

ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РЯДА



СЕРНОКИСЛЫЙ ПРОЦЕСС

- Возникает в породах, содержащих сульфиды или свободную серу, если на них воздействуют воды, богатые кислородом. При этом происходит окисление сульфидов (серы), образование серной кислоты
- $\text{FeS}_2 + 7\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{SO}_4$.
- В результате воды становятся сильноокислыми (рН понижается до 2-1), в водах резко возрастает содержание сульфат-иона. Eh
достигает 0,6-0,7 в.
- В кислой среде высокую миграционную способность приобретают алюминий (инертный в большинстве других процессов), железо, медь, цинк и др. металлы.
- Кроме кислорода окислителями сульфидов могут быть $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4 , CuSO_4 .

Роль бактерий

- Важный фактор – тионовые бактерии, установленные в кислых водах угольных бассейнов, в зонах окисления сульфидных месторождений, в серных рудах.
- Они окисляют серу и сульфиды до серной кислоты.
- При этом pH снижается до 1.
- $2\text{MeS} + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 2\text{MeSO}_4 + 4\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Признаки сернокислой миграции

- 1. Сульфаты, карбонаты, фосфаты тяжелых металлов, железные шляпы, ярозит, алунит и др. водные сульфаты железа и алюминия.
- 2. Резко кислая реакция воды.
- 3. Преобладание в воде сульфатов при низком содержании хлор-иона, значительное содержание в водах тяжелых металлов (меди, цинка, реже свинца).
- 4. Охристо-ржавая пятнистость в окраске пород.

РАЗНОВИДНОСТИ СЕРНОКИСЛОГО ПРОЦЕССА

- 1. Зона окисления сульфидных месторождений.
- 2. Кора выветривания пиритизированных сланцев, глин и углей.
- 3. Сернокислый процесс в зоне катагенеза.
- 4. Сернокислый процесс в почвах.
- 5. Неполное окисление пирита.



Зона окисления сульфидных месторождений

- 1. Окисление сульфидных руд создает резко кислую реакцию, возникает характерный комплекс минералов – сульфаты, фосфаты, гидроксиды.
- 2. Строение зоны окисления зависит от климатических условий, минерального состава первичных руд, текстуры и структуры руд, состава вмещающих пород.
- 3. Зона окисления развивается стадийно, в сторону повышения pH растворов (от сильно кислых до слабо щелочных). При этом изменяется минеральный состав:
 - $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnCO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2\text{SiO}_3$
(Сфалерит) (госларит) (смитсонит) (каламин)
 - $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
(пирит) (мелантерит) (ярозит) (лимонит)

Подвижность элементов в зоне окисления сульфидных месторождений

- 1. **коэффициент обогащения ($K_{об}$)**, равный отношению среднего содержания элемента в зоне окисления к его среднему содержанию в первичных рудах. Примерный ряд подвижности:

Легко подвижные	Подвижные	Неподвижные	Трудно подвижные
$K_{об} < 0,5$	$0,8 > K_{об} > 0,5$	$1,1 > K_{об} > 0,8$	$K_{об} > 1,1$

- $Mn > Zn \rightarrow Co \rightarrow Bi \rightarrow Cd, Mo \rightarrow Ti \rightarrow Sn, Ga, Ni, V \rightarrow Cu \rightarrow W \rightarrow Sr \rightarrow Pd \rightarrow Ag > As > Sb > Ba$
- Формирование зоны окисления – длительный процесс, происходящий в течение геологических периодов.
- В зоне окисления сульфидных жил, залегающих в известняках, происходит следующая реакция:
- $CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2 \uparrow$

КИСЛЫЙ ПРОЦЕСС

- Характерен для почв и коры выветривания.
- Основная причина возникновения: энергичный биологический круговорот атомов, в ходе которого за счет разложения растительных остатков в воды поступают углекислый газ и гумусовые кислоты.
- В результате рН понижается и составляет 4-6,5.
- Большое количество атмосферных осадков определяет сквозное кислое выщелачивание, которое сочетается с цементацией.
- Характерная особенность: неустойчивость карбонатов.
- Воды содержат кислород и обладают окислительными свойствами ($E_h > +0,4 - 0,7$ В).
-

Результат кислого процесса

- Вынос катионов и замещение их в породах водородным ионом.
- Водород-ион вытесняет катионы также из поглощающего комплекса.
- Наиболее энергично выносятся кальций и натрий, слабее магний и калий.
- Выщелачиваются многие редкие элементы (стронций, медь, кобальт, цезий, цинк и т.д.).
- Происходит гидратация минералов и их оглинивание (преобразование алюмосиликатов в глинистые минералы).
- Кислый процесс может быть обусловлен деятельностью микроорганизмов («силикатные бактерии», разрушающие полевые шпаты и слюды)

- Типоморфные элементы – водород-ион и кремнезем.
- Сопровождается аккумуляцией кремнезема в виде опаловых и халцедоновых конкреций, различных форм гидроксидов железа и марганца. Могут образовываться гидроксиды алюминия и вторичные глинистые минералы группы каолинита и галлуазита.

- Развита в районах с влажным, умеренным и жарким климатом, в подзолистых, серых и бурых почвах и в горных породах, не содержащих сульфидов, карбонатов кальция и магния, гипса, легко растворимых солей, в коре выветривания влажных тропиков, лишенной большей части одно- и двухвалентных оснований, значительной части SiO_2 .
- В ней накапливаются железо и алюминий.
- Кислые и нейтральные воды имеют очень низкую минерализацию, в минеральном остатке часто преобладает кремнезем.
- Высокой миграционной способностью в этих условиях обладают одно- и двухвалентные катионы, кремнезем.

- Наличие древней коры в геологическом разрезе позволяет восстановить:
- а) климатические условия прошлых геологических эпох (влажный климат преимущественно тропического типа);
- б) рельеф (относительно равнинный, при спокойном тектоническом режиме);
- в) состав подземных вод (слабо минерализованные кислые и слабо кислые воды).

Признаки кислой миграции

- Интенсивно выветрелые горизонты, сохранившие первоначальную структуру породы.
- Красная, бурая или пестрая окраска, бескарбонатность.



С кислым выветриванием, протекающим в тропическом влажном климате, связано рудообразование

- 1) кора выветривания нефелиновых сиенитов в верхней части представлена гидроксидами железа и алюминия (элювиальные бокситы), а в нижней – галлуазитом, каолинитом и каолинизированным нефелиновым сиенитом; здесь может происходить накопление редких земель;
- 2) при выветривании гранитов образуются каолины;
- 3) элювий ультраосновных пород обогащается в верхней части железом, хромом (железные руды), а нижней – никелем (силикатные руды никеля);
- 4) коры выветривания докембрийских толщ богаты мартитовыми и другими железными рудами.

- В условиях влажного умеренного климата миграция протекает менее интенсивно и на меньшую глубину, вынос катионов слабее, порода мало изменена, а воды более минерализованы и менее кислы ($\text{pH} \sim 7$). В результате:
 - 1) продукты выветривания имеют бурый цвет (лимонит);
 - 2) каолинизация не развивается и кора выветривания имеет гидрослюдистый состав.
- Континентальные отложения в условиях влажного климата подвергаются оглеению.

- В зоне катагенеза кислая миграция развита менее широко, чем в почвах и коре выветривания. Но под влиянием кислородсожержащих подземных вод в зоне активного водообмена процессы могут развиваться до глубины 100 м и более.
- Общая направленность изменения пород та же, что в почвах и коре выветривания: вынос катионов, гидратация, образование гидроксидов железа (лимонита).

Нейтральный карбонатный процесс

- Связан с миграцией кислородных, гидрокарбонатно-кальциевых вод невысокой минерализации, в которых кроме кальция легко мигрируют стронций, уран, магний, натрий, сера (SO_4).
- Алюминий, железо, гумусовые вещества имеют низкую миграционную способность.
- Типоморфные ионы: кальций, магний, гидрокарбонат-ион.
- Характерен для почв, коры выветривания континентальных отложений районов умеренно сухого климата (лесостепь, степь).
- Распространен в почвах, коре выветривания и водоносных горизонтах районов влажного климата, сложенных известняками, а также встречается в пустынях по магматическим породам.
- Два подтипа:
 - 1) в породах с активными восстановителями происходит окисление восстановленных минералов (сидерит, анкерит, глауконит и др.), побурение или покраснение пород, возможно перераспределение кальцита.
 - 2) в окисленных породах происходит накопление и перераспределение кальцита.
- Был широко распространен в геологическом прошлом.

Продукты нейтрального карбонатного процесса в аридном климате

- В районах сухого климата широко распространена карбонатная кора выветривания (продукт разложения магматических, метаморфических и большинства осадочных пород).
- В связи со слабым промачиванием в коре накапливается кальцит, определяя ее светлую окраску, слабо щелочную реакцию вод и кальциевый состав.
- Кора выветривания скальных пород в аридных районах имеет обломочный характер, но материал сцементирован кальцитом, который и определяет геохимические ее особенности, так как обломки пород химически инертны.
- Характерный пример лессовая кора выветривания.

Продукты нейтрального карбонатного процесса в гумидном климате

- В верхних горизонтах черноземов и каштановых почв происходит растворение CaCO_3 , так как там почвенный воздух и почвенный раствор содержат много CO_2 (продукт окисления растительных остатков).
- Поэтому из верхних горизонтов степных почв CaCO_3 легко выщелачивается в форме $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.
- В нижних горизонтах степных почв (0,5-1 м) содержание CO_2 в воздухе и растворе понижено, поэтому бикарбонат переходит в карбонат (кальцит).
- Так образуются уплотненные горизонты вымывания степных почв, сцементированные кальцитом.
- В степях внутригрунтовое испарение гидрокарбонато-кальциевых вод приводит к образованию известковых горизонтов в зоне капиллярной поймы («известковые коры», «нари», «каличе»).
- В трещинах известняков образуются прожилки стронцианита, карбонатные конкреции, кальцитовые жилы и прожилки, пелитоморфный кальцит; элементы примеси: титан, марганец, ванадий, медь, цирконий, никель, кобальт, галлий, скандий, цинк.

Карст

- В растворимых породах образуются карстовые пустоты за счет растворения CaCO_3 , а в местах выхода грунтовых вод на поверхность, в пустотах и трещинах – накопление CaCO_3 .
- Наиболее интенсивен карст в районах влажного умеренного и теплого климата, значительно слабее в полярных районах, сухих степях и пустынях.
- Тектонические поднятия обуславливают проникновения карста на глубину (несколько «этажей» карста).
- Опускание приводит к затуханию карста.
- На платформах преобладает эрозионный карст, в геосинклинальных областях развит карст, связанный с разломами и зонами тектонической трещиноватости.
- В результате полного растворения и выноса кальцита в карстовых полостях и на земной поверхности образуется нерастворимый глинистый остаток, часто красного цвета.

Следы и признаки нейтрального карбонатного процесса

- В горизонтах пластовых вод наблюдается эпигенетическая карбонатизация обломочных и других проницаемых пород.
- Примесь к кальциту анкерита или сидерита говорит не об окислительной, а о глеевой обстановке.
- Признаки в геологическом разрезе:
 - а) карстовые пустоты;
 - б) красные глины в известняках;
 - в) аккумуляция известковых конкреций, известковых туфов, прожилков вторичного кальцита.
- Признаки, исключаящие нейтральный карбонатный процесс: интенсивная миграция гумусовой органики, железа и алюминия.

Нейтральный карбонатный процесс и рудогенез

- Поверхностные воды, просачиваясь через известняки и мергели, содержащие фосфор, интенсивно растворяют кальцит и не затрагивают фосфат кальция.
- В результате в карстовых пустотах вместе с остаточными глинами накапливаются фосфориты.
- В карстовых пустотах могут накапливаться рудные концентрации бокситов.
- Так как гидрокарбонатно-кальциевые воды благоприятны для миграции урана, молибдена, фтора, то с нейтральным карбонатным процессом связано образование водных ореолов рассеяния вокруг рудных скоплений этих элементов.

Карбонатный слабо кислый процесс

- Развивается в почвах и водоносных горизонтах со слабо кислой средой.
- Происходит вынос подвижных элементов.
- Характерно восстановление и миграция марганца в виде $Mn(HCO_3)$ и других соединений Mn^{2+} .
- Железо неподвижно и породы сохраняют свою красную или бурую окраску.
- В почвах и породах появляются черные примазки гидроксидов Mn.
- На выходах подземных вод осаждаются травертины, содержащие примесь марганца и имеющие черный цвет.
- Пленки гидроксидов марганца характерны для обнажений красноцветной формации, что указывает на слабо окислительные условия и миграцию марганца в эпохи образования красноцветов.
- Накапливается кальцит, источником которого являются карбонатные породы и бикарбонатные подземные воды.

Хлоридно-сульфатный процесс

- Обусловлен водами, минерализация которых колеблется от нескольких граммов до нескольких сотен граммов в литре.
- Состав вод переменный (от преимущественно сульфатных с небольшим содержанием хлоридов до преимущественно хлоридных с подчиненным содержанием сульфатов).
- Реакция вод нейтральная, они содержат кислород.
- В водах интенсивно мигрирует хлор, сера в форме сульфат-иона, натрий, бор, стронций, уран, хром, йод.
- Железо, медь, алюминий, титан имеют низкую миграционную способность.

