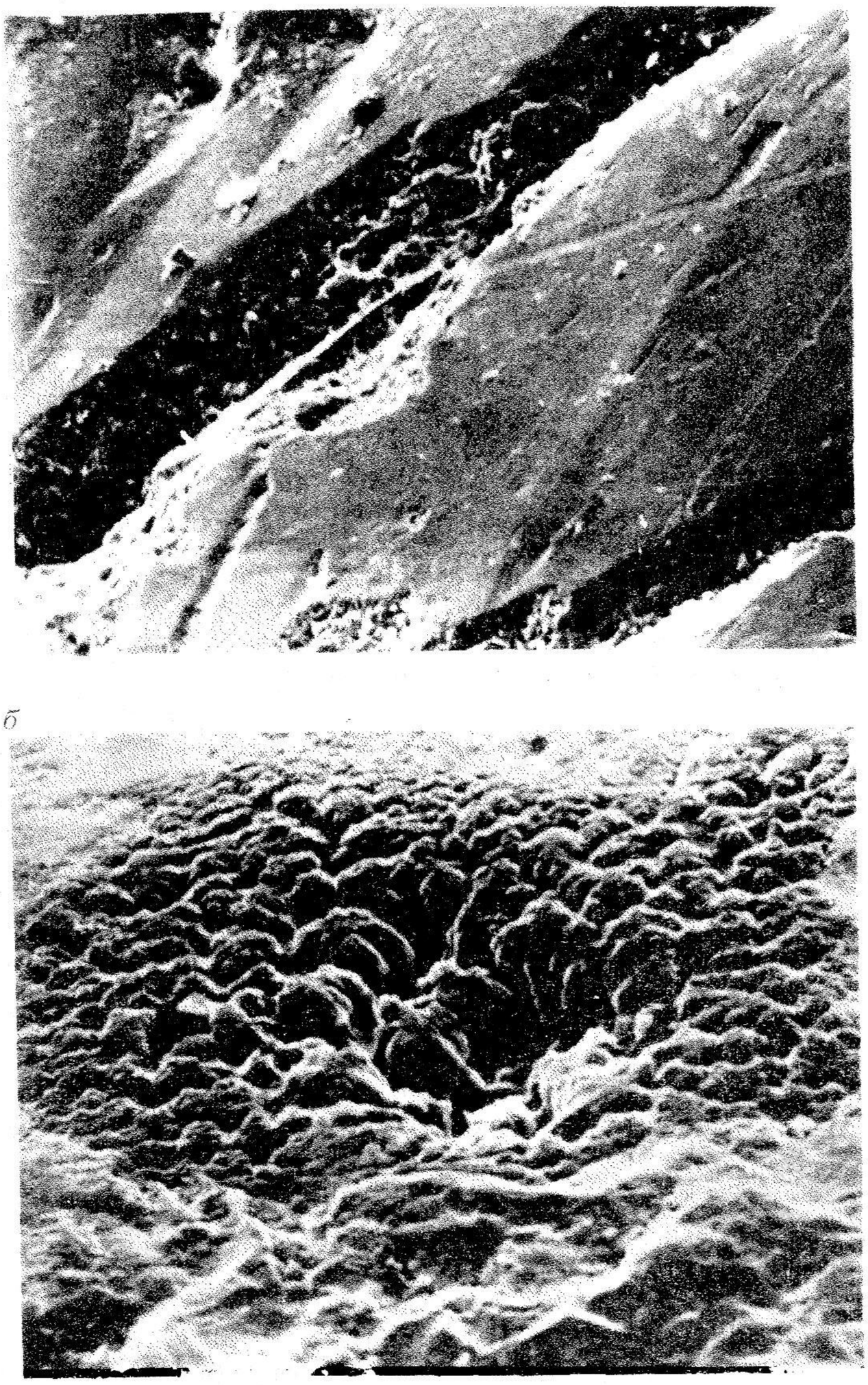


Рис.1. Эрозионный рельеф поверхности окатанного кристалла касситерита из аллювиальной россыпи руч. Крайний (Якутия): *а* - рельеф шрамов и царапин, увел. 1000; *б* - рельеф выбоины, увел. 1000

появления царапин, шрамов, борозд скольжения, выбоин, возникающих в результате соударений и трения с другими частицами водно-аллювиальной среды; окатывания зерен (рис.1);

3) изменение формы зерен ковких минералов - самородного золота, платины, висмута: образование "наклепов", чешуйчатых форм, валиков на краях зерен, тороидов, шароидов и т.д. [6, 13, 18];

4) увеличение твердости и прочности минеральных индивидов, обусловленное прочностным отбором;

5) изменение химического состава (как правило, очищение от примесей);

6) изменение других свойств (например, окраски, магнитной восприимчивости, величины термо-ЭДС и т.д.), обусловленное совокупным действием двух предыдущих факторов.

В результате суммарного проявления указанных процессов эволюция многих минералов при транспортировке в россыпях направлена в основном на их "облагораживание".

Не обсуждая особенностей пространственной изменчивости формы и размеров зерен минералов в теле россыпи, связанной в основном с гидродинамической сортировкой по гидравлической крупности, так как эти вопросы подробно освещены в современной литературе [6, 16, 22], перейдем к более подробному рассмотрению эволюции физических и химических свойств гипергенно-устойчивых минералов в россыпях.

Эволюция механических свойств россыпеобразующих минералов обнаруживается в закономерном увеличении твердости и прочности минеральных индивидов по направлению: коренной источник - элювий - склоновая россыпь - нижняя часть аллювиальной россыпи. Такая закономерность обусловлена прочностным отбором среди индивидов. На примере касситерита якутских коренных и россыпных месторождений автором ранее было показано [9], что физико-механические свойства россыпеобразующего минерала могут существенно отличаться даже в пределах одного коренного источника и зависят от ряда факторов, в первую очередь от трещиноватости, проявлений спайности, отдельности, концентрации микровключений и элементов-примесей. Максимальные значения прочности могут превышать минимальные для различных индивидов в несколько раз (для касситерита, например, в 6 раз). Поэтому в россыпях следует ожидать преимущественного измельчения наименее прочных индивидов и относительного накопления

наиболее прочных. Действительно, если доля максимально прочного касситерита в изученных коренных источниках невелика (3-5 %), то в аллювиальных россыпях она повышается до 15 %.

Прочностной отбор установлен для россыпных алмазов [15] и пиропов - в последних сохраняются преимущественно высокохромистые разности, в то время как малохромистые обладают меньшей механической прочностью [19]. На основании экспериментальных исследований [14] установлено, что прочность бесцветных алмазов ромбододекаэдрического габитуса выше, чем октаэдрического.При этом механическую прочность алмазов ослабляют ранее образованные дислокации, зоны и каналы гипогенного высокотемпературного травления, по которым поверхностно-активные вещества способны проникать внутрь кристаллов и способствовать их раскалыванию при транспортировке [15]. Прочностной отбор обусловливает облагораживание в россыпях ювелирных камней и пьезокварца [7].

Как показывают исследования россыпного касситерита, прочностной отбор внутри одного минерального вида по латерали происходит по логистическому закону: в элювии и склоновой россыпи происходит медленное уничтожение наименее прочных индивидов, в "голове" аллювиальной россыпи процесс набирает наибольшую силу и по мере транспортировки минерала ослабевает (см. таблицу).

Наиболее химически устойчивыми минералами в зоне гипергенеза считаются: алмаз, касситерит, горный хрусталь, корунд, берилл, циркон, бадделеит, рутил, пироп, альмандин, монацит, ксенотим, лопарит, танталит-колумбит, киноварь, хромшпинелиды, шеелит, вольфрамит [11, 22]. Минералы, находящиеся в начале перечня, весьма устойчивы в корах выветривания и в россыпях. Минералы второй половины ряда несколько изменяются в корах выветривания. Преобразование химического состава устойчивых минералов в элювии и при перемещении в россыпях давно известно для золота и платиноидов (повышение пробности, вынос примесей) и ильменита (лейкоксенизация, рутилизация). Автором детально изучена эволюция в россыпях химического состава касситерита. В последние годы появились сведения о частичном химическом изменении в различных типах россыпей алмазов и их спутников - пиропа, пикроильменита, хромшпинелидов [1, 15, 19, 21], рутила, циркона, монацита [25].

Наиболее "деликатной" формой эволюции химического состава устойчивых минералов россыпей является вынос элементов-примесей, характерный для большинства вышеперечисленных минералов. Рассмотрим особенности этого процесса на примере касситерита - одного из химически наиболее устойчивых минералов россыпей.

Снижение концентраций большинства элементов-примесей в касситерите по мере его удаления от коренного источника имеет характер, близкий к обратной логистической закономерности (см. таблицу), и может быть охарактеризовано уравнением, связывающим концентрацию конкретной примеси с расстоянием переноса. В общем виде такое уравнение имеет вид

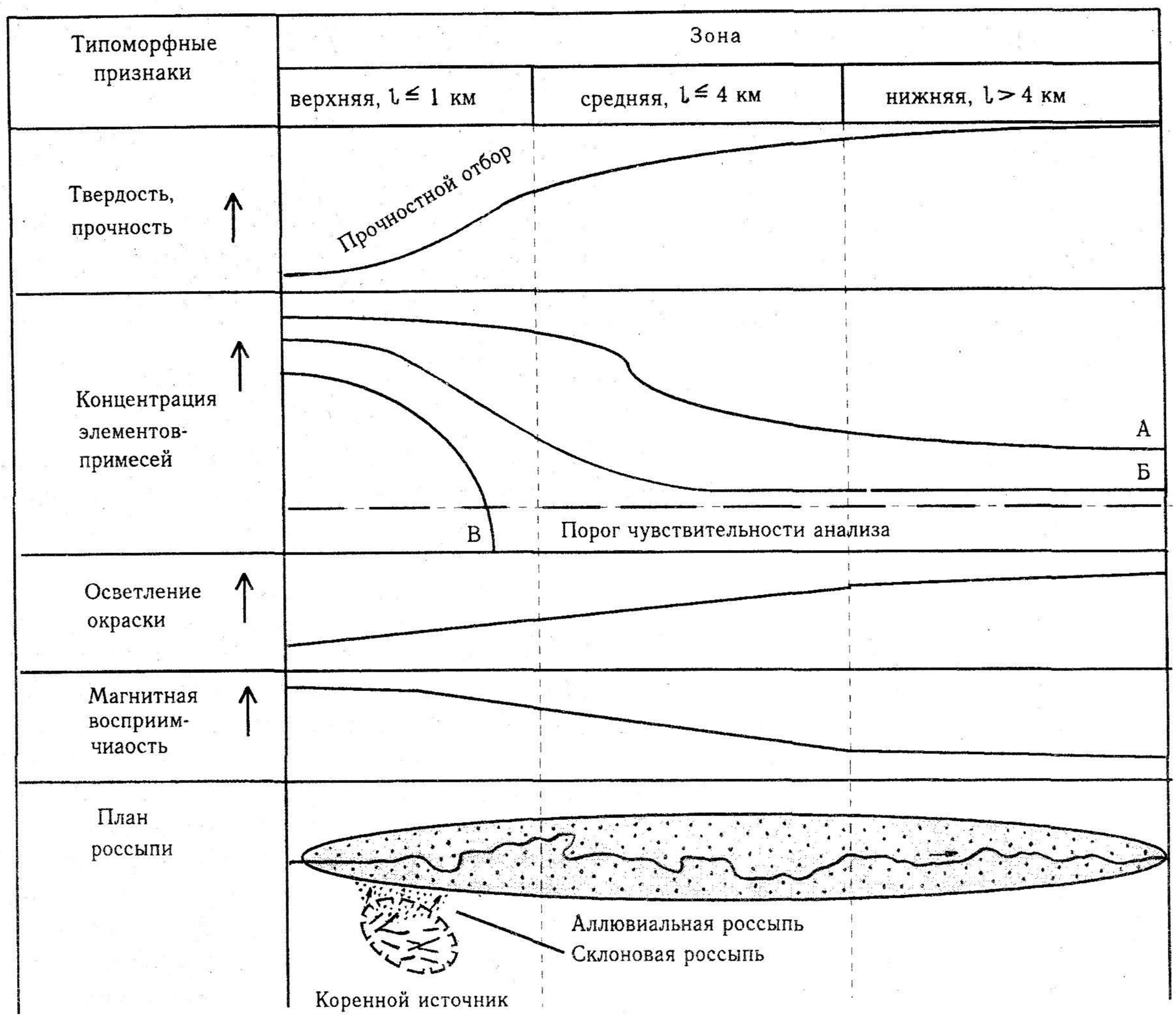
$$\lg C = a\,(b + L^2)^{-1},$$

где C - содержание примеси, г/т; L - расстояние переноса касситерита, км; a и b - параметры, отражающие особенности концентрации и высвобождения примеси.

С точки зрения сохранности в россыпях мобильные элементы-примеси в касситерите можно сгруппировать следующим образом: 1) неустойчивые, присутствующие только в ближайших к коренному источнику частях россыпей (мышьяк, висмут, ртуть); 2) малоустойчивые: с удалением касситерита от коренного источника их концентрации быстро убывают до минимальных, близких к порогу чувствительности анализа (цинк, свинец, медь); 3) относительно устойчивые, концентрация которых снижается примерно на порядок в 3-4 км от коренного источника (железо, марганец, вольфрам, ниобий, индий и др.).

Главная причина различия в характере эволюции содержаний заключается в форме нахождения элементов-примесей в касситерите. Неустойчивые и малоустойчивые примеси входят в состав вторичных микровключений сульфидов, приуроченных обычно к

Характер изменчивости свойств касситерита в россыпях



Примечание. l - расстояние зон россыпи от коренного источника; А-В - группы примесей: А - относительно устойчивые (Fe, Mn, W , Nb, In, Sc, Zr), Б - малоустойчивые (Pb, Zn, Cu), В - неустойчивые (As, Bi)

трещинкам в индивидах и межзерновым границам сростков. Их высвобождение при россыпеобразовании происходит в первую очередь в результате прочностного отбора. Относительно устойчивые элементы-примеси присутствуют как в составе микровключений, так и в изоморфном виде. Последнее ограничивает их высвобождение в условиях россыпеобразования.

Таким образом, изменение свойств гипергенно-устойчивых минералов при миграции в россыпи является результатом совместного действия прочностного отбора среди индивидов данного минерального вида и собственно выноса ("выщелачивания") примесей в результате их избирательного растворения. Последнему прежде всего подвергаются примеси, присутствующие в виде минеральных микровключений и характеризующиеся значительно меньшей устойчивостью к воздействию растворителя, чем вмещающая их матрица минерала-хозяина. Признаками этого явления в россыпях следует, например, считать каемки обесцвечивания, стирающие зонально-секториальную окраску на границах окатанных зерен (рис.2).

Также происходит удаление изоморфных примесей из россыпных минералов, хотя этот процесс более сложен, чем удаление микровключения. Здесь, вероятно, работает диффузионный механизм выноса примесей. Наиболее возможным представляется

проникновение растворителя к примесям и их удаление по микротрещинам, порам, каналам эндогенной коррозии. Кроме того, как показывают экспериментальные исследования [23], важную роль играет активация поверхности зерен в процессе их измельчения (как абразивного истирания, так и раскалывания) в водно-аллювиальной среде. Такая активация, приводящая к усилению растворимости как изоморфных примесей, так и матрицы, обусловлена резким возрастанием дефектности структуры приповерхностного слоя, в том числе возникновением электронных дефектов, микроискажениями решетки. Указанные механизмы, вероятно, играют существенную роль в удалении изоморфных примесей из россыпных гранатов, циркона, пикроильменита, касситерита.

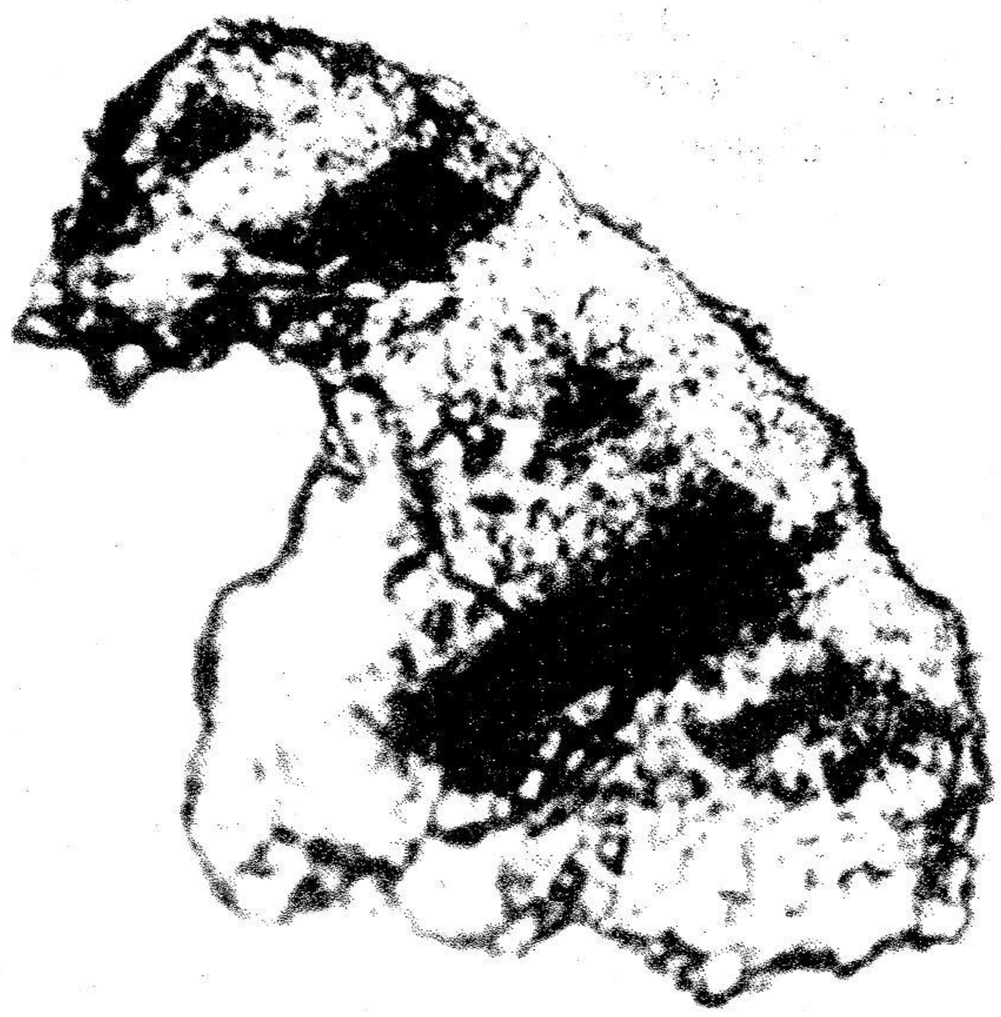


Рис.2. Каемка вторичного обесцвечивания окатанного зерна россыпного касситерита из россыпи р.Тенкели (Якутия); прозрачный искусственный шлиф, увел. 60

Иным способом происходит очищение от примесей самородных металлов - золота и платиноидов. Возникновение высокопробных оболочек в этих минералах связано, прежде всего, с явлениями рекристаллизации, снимающей пластические деформации в зернах, а также с одновременным выщелачиванием примесей (для золота - в первую очередь вынос серебра) при электрохимической коррозии и с перекристаллизацией [18]. Повышение пробы россыпного золота, по сравнению с рудным, по данным Э.Д.Избекова [6], обычно составляет 20-50 %. В платине облагораживание происходит за счет выноса меди, никеля, палладия; при этом, по данным А.Г.Бетехтина, содержание примесей в россыпной платине может сокращаться более чем вдвое. Особенно интенсивно происходит облагораживание в россыпях поликсена и купроплатины.

Наконец, наиболее радикальным химическим изменением зерен россыпных минералов является их частичное растворение в природных водах и новое осаждение растворенного вещества. В связи с этим возникает проблема аутигенного образования гипергенно-устойчивых минералов. Изучены новообразования золота [3, 18], платины [12], интерметаллических соединений свинца и золота, самородного свинца [4], лейкоксенизация и рутилизация ильменита [17].

Так называемое "новое" золото обнаружено только в аллювиальных отложениях [18]. По наблюдениям Н.В.Петровской, оно представлено изометричными бугорками, бородавчатыми и губчатыми наростами размером до 1 мм в поперечнике на относительно гладкой поверхности окатанных золотин. Иногда оно их цементирует. Растровая электронная микроскопия показывает, что мельчайшие субиндивиды имеют размеры в несколько микрон и образуют гроздьевидные сростки [18]. Россыпные новообразования платины встречаются чаще всего в виде радиально-лучистых и концентрически-зональных сферолитоподобных форм.

Химическое изменение ильменита в россыпях обусловлено окислением двухвалентного железа до трехвалентного вплоть до образования лейкоксена, а затем вторичного рутила [17].

В связи со слабой изученностью растворимости в водно-аллювиальной среде других россыпеобразующих минералов интересно рассмотреть вопрос о возможности растворения и аутигенного переотложения касситерита.

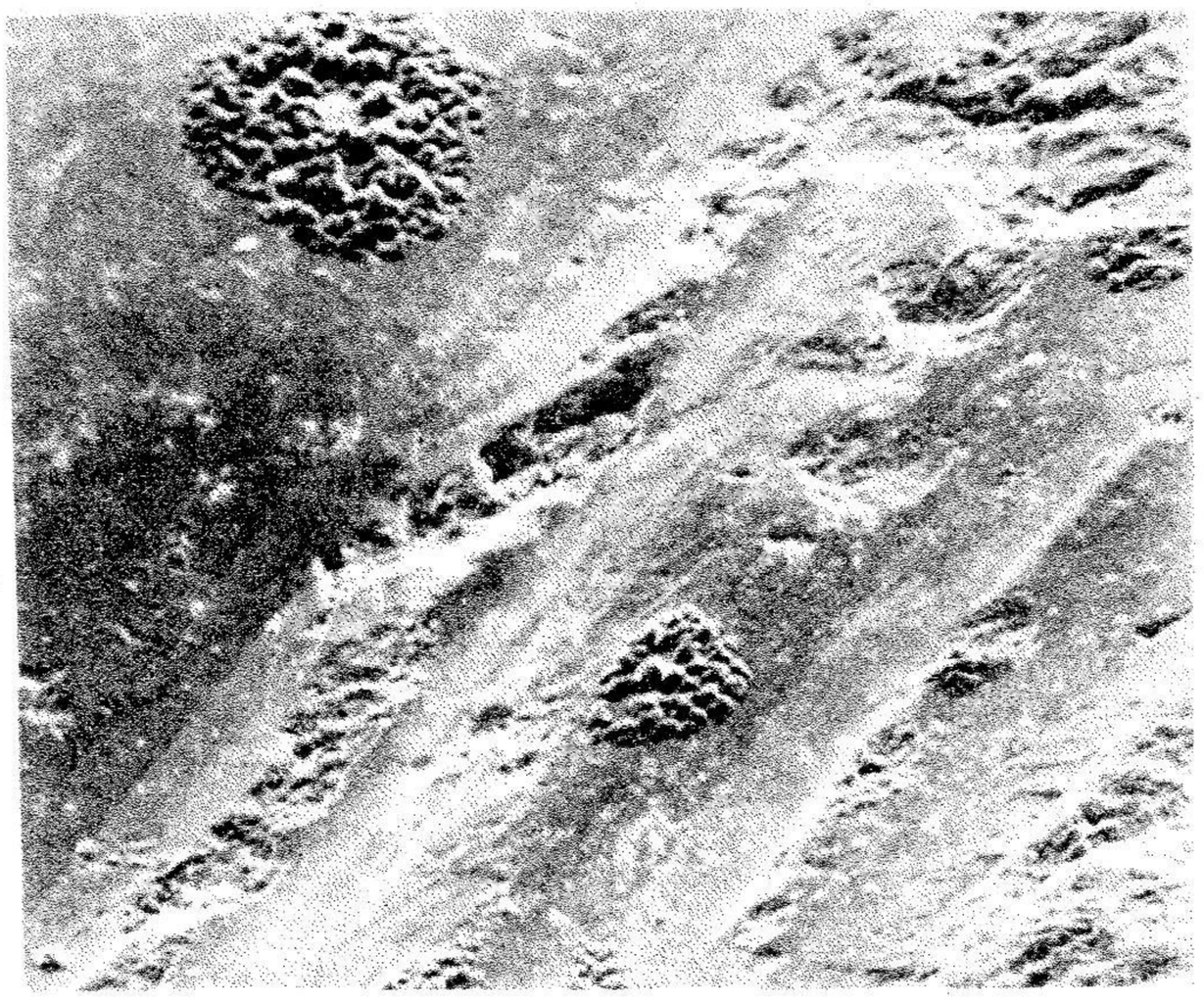
Высокая химическая стойкость касситерита является важным фактором накопления его в коре выветривания и россыпях. По данным В.Л.Барсукова [2], растворимость касситерита в слабых водных растворах при нормальных условиях составляет в среднем

0,4 мкмоль/л. Однако эксперименты последних лет установили, что при тонком измельчении, когда размер частиц уменьшается до первых десятков микрон и менее, в результате механической активации поверхности зерен растворимость касситерита резко возрастает [10]. В россыпях подобная ситуация может возникать при абразивном истирании зерен.

Опыты С.Дусэ [24] по растворению россыпеобразующих минералов в условиях, имитирующих перенос и абразивное разрушение в водно-аллювиальной среде, подтвердили высокую химическую стойкость касситерита, в то же время оказалось, что до 0,1 % олова все же переходит в раствор. Наиболее активными растворителями оказались торфянистые воды, в которых присутствуют органические кислоты, а также кислые сульфатные растворы.

Перенос растворенного олова в природных водах, по мнению многих исследователей, происходит в форме сложных комплексных соединений и осуществляется на расстояние до 1 км. По экспериментальным данным [24], растворенное олово может сорбироваться органическими кислотами (гумусами) и вновь осаждаться на зерна россыпного касситерита в виде тонких пленок гидроксидов олова (варламовита). Последние в результате дегидратации и раскристаллизации при диагенезе осадка могут превратиться в касситерит. Таким образом, экспериментально доказана принципиальная возможность переотложения олова в россыпях.

а



б

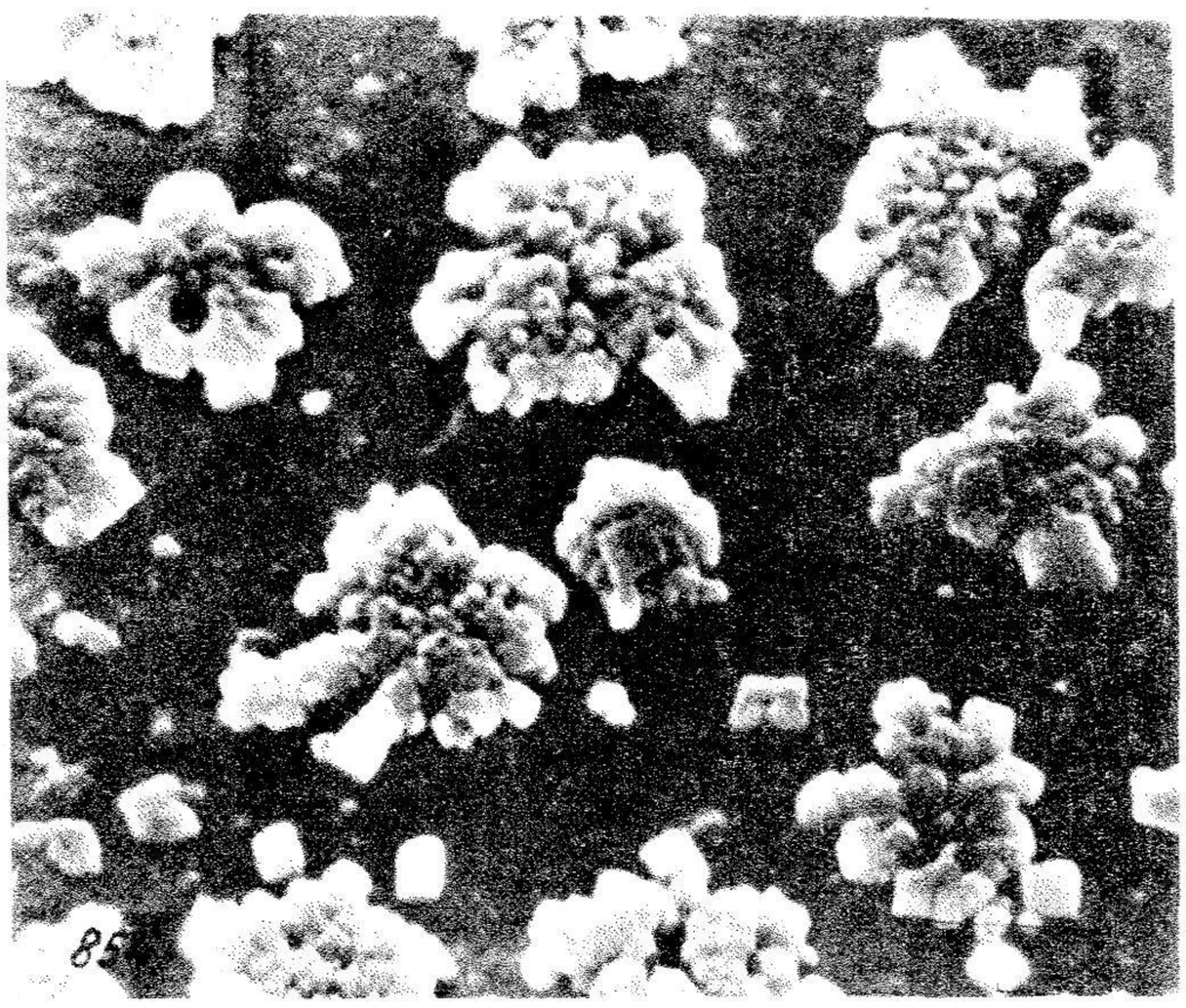


Рис.3. Новообразования варламовита (?) на гранях кристаллов касситерита: *а* - фрагмент грани с эрозионными бороздами и овальными скоплениями новообразований, увел. 400; *б* - сростки новообразований на кристалле из россыпи руч. Суор, увел. 5000

При изучении мелких окатанных кристаллов касситерита из якутских россыпей под растровым электронным микроскопом автором были обнаружены на истертых гранях вблизи абразивных борозд и выбоин (см. рис.1) многочисленные овaловидные скопления изометричных микрообразований (рис.3, *а*). Диаметр таких скоплений составляет от 10 до 60 мкм, а индивидов, их составляющих, - от 1 до 6 мкм. При увеличениях 5000-14000 заметно, что микрообразования представляют собой сростки еще более мелких зерен глобулярной, а также квадратной в сечениях формы (рис.3, *б*). Лазерный микроанализ наиболее крупных скоплений не показал отличия их состава от "подложки". Поэтому представляется правомерным сделать вывод, что обнаруженные новообразования представляют собой переотложенную двуокись олова, вероятно, в форме гидратированного диоксида олова - варламовита.

Сведения о похожих образованиях варламовита на поверхности кристаллов касситерита приводит О.П.Иванов с соавторами [5] при выщелачивании из кристалла касситерита SnO_2 и его переотложении в эндогенных условиях под воздействием поздних гидротермальных растворов. В нашей же ситуации выщелачивание олова стало возможным благодаря механической активации отдельных участков поверхности россыпных кристаллов в точках соударений, в бороздах и царапинах, рельеф которых представляет собой довольно сложную поверхность (см. рис.1, *б*). Возникновение самих новообразований произошло после абразивной обработки поверхности минерала-хозяина либо в самых низах активного слоя, либо ниже его в поздние периоды формирования данной части россыпи.

Эволюция химического состава и прочности россыпеобразующих минералов в период гипергенной стадии онтогенеза обусловливает и направленное изменение многих физических свойств. Для золота, например, отмечено повышение твердости в участках деформационной перекристаллизации [13], уменьшение значений термоЭДС, соответствующее повышению пробности [20]. У ильменита за счет лейкоксенизации изменяются твердость и плотность, в алмазах изменяются окраска, оптические и люминесцентные свойства. В процессе транспортировки пиропов уменьшается количество неустойчивых оранжево-красных и повышается число более устойчивых лиловых и зеленых высокохромистых разностей [19]. Для касситерита характерны общее осветление окраски, уменьшение магнитной восприимчивости и другие изменения.

Выводы

1. В сложном и длительном пути из коренного источника в россыпи считающиеся гипергенно-устойчивыми минералы эволюционируют с заметным изменением многих свойств.

2. Главными причинами таких изменений являются прочностной отбор среди индивидов одного минерального вида, механическая активация поверхностных частей зерен при их истирании и измельчении, вынос элементов-примесей, а в ряде случаев частичное растворение и переотложение минерального вещества.

3. Выявленные закономерности следует учитывать при прогнозе и поисках коренных источников по шлиховому материалу, а также при поисках и оценке россыпных месторождений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н.* Электронная микроскопия кимберлитовых минералов при прогнозировании и поисках месторождений алмазов // Теоретические и прикладные исследования в минералогии. Сыктывкар: Изд-во АН СССР, 1985. Т.2. С.143-144.

2. *Барсуков В.Л.* Основные черты геохимии олова. М.: Наука. 1974. 150 с.

3. *Билибин Ю.А.* Основы геологии россыпей. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 460 с.

4. *Вознесенский С.Д., Золотова Н.Г.* Современное минералообразование в золотой россыпи (Северо-Восток СССР) // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1986. Ч.115, вып.3. С.301-310.

5. *Иванов О.П., Кушпаренко Ю.С., Маршукова Н.К.* Технологическая минералогия оловянных руд. Л.: Наука, 1989. 208 с.

6. *Избеков Э.Д.* Образование и эволюция россыпей. Новосибирск: Наука. 1985. 190 с.

7. *Карякин А.Е.* Зарождение, рост и разрушение кристаллов кварца // Зап. Всесоюз. минер. о-ва. 1954. Ч. 83, вып. 1. С. 11-22.

8. *Карякин И.А.* Использование типоморфных признаков касситерита при изучении и оценке оловоносных россыпей и их коренных источников // Минералогические критерии оценки рудоносности. Л.: Наука, 1981. С.119-126.

9. *Карякин И.А.* Природа изменчивости свойств касситерита // Зап. Ленингр. горн. ин-та. 1985. Т. 104. С.84-91.

10. *Кириллова Е.А., Колонин Г.Р., Юсупов Т.С.* Исследование кинетики растворения и энтальпии механически активированного касситерита // Геология и геофизика. 1987. № 10. С.72-77.

11. *Кухаренко А.А.* Минералогия россыпей. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 318 с.

12. Минералы: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т.1. С.46-53.

13. *Никифорова З.С.* Эволюция чешуйчатого золота в экзогенных условиях // Теоретические и прикладные исследования в минералогии. Сыктывкар: Изд-во АН СССР, 1985. Т.2. С. 76-79.

14. О механической устойчивости алмазов / К.П.Аргунов, Н.Н.Зинчук, В.М.Зуев и др. // Концентрация и рассеяние полезных компонентов в аллювиальных россыпях. Якутск: Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1985. С.130-131.

15. Опыт изучения микроповерхности алмазов из коренных и россыпных проявлений / К.П.Аргунов, В.В.Бабенко, Н.Н.Зинчук и др. // Теория и методология минералогии. Сыктывкар: Изд-во АН СССР. Т.1. С.108-110.

16. *Осовецкий Б.М.* Тяжелая фракция аллювия. Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та. 1986. 260с.

17. *Парий А.С.* Влияние степени измененности ильменита континентальных россыпей на его технологические свойства // Технологическая минералогия промышленных типов месторождений. Л.: Наука, 1987. С.69-73.

18. *Петровская Н.В.* Самородное золото. М.: Наука, 1973. 348 с.

19. *Плотникова М.И., Сарсадских Н.Н., Уманец В.Н.* О значении минералов-спутников алмаза аллювиальных россыпей для определения местоположения коренных источников // Перемещение полезных компонентов в долинах. Якутск: Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1977. С.51-60.

20. *Припутнов Ю.Н., Пантаев В.Д.* Прогнозирование коренных источников россыпей по данным термоэдс золота в одном из золотоносных районов Амурской области // Концентрация и рассеяние полезных компонентов в аллювиальных россыпях. Якутск: Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1985. С.169-170.

21. *Харькив А.Д., Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н.* Минералогическое картирование алмазоносных территорий - основной метод поисков месторождений алмазов // Минералогическая кристаллография и ее применение в практике геологоразведочных работ. Киев: Наукова думка, 1986. С. 30-37.

22. *Шило Н.А.* Основы учения о россыпях. М.: Наука. 1985. 400 с.

23. *Юсупов Т.С., Архипенко Д.К.* Изучение структурно-химических преобразований минералов при измельчении - новое направление технологической минералогии // Современные проблемы минералогии и сопредельных наук. СПб: Изд-во РАН, 1992. С.86-88.

24. *Doucet S.* Sur les conditions geochimiques d'altération, de migration et d'accumulation de quelques minéraux detritiques // Bull. Soc. Franc. de Minéralogie et de Cristallographie. 1966. V.89. P.120-127.

25. *Mallik T.K.* Micromorphology of some placer minerals from Kerala Beach, India // Marine Geology. 1986. V.71, N 3-4. P. 371-381.