**Процеси утворення мінералів**

До найбільш важливих факторів утворення мінералів належать температура (Т) і тиск (Р). Також дуже важливими є окислювально-відновні умови середовища (Eh), які залежать від вмісту вільного кисню, хімічних потенціалів (що приблизно відповідає концентрації) вуглекислоти, сірки, фтору та деяких інших елементів, які впливають на кислотність-лужність (рН) середовища мінералоутворення. І, звичайно, величезну роль в утворенні мінералів відіграє вода, яка розчиняє і переносить компоненти, входить до складу багатьох мінералів, є середовищем і регулятором багатьох механізмів утворення мінералів. Таким чином, причинами утворення мінералів можуть бути зміни Т і Р, переохолодження розплаву, перенасичення розчину, а також електрохімічні явища, життєдіяльність живих організмів, радіоактивне випромінювання (в основному α).

**1. Середовища** **утворення мінералів**

До фізико-хімічних середовищ утворення мінералів належать: магма, водний розчин, колоїдні розчини, тверді (кристалічні або аморфні) середовища, гетерогенні системи (наприклад, «газ-рідина»).

*Магма* – це природний вогненно-рідкий силікатний розплав, який утворюється в астеносфері. В магмі існують прості і комплексні катіони, аніони, а також аніонні групи, наприклад, (Si2O7)6-, n(SiO3)2n-, (Si6O18)12-, n(Si4O11)6n-, (MgO6)10-, (CaO6)10-, (AlO4)5-, (SiO4)4- (Белов, 1976). Ці групи є основою для подальшої побудови структур силікатів. Окрім цього, в магмі присутні Na, K, а також леткі компоненти – H, F, Cl, S, C, N, форма знаходження яких до кінця не з’ясована. Особливу роль в магматичних розплавах відіграє вода, яка знижує температури протікання багатьох процесів і прискорює обмін компонентів.

*Гідротермальні розчини* утворюються як за рахунок поверхневих вод (метеорних), так і за рахунок глибинних (ювенільних) або при дегідратації в процесі прогресивного метаморфізму (метаморфогенних). Є припущення, що вода потрапляє в земну кору під час дегідратації мантії. Очевидно, що речовини розчинені у воді можуть потрапляти туди різними шляхами. Частина речовин виноситься безпосередньо з джерела виділення водного розчину, частина потрапляє в нього при проходженні через контрастні товщі і розчиненні компонентів вмістних порід. Основною формою перенесення речовин водними розчинами є комплексні іони, наприклад: (CuCl2)-, (Cu(HS)2)-(NaHMoO4)0, (KHMoO4)0, (HMoO4)-, (Au(HS)2)-, (AuCl2)-, (AgCl2)-, (Ag(HS)2).

*Газ* є досить рідкісним середовищем утворення мінералів. Перш за все, це вулканічні гази, що відділилися від розплаву, з яких можуть кристалізуватися, наприклад, гематит Fe2O3 або нашатир NH4Cl. З газу також відкладаються кристали льоду, наприклад, біля входів в печери і на кришках погребів в зимовий час.

*Флюїдом* прийнято назвати надкритичну фазу, в яку переходить рідина при підвищенні температури. Як правило, основними компонентами флюїдних систем є Н2О і СО2, однак в особливих випадках значну роль можуть відігравати F, Cl, N, S, CH4. Наявність додаткових компонентів може суттєво змінювати фазову діаграму Н2О, однак в загальному випадку флюїди існують при температурах вище 375-400 °С, при цьому зростання тиску лише незначно зміщує положення критичної точки.

*Колоїдні розчини* – середовище утворення мінералів в придонних умовах водних басейнів під час сінгенезу і діагенезу. Так утворюється багато глинистих мінералів, гідроксиди, для яких часто є характерною оолітова будова. Колоїди також приймають участь в гідротермальних процесах, особливо низькотемпературних.

*Тверді середовища* мінералоутворення можна розділити на аморфні і кристалічні. Прикладом перших служить розкристалізація вулканічного скла. Другі – це поліморфні перетворення речовин (графіт-алмаз), розпад твердих розчинів (плагіоклази, піроксени), метаміктні перетворення радіоактивних мінералів під дією власного випромінювання.

*Гетерогенні системи* – поєднання різних середовищ (рідина–газ, силікатний розплав–газ) – особливі умови утворення мінералів, серед яких слід відмітити області вулканізму (дегазація розчинів і розплавів при падінні тиску), а також випадки дегазації мінеральних джерел. Іще один приклад гетерогенної системи – пневматолітово-гідротермальне мінералоутворення, коли флюїд при охолодженні розпадається на дві фази – газ і рідину.

**2. Класифікація процесів утворення мінералів**

За умовами утворення всі процеси утворення мінералів прийнято поділяти на дві великі групи – ендогенні та екзогенні. В кожній такій великій групі процесів поєднано декілька типів процесів (і відповідно – генетичних типів мінералоутворення):

**І.** ***Ендогенні (гіпогенні)*** – процеси, які зумовлені потраплянням речовини або енергії з глибин Землі (ендо – всередині, гіпо – низько, глибоко). Вони включають в себе дві великі групи процесів магматогенні і метаморфогенні, які розрізняються за характером дії на речовину.

*Магматогенні*процеси, так або інакше, пов’язані з кристалізацією магми і діяльністю постмагматичних розчинів; для цих процесів зазвичай характерні:

(1) високі температури,

(2) підвищений тиск (для інтрузивних утворень),

(3) порівняно низький потенціал кисню.

*Метаморфічні*процеси протікають при зануренні порід будь-якого генезису на великі глибини або при піднятті глибинних порід до поверхні і пов’язані з переходом цих порід в нові фізико-хімічні умови. Температури цих процесів можуть змінюватися від низьких до високих, також значно може варіювати і тиск, і потенціали СО2 і О2. Назва – від *метаморфос* (перетворення, зміна). Особливе положення займають процеси ударного метаморфізму, зумовлені різким підвищенням РТ-параметрів в зонах ударної дії падаючих на Землю космічних тіл.

**ІІ. Екзогенні (гіпергенні)** – процеси, які розвиваються на поверхні Землі або безпосередньо близько від поверхні під впливом енергії Сонця, води, вітру, вільного кисню і СО2 атмосфери (екзо – зовні, гіпер – над, зверху). Для цих процесів характерними є низькі температури і тиск, високий хімічний потенціал СО2 і кисню.

**3. Ендогенні процеси утворення мінералів**

Ендогенні (або гіпогенні, глибинні) процеси проходять в надрах Землі та протікають в умовах високих тисків, температур і дії гарячих флюїдів (водних розчинів і газів).

***Магматичний процес*** протікає безпосередньо в магматичному розплаві при його застиганні. Основна особливість магматичного процесу − кристалізація мінералів із розплаву при пониженні температури. Кристалізація мінералів відбувається із *магми* − складного розплаву (розчину) оксидів Si та Al з розчиненими в ньому металами Mg, Ca, Ti, Na, K. Інші елементи (Mn, Ni, Ba, Cu, S та інші) присутні в незначних кількостях. Процес кристалізації магми (швидкість, порядок виділення мінералів, структура та текстура породи) залежать від температури і початкового складу магми, а також від вмісту в магмі летючих компонентів (H2O, CO2, B, P, Li, Cl, F). Вміст летючих компонентів в породах в складі мінералів (апатит, монацит, турмалін, слюди, топаз, карбонати) значно менший ніж в магмі де концентрація їх суми може досягати 15%.

*Температури* мінералоутворення найбільш високі: 1000-1600 оС − при кристалізації магми, яка вилилась на поверхню, і 700-1000 оС− при кристалізації магми на глибині, в плутонічних умовах. Базитові (основні) і гіпербазитові (ультраосновні) магми кристалізуються при більшій температурі порівняно із кислими.

Температура магми:

* коматиїтова 1200 до 1600 oC
* базальтова 1000 до 1200 oC
* андезитова 800 дo 1000 oC
* гранітна 650 дo 900 oC
* сієнітова 700 дo 800 oC
* карбонатитова 500 дo 700 oC

*Роль тиску* − утримання в розплаві летючих компонентів магми: Н2О, СО2, В, P2O5, F, C1 та ін.; присутність цих компонентів значно понижує температуру кристалізації магми. Тиск відповідає глибинам 0-100 км

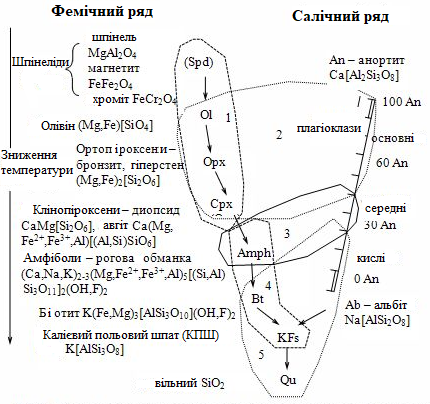
*Хімізм*. Переважаючі компоненти магматичного розплаву (їх прийнято виражати у вигляді оксидів) − це SiO2, А12О3, Fe2O3, FeO, MgO, CaO, Na2O, K2O. Ці компоненти складають головну масу мінералів магматичних порід, і їх називають породоутворюючими. У сумі на їх частку доводиться близько 90 % складу мінералів, що кристалізуються переважно у вигляді силікатів і алюмосилікатів. Окисно-відновний потенціал контролюється активностями Fe2+ і Fe3+ та летючими компонентами.

Окрім переважаючих (породотвірних) компонентів в розплаві знаходяться так звані розсіяні компоненти − LiО, BaO, NiO. Вони, в основному, не дають самостійних мінералів, а розсіюються у вигляді домішок в гратках породоутворюючих мінералів.

Присутні також в розплаві і акцесорні компоненти − ZrO2, Р2О5, TiO2, Сг2О3, Т12О3. Вони містяться в незначних кількостях, але навіть при низькому вмісті прагнуть відокремитися у вигляді самостійних мінералів і при цьому утворюють фосфати ‒ апатит, монацит; оксиди ‒ рутил, хроміт, магнетит.

Найбільш важливим при оцінці хімізму магматичних процесів є вміст в розплаві кремнезему, якій може змінюватись від 25 до 80 %.

Послідовну зміну парагенезисів, що відповідають породам нормального ряду, можна представити як реакційний ряд Боуена. Американський петролог Н. Боуен показав, що кристалізація розплаву починається з утворення найбільш тугоплавких, багатих Mg і Fe силікатів. Пізніше, у міру зниження температури, в результаті реакцій з розплавом, до ним приєднуються Ca-Mg силікати і алюмосилікати Са, Na і К. У результаті утворюється переривистий ряд істотно залізо-магнезіальних силікатів, названих *фемічними* (Mg-Fe), і безперервний паралельний ряд *салічних* (Si-Al) Ca-Na алюмосилікатів. Відповідно виділяють дві гілки реакційного ряду Боуена (рис. 1).



***Рис.1. Схема зміни парагенезисів при кристалізації магматичних розплавів (ряд Боуена)***

Умовні позначення: *Spd – шпінеліди, Ol – олівін, Opx – ортопіроксен, Cpx –клінопіроксен, Amph − амфібол Bt – біотит, Pl – плагіоклаз, KFsp – калієвий польовий шпат, Qu – кварц.*

Парагенезиси:

*1. ультраосновних порід (Ol+хроміт=дуніт, Ol+магнетит=олівініт, Ol+Рх=передотити, з них Ol+Орх=гарцбургіт, Ol+Орх+Срх=лерцоліт, Ol+Срх=верліт);*

*2. основних порід (піроксеніти, з них Орх − ортопіроксеніт, Орх+Срх=вебстерит, Срх – клінопіроксеніт, а також Срх+осн.Pl=габро, Орх+осн.Pl=норит, Срх+Орх+осн.Pl+габро-норит, Ol+осн.Pl+троктоліт;*

*3. діориту середнійPl+ Amph;*

*4. сієніту KFsp+Amph+ Pl;*

*5. граніту KFsp+кисл.Pl+Qu+Bt*

Що з цього ряду слідує?

1) По мірі кристалізації розплаву пізніші мінерали виявляються кислішими, тобто багатші кремнеземом. Порівняння: плагіоклази під час кристалізації збагачуються альбітовим, більш висококремнистим міналом, а склад піроксену відрізняється від олівіну лише кількістю кремнезему, і утворення його можна представити як реакцію раніше викристалізованого олівіну з кремнеземного розплаву: (Mg2+)2[SiО4]+ SiO2=> (Mg,Fe)2[Si2O6] (Відзначимо тільки, що залежно від умов кристалізації і складу системи порядок кристалізації мінералів, наприклад, орто- і клінопіроксену, може мінятися.)

2) Крайні члени ряду розділені проміжними продуктами реакції і тому не можуть рівноважно співіснувати один з одним. Це означає, наприклад, що кварц не може співіснувати з олівіном в рівноважному парагенезисі.

Магматичні процеси призводять до утворення підвищених концентрацій деяких промислово важливих мінералів і їх родовищ.

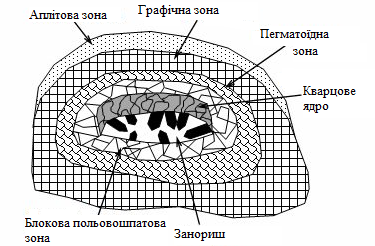
*Таблиця 1*

**Мінерали магматичного походження**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Глибини | Породи | | | | Мінерали | | | | | | Зміни |
| головні | | акцесорні | | промислові | |
| Породи нормального ряду  *Ультраосновні породи – гіпербазити (SiO2 ˂45 %)* | | | | | | | | | | | |
| великі  (>30 км) | кімберліти | | | | олівін, флогопіт, серпентин, кальцит, ортопіроксен | | піроп, ільменіт, хроміт, магнетит, шпінель, перовскіт, апатит, алмаз | | алмаз | | *Контактові*: утворення скарнів, флогопітизація, апатитизація.  *Гідротермальні*: серпентинізація, оталькування, епідотизація, амфіболизація, ліственітизація.  *Гіпергенні*: кори вивітрювання латеритного і силікатно-нікелевого типу |
| середні до великих | перидотити, дуніти | | | | олівін, ортопіроксен, діопсид, авгіт | | магнетит, хроміт, ільменіт, титаномагнетит, шпінель, піротин, корунд, піроп, рог. обманка, біотит, анортит, платина, алмаз | | хроміт, платина, алмаз, титаномагнетит | |
| малі (ефузиви) | пікрити, пікритові порфірити, коматити | | | | олівін, енстатит, діопсид | | основні плагіоклази, рогова обманка, біотит, магнетит | |  | |
| *Основні породи – базити (SiO2= 45–53 %)* | | | | | | | | | | | |
| великі (>30 км) | еклогіти | | | | піроксен, гранат | | рутил, кіаніт, ільменіт, шпінель, алмаз, кварц | | алмаз (еклогіти деяких кімберлітових трубок, наприклад, Якутії і ЮАР) | | *Контактові*: скарнування.  *Гідротермальні:* епідотизація, амфіболізація, хлоритизація, автометасоматоз (заповнення мигдалин і тріщин – кварц, кальцит, цеоліти, апофіліт, халцедон).  *Гіпергенні*: кори вивітрювання латеритного і каолінітового типу, зони окислення по сульфідах |
| середні до великих | габро, анортозити, піроксеніти | | | | плагіоклаз (лабрадор-бітовніт), діопсид або діопсид-авгіт, гіперстен, олівін | | ільменіт, біотит, рогова обманка, апатит, титаніт, рутил, магнетит, титаномагнетит, піротин, пентландит, халькопірит | | Ті-магнетит, рутил, ільменіт, платина, пентландит, халькопірит, борніт | |
| малі (ефузиви) | базальти, трапи | | | | плагіоклаз основний, авгіт, енстатит, гіперстен, олівін, базальт. рогова обманка | | магнетит, апатит, піротин, пентландит, халькопірит | | пентландит, халькопірит, платина.  *В мигдалинах:* ісландський шпат, агат, халцедон, самородна мідь | |
| *Середні породи (SiO2 = 53–64 %)* | | | | | | | | | | | |
| середні до великих | | діорити, кварцові діорити, сієніти | | | плагіоклаз (андезин-олігоклаз), рогова обманка, біотит, ортоклаз, піроксени, кварц | | магнетит, ільменіт, циркон, апатит | | Знаходяться в генетичному зв’язку з деякими скарнами з магнетитом, молібденітом і халькопіритом | | *Гідротермальні*: амфіболізація, епідотизація, хлоритизація, серицитизація.  *Гіпергенні*: кора вивітрювання каолінового типу, латеритизація |
| малі (ефузиви) | | андезити, базальтові андезити | | | Вилиті аналоги діоритів, ті ж мінерали, дрібнозернисті, іноді з вулканічним склом | | | |
| *Кислі породи (SiO2 = 64–78 %)* | | | | | | | | | | | |
| середні | | граніти, гранодіорити, плагіограніти | | | кварц, ортоклаз, мікроклін, плагіоклаз (олігоклаз-альбіт), біотит, мусковіт, рогова обманка, піроксен | | магнетит, ільменіт, апатит, монацит, циркон, титаніт, пірит | | Генетичний зв’язок з пегматитами, апогранітами, грейзенами, гідротерм. жилами з каситеритом, вольфрамітом, шеєлітом, золотом. | | *Контактові:* альбітизація, грейзенізація, скарнування. *Гідротермальні* серицитизація, хлоритизація, березитизація, каолінізація, алунітизація (для ефузивних) |
| малі (ефузиви) | | ріоліти, ліпарити, дацити | | | кварц, санідин, кислий плагіоклаз, мікроклін, ортоклаз, біотит, рогова обманка, піроксен | | тридиміт, кристобаліт, апатит, циркон, титаніт, кордієрит | | те ж | | *Гіпергенне*: кори вивітрювання каолінітового типу, латеритизація |
| *Середні породи лужного ряду – фоідоліти* | | | | | | | | | | | | | |
| середні до великих | | | | нефелінові сієніти, хібініти, луяврити | ортоклаз, нефелін, егірин (егірин-авгіт), ±лепідомелан | | циркон, евдіаліт, титаніт, астрофіліт, лампрофіліт, лопарит, магнетит, апатит | | апатит, лопарит, циркон, евдіаліт, нефелін, графіт | | *Гідротермальні*: автометаморф. содаліт, канкриніт, натроліт.  *Гипергенні*: латеритизація (утворення бокситів), каолінізація | | |
| малі (ефузиви) | | | | фоноліти, лейцито-фіри | санідин, анортоклаз, нефелін, лейцит, авгіт, егірин | | титаніт | | лейцит | |

***Пегматитовий*** процес пов'язаний з кристалізацією залишкового магматичного розплаву, що збагачений леткими сполуками.

*Пегматити* – крупнозернисті та гігантозернисті тіла переважно жильної і лінзоподібної форми; для них характерні слюда, турмалін, берил, сподумен, танталіт, колумбіт, мінерали рідких земель. Пегматити надзвичайно цікаві в практичному відношенні. Вони є єдиним джерелом слюди – мусковіту, джерелом рідкісних металів – літію, берилію, олова, цезію, танталу і ніобію, рідких земель, а також керамічної та п’єзооптичної сировини (п’єзокварц) та ін. Пегматитові жили можуть досягати декількох кілометрів в довжину і декількох десятків метрів потужності.



***Рис. 2. Будова пегматитового тіла***

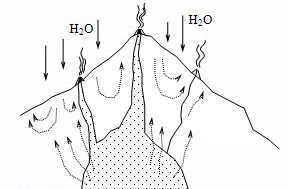
Найбільші в світі кристали видобуті саме з пегматитів. В пегматитах на Слюдянці в районі Байкалу були знайдені кристали мусковіту масою в 1 т; пластини біотиту можуть сягати 7 м2 (Норвегія); кристали сподумену – мінералу, що містить літій, досягають 14 м в довжину (Південна Дакота, США); в пегматитах Волині видобуті найбільші в світі кристали топазу масою до 117 кг.

*Таблиця 2*

**Мінерали пегматитів**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Головні | Другорядні | Промислові |
| Гранітні пегматити (γ-пегматити) | | |
| *Керамічні (кварц-польовошпатові) пегматити* | | |
| кварц, плагіоклаз (олігоклаз-альбіт), мікроклін, мусковіт, біотит | апатит, монацит, ксенотим, уранініт, магнетит, гранат, ортит | польовий шпат + кварц (керамічна сировина), мусковіт, уранініт |
| *Альбіт-амазонітові пегматити з гадолінітом* | | |
| кварц, мікроклін, альбіт, мусковіт | гадолініт, гельвін, магнетит, апатит | амазоніт (Rb, Cs), гельвін, гадолініт |
| *Мікроклін-альбітові пегматити з берилом* | | |
| кварц, мікроклін, альбіт, мусковіт, біотит | апатит, гранат, ільменіт, берил, топаз, колумбіт, танталіт, ортит | берил, колумбіт, танталіт, топаз |
| *Мікроклін-альбітові літієві пегматити* | | |
| кварц, мікроклін, альбіт (клевеландит), лепідоліт, сподумен | поліхромний турмалін (рубеліт, індиголіт, верделіт), полуцит, петалит, мусковіт, танталіт, колумбіт, берил, ±каситерит, ±амблигонит, ±гранат, ±апатит, ±флюорит | сподумен, лепідоліт, амблігоніт, полуцит, петаліт, берил, танталіт, колумбіт |
| *Десиліцировані пегматити* | | |
| біотит, флогопіт, актиноліт, тальк, хлорит | рогова обманка, кварц, берил, смарагд, плагіоклаз, фенакіт, турмалін, ільменіт, магнетит, флюорит, молібденіт, самородний вісмут | берил, смарагд, фенакіт |
| *Корундові плагіоклазити* | | |
| плагіоклаз (лабрадор-андезин-олігоклаз), корунд | шпінель, рутил, діаспор, гранат, турмалін, маргарит, біотит, вермикуліт, магнетит, кіаніт | корунд |
| Сієніт-пегматити (Σ-пегматити) | | |
| мікроклін, ортоклаз, мусковіт, рогова обманка | титаніт, циркон, монацит, ешиніт, флюорит |  |
| *Пегматити нефелінових сієнітів* | | |
| ортоклаз, мікроклін, нефелін, біотит | циркон, пірохлор, апатит, евдіаліт, егірин, астрофіліт, лампрофіліт, сфен, лопарит, ільменіт | нефелін, циркон, пірохлор, лопарит |

***Пневматолітовий*** тип утворення мінералів пов'язаний з газоподібними і леткими речовинами, які виділяються з магми. Мінерали утворюються як за рахунок безпосереднього виділення з газів (возгони), так і за рахунок взаємодії з навколишніми породами.



***Рис. 3. Механізм утворення вулканічних возгонів***

*( стрілками показано переміщення летких компонентів)*

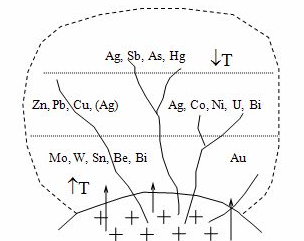
Вулканічні гази в великих кількостях надходять в атмосферу при виверженнях. Про кількість газів, які виділяються, можна уявити з наступних даних. В долині Десяти Тисяч Димів на Алясці фумароли Катман виділили за один рік 1 250 000 т HCl і 200 000 т HF. Один з основних конусів Етни при виверженні виділяв стільки водяної пари, що при її конденсації можна було б отримати 20 млн. л води за добу.

Промислове значення мінералів вулканічного походження досить обмежене. Це в першу чергу самородна сірка (яка іноді містить селен). Невеликі родовища самородної сірки відомі на Камчатці і Курильських островах, в Японії, Чилі, Італії. В Італії також видобувають природну борну кислоту – сасолін B(OH)3.

**Гідротермальний** процес пов'язаний з гарячими водними розчинами, які піднімаються від магматичних осередків по різного роду тріщинах і розломах земної кори. По мірі руху гідротерм до поверхні температура і тиск знижуються, і відбувається процес виділення розчинених в них речовин у вигляді жил. Найбільш сприятливі умови для прояву гідротермальних процесів створюються на малих і середніх глибинах (до 3–5 км від поверхні). Причина руху гідротерм – різниця тисків. Високотемпературні (450–300 °С) мінеральні тіла розташовуються ближче до материнської інтрузії, в той час як низькотемпературні (нижче 200 °С) більш віддалені. Це призводить до зонального розташування продуктів гідротермального процесу відносно до тієї інтрузії, з якої вони утворилися.

Залежно від умов мінералоутворення і типу мінералізації все гідротермальне утворення мінералів поділяють на наступні типи:

1. *Плутоногенний тип* − гідротерми пов’язані з глибинними магматичними осередками, з їх кристалізацією на глибині і з функціонуванням і розвантаженням розчинів також на глибині, часто неподалік від материнської інтрузії (плутону). Вони формують переважно високо- і середньо-температурну гідротермальну мінералізацію.



***Рис. 4. Зміна мінералізації жил по мірі віддалення від джерела гідротермальних розчинів і зниження їх температури (Т)***

До цього типу належать високотемпературні кварцові жили, які просторово і генетично тісно пов’язані з грейзенами і мають аналогічну мінералізацію: каситерит, вольфраміт, молібденіт, берил, вісмутин. З нерудних мінералів основними є жильний кварц, флюорит, іноді − топаз, на перефирії жил часто присутні мусковіт, КПШ.

До середньотемпературної плутоногенної мінералізації належать карбонатні і кварц-карбонатні жили з мінералами Ag, Co, Ni, Bi, U (Рудні Гори в Чехії і Німеччині); мінералізація неповних аналогів − Co-Ni-арсенідної формації (Хову-Акси, Тува), Ag-Co-Ni формації (Кобальт, Онтаріо, Канада). Середньотемпературними є багаточисельні поліметалічні (Zn, Pb, Cu, часто з Ag) родовища (Рудний Алтай, Забайкалля, Північний Кавказ) і поліметалічна мінералізація, накладена в гідротермальну стадію на скарни – Тетюхе (Дальнегорск), Примор’я. До середньо-високотемпературних відносяться золото-кварцові родовища Якутії, Північного-Сходу Росії.

2. Вулканогенні гідротермальні асоціації мінералів формуються за рахунок гідротерм, які пов’язані з близько-поверхневими магматичними осередками, що часто мають вихід на поверхню (вулкани). Мінералоутворення відбувається при швидкому зниженні температури, частих тектонічних рухах, які сприяють скиду тиску. Це помітно на морфології утворених мінералів − характерні дрібнозернисті агрегати, часте утворення халцедону або халцедоноподібного кварцу, просторове поєднання як високотемпературних (каситерит, вольфраміт), так і низькотемпературних мінералів.

Приклади вулканогенних гідротермальних утворень:

а) кварц-халцедонові жили з золотом (Балей, Забайкалля);

б) оловоносні і олово-вісмутові жили, іноді з коломорфним каситеритом − дерев’янистим оловом (Примор’я; Хінган);

в) мідно-порфірове зруденіння в кварцових порфірах або близько-поверхневих гранітах (Сорське родовище, Хакасія);

г) колчеданні поклади субмаринного характеру, іноді з золотовмістним піритом (Урал);

д) антимоніт-вольфрамітові (ферберитові) жили (Зопхіто, Північний Кавказ);

е) кратерно-озерні відклади сірки з реальгаром, аурипігментом.

3. Телетермальні гідротермальні утворення не мають видимого зв’язку з магматизмом. Прийнято вважати, що це розчини, які далеко («теле-») відійшли від свого безпосереднього джерела. Така мінералізація нерідко приурочена до зон глибинних розломів, в яких також локалізуються дрібні магматичні тіла, створюючи враження генетичного зв’язку. Однак часте утворення без всякої приуроченості до магматичних порід, локалізація в дуже різних за хімізмом і літології породах свідчить, що цей зв’язок ‒ лише вдаваний. Зазвичай такі жили прості за хімічним складом. До цього типу належать родовища Hg, Sb, As − кіноварні (ртутні), антимоніт-кіноварні (сурм’яно-ртутні), такі, як Хайдаркан, Кадамджай (Середня Азія), Акташ (Гірський Алтай), Терлиг-Хая (Тува), Микитівське (Україна).

*Таблиця 3*

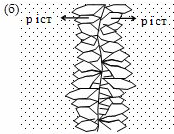
**Мінерали гідротермальних асоціацій**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Мінерали | | | Зміни | | |
| жильні | рудні | промислові |
| *Плутоногенні* | | | | | |
| *Олов’яні і олово-вольфрамові жили, пов’язані з грейзенами* | | | | | |
| кварц, мусковіт, цинвальдит, топаз, флюорит, КПШ | каситерит, вольфраміт, шеєліт, берил, молібденіт, піротин, пірит, халькопірит, арсенопірит, золото, магнетит, гематит, вісмутин, сульфосолі, самородний вісмут | каситерит, вольфраміт, шеєліт, берил, молібденіт, золото, мінерали вісмуту, топаз | *Гіпергенні*: феримолібдит, оксиди і гідрооксиди Fe, Bi, карбонати Bi, каолініт, малахіт, азурит, ярозит, гіпс, халцедон. | | |
| *Кобальт-нікель-арсенідні жили* | | | | | |
| кальцит, доломіт, ±кварц | нікелін, рамельсбергит, шмальтин, скуттерудит, сафлорит, лелінгіт, блякла руда, халькопірит, вісмут | Арсеніди Ni і Co | *Гіпергенні*: еритрин, анабергіт, арсенати Ca, Cu, карбонати Cu.  *Навколожильні*: карбонатизація і хлоритизація | | |
| *П’яти-метальна формація (Co-Ni-Ag-Bi-U жили)* | | | | | |
| кварц, кальцит, анкерит, барит | кобальтин, шмальтин, нікелін, рамельсбергит, сафлорит, прустит, піраргірит, миш’як, срібло, блякла руда, настуран, гематит, вісмут | арсеніди і сульфоарсеніди Co і Ni, настуран, вісмут, прустит, піраргірит, срібло | *Гіпергенні*: еритрин, анабергіт, аргентит, самородне срібло, вторинні уранові мінерали.  *Навколожильні*: карбонатизація, хлоритизація, гематитизація | | |
| *Поліметалічна формація* | | | | | |
| кварц, кальцит, барит, сидерит, анкерит, флюорит | халькопірит, сфалерит, галеніт, піротин, золото, пірит, арсенопірит, бляклі руди, борніт | халькопірит, сфалерит, галеніт, золото, бляклі руди, борніт | *Гипергенные*: мінерали зони окислення  *Навколожильні*: хлоритизація, серицитизація, карбонатизація | | |
| *Золото-кварцові жили* | | | | | |
| кварц, анкерит, доломіт | пірит, халькопірит, галеніт, бляклі руди, золото, арсенопірит, ±шеєліт | золото | *Гіпергенні*: минералы зоны окисления.  *Навколожильні*: березитизація, ліственітизація, окварцювання | | |
|  | | | | | |
| Вулканогенні гідротермальні родовища | | | | |
| *Ртутно-опалові жили* | | | | |
| опал, кристобаліт, карбонати | кіновар, реальгар, антимоніт, марказит, метацинабарит, пірит, сфалерит, халькопірит | кіновар, метацинабарит, антимоніт | *Навколожильні*: окременіння | |
| *Золото-кварцові і золото-срібні жили* | | | | |
| халцедон, кварц, адуляр, флюорит, барит | золото, телуриди, пірит, марказит, халькопірит, сфалерит, галеніт, бляклі руди, антимоніт | золото, телуриди | *Навколожильні*: алунітизація, пропілітизация, аргілізация, вторинні кварцити | |
| *Антимоніт-вольфрамітові жили* | | | | |
| кварц, халцедон | антимоніт, вольфраміт (ферберит), арсенопірит, кіновар, реальгар, аурипігмент, телуриди | вольфраміт | - | |
| *Кварц-каситеритові і сульфідно-каситеритові жили* | | | | |
| кварц, топаз, хлорит, турмалін | каситерит, зональні (ритмічні) кварц-каситеритові агрегати, дерев’янисте олово, піротин, халькопірит, арсенопірит, пірит, сульфосолі | каситерит | *Навколожильні*: пропілітизація, вторинні кварцити | |
| *Мідно-порфирові (прожилково-вкраплені) родовища* | | | | |
| вмістні – кислі порфіри (часто цеолітизовані), флюорит | халькопірит, мідь, пірит, молібденіт, борніт, енаргіт | халькопірит, мідь, борніт, енаргіт, молібденіт | *Гіпергенні*: мінерали зони окислення мідних родовищ (малахіт, азурит) | |
| *Колчеданні поклади* | | | |
| кварц, кальцит, серицит, барит, доломіт | пірит, халькопірит, сфалерит, галеніт, бляклі руди, борніт, халькозин | пірит, халькопірит, бляклі руди, борніт, халькозин, сфалерит, галеніт | *Навколожильні*: пропілітизація, вторинні кварцити, алунітизація, аргілизація |
|  | | | |
| Телетермальні родовища | | | |
| *Ртутно-сурм’яно-миш’якові родовища* | | | |
| кварц, флюорит, кальцит, халцедон, ±барит | кіновар, антимоніт, реальгар, аурипігмент | кіновар | *Навколожильні*: окварцювання |
| *Медистые песчаники* | | | |
| вмістні – пісковики з карбонатним цементом | халькопірит, пірит, блякла руда, борніт, халькозин | халькопірит, блякла руда, борніт, халькозин | *Гіпергенні*: мінерали зони окислення |
| *Свинцево-цинкові родовища* | | | |
| кварц, халцедон, карбонати, барит | сфалерит, галеніт, халькопірит, пірит, марказит, вюртцит | сфалерит, вюртцит, галеніт | *Гіпергенні*: мінерали зони окислення |

Найбільш характерні форми гідротермального мінералоутворення – це жили. Гідротермальні жили утворюються двома способами:

1) шляхом заповнення відкритих тріщин мінералами, які відкладаються з розчину. В цьому випадку відбувається послідовне наростання мінеральної речовини на стінки тріщини і ріст від стінок в середину;

2) при метасоматичному утворенні гідротермальних жил розчини, просочуються вздовж тонких, часто капілярних, тріщин, взаємодіють з мінералами вмістних порід, їх розчиняють або роз’їдають та на їх місці утворюють інші мінерали. Вся зона вздовж тріщини, захоплена такою переробкою гідротермальними розчинами, може утворювати жилу, в якій ріст мінералів буде відбуватися від тріщини (тобто осьової частини жили) в сторону вмістної породи. При цьому, склад метасоматичних жил часто змінюється при переході з однієї вмістної породи в іншу. Наприклад, в кварцових жилах мідного родовища Бьют (США) міднорудні мінерали відкладаються лише в тих ділянках, які залягають в гранітах, а ділянки, які перетинають аплітові зони, складені просто кварцом.



***Рис. 5. Схеми будови гідротермальних жил:***

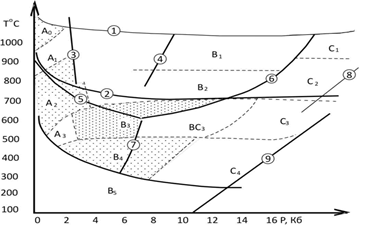
*а) жила заповнення відкритої тріщини, б) метасоматична жила*

Гідротермальне походження мають більшість руд кольорових, рідкісних і радіоактивних металів, а також різні неметалічні корисні копалини. Гідротермальне утворення мінералів також проявляється в кінці пегматитового процесу.

***Метаморфічні*** процеси проходять в надрах земної кори без переплавлення вихідної речовини. Обов’язковими факторами є високий тиск і температура. При регіональному метаморфізмі загальний хімічний склад порід зазвичай мало змінюється, а мінеральні, структурні і текстурні зміни зумовлені в основному фізичними умовами під час перекристалізації. Але процес може проходити також з привнесенням або видаленням деяких речовин, які переміщаються у вигляді іонів разом з газами або рідинами. В такому випадку хімічний склад початкових мінералів змінюється.

За ступенем інтенсивності весь процес метаморфізму можна поділити на РТ-області, яким будуть відповідати свої визначені мінеральні асоціації. Цим стадіям з їх характерними мінеральними асоціаціями відповідають фації метаморфізму.

Метаморфічні фації називаються за характерними мінералами, або характерному вигляду порід, які виникають при метаморфізмі алюмосилікатних осадових порід (рис. 6). Як видно з рисунка, виділяються області метаморфізму при нормальних (ліва частина діаграми) і підвищених тисках (права частина ‒ поля еклоґітів і дістен-глаукофан-вмістних порід).



***Рис. 6. Схема фацій метаморфізму в Р-Т координатах***

*А0-А3 – фації контактового метаморфізму (А0 – спуріт-мервенітова, А1 – піроксен-роговикова, А2 – амфіболіт-роговикова, А3 – мусковіт-роговикова;*

*В1-В5 – фації регіонального метаморфізму (В1 – двопіроксенова, В2 – біотит-силіманітова, В3 – андалузит-мусковітова, В4 – зелено-сланцева, В5 – преніт-пумпеліїтова);*

*С1-С4 фації високих тисків (С1 – еклоґітова, С2 – кіаніт-гнейсова, С3 – гранат-глаукофанова, С4 – глаукофан-сланцева);*

*Деякі реперні границі і репери (зліва на право):*

*1) лінія плавлення мокрого базальту;*

*2) лінія плавлення мокрого граніту;*

*3) форстерит + кордієрит = енстатит + шпінель;*

*4) анортит + форстерит = енстатит + діопсид + шпінель;*

*5) андалузит = силіманіт;*

*6) силіманіт = кіаніт;*

*7) андалузит = кіаніт;*

*8) гранат + кіаніт + кварц;*

*9) альбіт = жадеїт + кварц.*

*Таблиця 4*

**Мінерали метаморфічних асоціацій**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Мінерали | | | | | Примітки |
| звичайні | критичні | заборонені | | |
| *Ломонтитова і преніт-пумпеліїтова фації* | | | | | |
| хлорит, сапоніт, доломіт + кварц, анкерит + кварц, каолініт, КПШ, альбіт, монтморилоніт | ломонтит + кварц,  преніт + пумпеліїт | актиноліт, пирофіліт, анальцим + кварц, гейландит | | | в преніт-пумпеліїтовій фації можливі епідот, титаніт. |
| *Фація зелених сланців* | | | | | |
| епідот, хлорит, актиноліт, альбіт, мусковіт, кварц, кальцит, доломіт, тальк |  | ставроліт, андалузит, основний плагіоклаз, ломонтит + кварц, преніт + пумпеліїт | | | зелені сланці *підвищених Р* також містять глаукофан, жадеїт + кварц, лавсоніт, хлоритоїд |
| *Епідот-амфіболітова фація* | | | | | | |
| біотит, мусковіт, рогова обманка, епідот, кислий плагіоклаз, гранат, калішпат, кордієрит, кальцит, кварц, скаполіт, аксиніт | ставроліт, андалузит | орто- і клінопіроксени, актиноліт, основний плагіоклаз + кварц | | | *підвищені Р*: кіаніт, жедрит, жадеїт, глаукофан | |
| *Амфіболітова фація* | | | | | | |
| рогова обманка, середній-основний плагіоклаз, гранат, біотит, кордієрит, силіманіт |  | мусковіт, ставроліт | | | *підвищені Р*: кіаніт, жедрит, жадеїт | |
| *Двопіроксенова фація* | | | | | | |
| гіперстен, гранат, кордієрит, плагіоклаз, калішпат, силіманіт, діопсид, скаполіт, кальцит, доломіт, рутил | орто- + клінопіроксен | ставроліт, ромбічний амфібол, мусковіт | | | *низькі Р*: можлива рогова обманка, воластоніт.  *високі Р*: з’являється кіаніт, плагіоклаз не стійкий. | |
| *Мінерали верхньої мантії* | | | | | | |
| головні | | | другорядні | | | |
| *Перидотити*: олівін, енстатит, Cr-діопсид, основний плагіоклаз і/або шпінель і/або піроп  *Еклоґіти*: омфацит, піроп, кварц або коесіт. | | | рогова обманка (керсутит, паргасит), флогопіт, апатит, циркон, кіаніт, доломіт, графіт, алмаз | | | |
| *Мінерали залізистих кварцитів* | | | | | | |
| головні | другорядні | | | промислові | | |
| кварц, магнетит, гематит, кумінгтоніт | біотит, хлорит, егірин, доломіт, анкерит, рибекіт, родусит, крокідоліт, альбіт | | | магнетит, гематит, амфібол-азбести (рибекіт, родусит, крокидоліт) | | |
| *Мінерали наждаків* | | | | | | |
| корунд, діаспор, рутил, маргарит, хлоритоїд | магнетит | | | вся порода – наждак | | |
| *Мінерали жил альпійського типу* | | | | | | |
| кварц, адуляр, альбіт, хлорити | рутил, брукіт, анатаз, гематит, апатит, аксиніт, титаніт, цеоліти | | | гірський кришталь, п’єзокварц | | |

**4. Екзогенні процеси утворення мінералів**

***Екзогенні* (*гіпергенні*)** процеси, розвиваються на поверхні Землі або в безпосередній близькості від поверхні під впливом енергії Сонця, води, вітру, вільного кисню і СО2 атмосфери (*екзо* – зовні, *гіпер* – над, зверху). Для цих процесів характерні наступні фактори мінералоутворення:

а) зміна фізико-хімічної обстановки РТ-умов. В умовах денної поверхні (низького тиску і температур) багато ендогенних мінералів, які виникають при високих Р і Т, стають не стійкими. Це призводить до їх розкладання, появи нових поліморфних модифікацій, до розпаду твердих розчинів;

б) поява нових факторів мінералоутворення ‒ вільного кисню атмосфери, вуглекислоти, атмосферної води (ненасиченої, яка володіє великою розчинною здатністю), різких перепадів температур (добових і сезонних; в областях з різко континентальним кліматом діапазон таких перепадів може сягати 100  С) ‒ є головною причиною екзогенного утворення мінералів, направленого на створення нових мінеральних асоціацій, рівно вісних в поверхневих умовах.

Самий простий випадок екзогенної зміни – фізична дезінтеграція порід і мінералів (фізичне вивітрювання), що відбувається під дією коливань температури, оскільки коефіцієнти теплового розширення мінералів в породі мають різні значення. Розтріскування посилюється при попаданні в тріщинки води, особливо при її замерзанні. Однак в чистому вигляді фізичне вивітрювання – явище доволі рідкісне. Зазвичай воно супроводжується, а іноді викликається хімічною зміною мінералів. Залежно від умов зміни мінералів і нового мінералоутворення екзогенні процеси можуть бути диференційовані.

**4.1. Процеси вивітрювання і окислення**

Характер мінеральних асоціацій, які виникають при вивітрюванні на місці попередніх, залежить від двох обставин: а) від того, що руйнується, тобто які породи підлягають вивітрюванню, які вихідні мінеральні комплекси; б) від умов вивітрювання.

Якщо вивітрювання зазнавали силікатні та алюмосилікатні породи, утворюються кори вивітрювання. Якщо екзогенній зміні підлягали рудні, особливо сульфідні асоціації, виникають зони окиснення.

Розглянемо вплив умов вивітрювання на прикладі тих і інших.

*4.1.1. Кори вивітрювання*

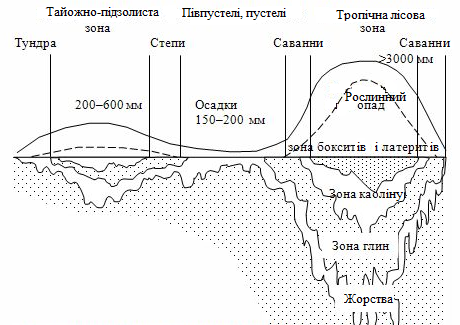
А. В умовах вологого і жаркого клімату вивітрювання характеризується глибоким окисленням, особливо мінералів, які містять закисні форми елементів (Fe+2, Mn+3), винесенням кремнезему, лужних і лужноземельних елементів, тобто глибокою хімічною зміною породи (рис. 7). При цьому залежно від складу вихідних порід кінцеві продукти будуть відрізнятися.

1. Якщо вивітрюванню підлягає *ультраосновна* порода, відбувається накопичення головним чином оксидів і гідроксидів Fe ‒ гематиту, лимоніту. Іноді кількість їх велика, і виникають промислові концентрації (Єлизаветинське родовище на Уралі).

2. Якщо вивітрюванню підлягають *основні*, *кислі або лужні* породи, багаті на глинозем, накопичуватися будуть гідроксиди алюмінію ‒ діаспор, гібсит, бйоміт, які утворюють іноді скупчення ‒**боксити** (Індія, Гвіана, Австралія).

І в тому, і в іншому випадку утворення мінералів супроводжується глинистими мінералами, наприклад, каолінітом. Такі кори вивітрювання називаються **латеритними**.

3. Якщо вивітрюються породи, збагачені марганцем, ‒ карбонати Mn (родохрозит), силікатні марганцеві породи (наприклад, метаморфічні сланці з високим вмістом спесартину ‒ марганцевого гранату), утворюються **кори вивітрювання марганцевого типу**. Потужність таких кір може сягати декількох десятків метрів. При цьому утворюються оксиди і гідроксиди марганцю ‒ піролюзит, манганіт, псиломелан. Інші компоненти порід, які зазнають руйнування, виносяться настільки інтенсивно, що іноді виникають і чисті, суцільні марганцеві руди. Наприклад, піролюзит родовищ такого типу в Гані використовується як високоякісний матеріал при виготовленні електричних акумуляторів. Аналогічні родовища відомі Бразилії.



***Рис. 7. Будова кори вивітрювання в різних кліматичних зонах***

Б. В умовах помірного кліматутакого інтенсивного хімічного руйнування порід, як у вологому і жаркому кліматі, не відбувається. Найбільш суттєвим є те, що кремнезем залишається на місці вивітрювання, тому продукти вивітрювання будуть відрізнятися від кір латеритного типу.

1. За рахунок ультраосновних порід будуть формуватися **кори силікатно-нікелевого типу**. Що при цьому відбувається? Ультраосновні породи, попередньо серпентинізовані, розкладаються із «скиданням» SiO2 у вигляді тонкодисперсного кварцу ‒ халцедону; виникають глинисті мінерали, карбонат Mg (магнезит), гідроксиди Fe, оксиди Mn. За рахунок нікелю, яким багаті ультраосновні породи, утворюються складні шаруваті силікати Ni (гарнієрит, ревденскіт). Такі кори вивітрювання Південного і Середнього Уралу, використовуються як руди на нікель.

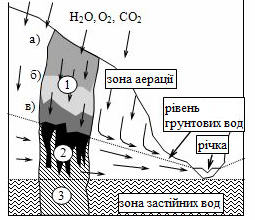
2. По кислих породах в умовах помірного клімату буде розвиватися **кора глинисто-каолінітового типу**: за рахунок руйнування польових шпатів утворюється каолініт, і граніти перетворюються в кварц-каолінітові породи, потужність відкладів яких іноді сягає декількох метрів (в Україні відомі товщі до 100 метрів і більше).

3. **Кора залізистого типу** виникає по карбонатних залізистих відкладах. Карбонати переходять в гідроксиди заліза, скупчення яких представляють дуже цінну руду (тип Бакальского родовища на Південному Уралі).

4. При вивітрюванні соляних покладів утворюються **гіпсові шляпи**: хлориди натрію і калію (галіт і сильвін) розчиняються і виносяться, а більш важкорозчинні сполуки (гіпс, ангідрит, глинисті мінерали) залишаються на місці. При такому типі вивітрювання, якщо воно відбувається в засушливих умова, можуть також утворюватися скупчення боратів, які мають практичне значення (Північно-Західний Казахстан).

*4.1.2. Зони окислення*

Формування і узагальнену будову зони окислення рудного (сульфідного) тіла можна представити наступним чином (рис. 8).



***Рис. 8. Будова зони окиснення рудного тіла***

Вище рівня ґрунтових вод в умовах низхідної циркуляції приповерхневх вод зони аераціїформується власне **зона окиснення** (1) з такими підзонами:

а) **підзона окислених руд**. Це область дії атмосферного кисню, дощових вод і вуглекислоти. Тут відбувається інтенсивне окислення сульфідів і утворення вторинних оксидів, гідроксидів та інших мінералів. Розчини поступово збагачуються розчинними сульфатами та іншими проміжними продуктами реакцій і просочуються глибше;

б) **підзона вилужених окислених руд**. Тут посилюється вилуговування сульфідів і винос металів високо-кислими розчинами-електролітами;

в) **підзона багатих окислених руд**. Це окислена верхівка нижчележачої зони вторинного збагачення сульфідами.

Нижче, в умовах бічної циркуляції ґрунтових вод, у відновних умовах формується **зона вторинного сульфідного збагачення** (2). Ще нижче, в зоні застійних вод, знаходяться незмінені первинні руди (3).

Головні фактори формування зони окиснення сульфідних родовищ – хімічне і біогенне окиснення мінералів і електрохімічні процеси. Реакції проходять не тільки при участі кисню, але і таких хімічно активних речовин, як H2SO4, CuSO4, FeSO4, Fe2(SO4)3, які утворюються при окисленні:

*4FeS2 (пірит)+15O2+2H2O2Fe2(SO4)3+2H2SO4;*

*MoS2(молібденіт)+4.5O2+3Ca+2+3H2OCa[MoO4](повеліт)+2Ca[SO4]+6H+;*

*CuFeS2(халькопірит)+4O2Cu(SO4)+Fe(SO4);*

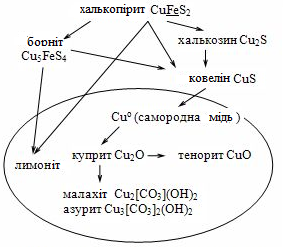
*CuFeS2+CuSO42CuS (ковелін)+Fe(SO4);*

*2CuFeS2+3CuSO4+3FeSO4Cu5FeS4(борніт)+2Fe2(SO4)3;*

*Cu5FeS4+Cu+22Cu2S (халькозин)+2CuS+Fe+2;*

*CuS+2ēCu+S-2.*

Наприклад, зміна халькопіриту схематично представлена на рис. 9. Крім того, в зоні окислення проходять реакції з іншими компонентами, які присутні в розчинах або твердих фазах. Таким шляхом вище рівня ґрунтових вод утворюється велика кількість оксидів і гідроксидів (куприт, лимоніт), карбонатів (малахіт, азурит, смітсоніт, церусит), сульфатів (англезит, гіпс, ярозит), силікатів (вілеміт, геміморфіт), молібдатів (вульфеніт, повеліт). При окислені сульфідів і гідролізі сульфатів заліза утворюються гідроксиди Fe (вохристий лимоніт, натічні агрегати гетиту). Іноді їх так багато, що породи стають зовсім бурими. Збагачену залізом верхню частину зони окислення часто називають **залізною шляпою**.



***Рис. 8. Схема зміни халькопіриту в зоні окиснення.***

*Оконтурена верхня частина зони (так звана «залізна шляпа»)*

Води зони окислення після насичення легкорозчинними сполукам виступають як розчин електроліту, в якому пари мінералів утворюють *мікрогальванічні елементи*. В такій парі мінерал-анод буде розчинятися, а мінерал-катод ‒ ні. Цим пояснюється вибірковість і нерівномірність окиснення різних сульфідів. Приклади пари *катод-анод*: пірит-галеніт, халькопірит-галеніт, галеніт-сфалерит.

Нижче рівня ґрунтових вод окислювальна обстановка змінюється відновною, оскільки ґрунтові води, рівень яких обмежується дзеркалом найближчих відкритих басейнів, не пропускають глибше вільний кисень, що поступає з верхніх частин зони окислення. Тому в розчинах сульфатна сірка частково відновлюється до сульфідної. Власне, поряд з процесами заміщення первинних сульфідів вторинними (розвиток ковеліну по халькопіриту, халькозину по піриту), що проходять при реакціях з сульфатовмістними розчинами, тут також утворюються вторинні цементаційні сульфіди (ковелін, пластинчатий халькозин) при реакціях Н2S і металів, які знаходяться в розчинах. Ці вторинні сульфіди, більш багаті на мідь, ніж окислений первинний халькопірит (або борніт), цементують тріщинки і пори в мінералах первинних сульфідних руд. Тому ця частина зони окислення має назву *зони цементації* або *зони вторинного сульфідного збагачення*. Нижче, в зоні застійних вод, вплив приповерхневого окиснення взагалі перестає діяти і спостерігається поступовий перехід до незмінених первинних руд.

Слід відмітити, що для формування зон окислення сульфідних родовищ вода має важливе значення ‒ як переносник реагентів і продуктів окиснення. Тому в умовах її недостатньої кількості можуть формуватися зони окиснення з однією і тією ж мінеральною асоціацією як на родовищах розташованих в зоні вічної мерзлоти, так і у випадку, коли окиснення проходить в засушливих районах Африки (родовище Цумеб).

В зонах окиснення арсенідних мало сульфідних родовищ нікелю і кобальту головними вторинними мінералами є різні арсенати (еритрин, анабергіт). Зона цементації з вторинними арсенідами в цих родовищах не розвивається.

*Таблиця 5*

**Мінерали екзогенних асоціацій**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Первинні мінерали і породи | Мінерали | | Мінерали, які мають промислове значення | |
| головні | другорядні |
| *Кори вивітрювання* | | | | |
| *Кора латеритного типу (в умовах жаркого і вологого клімату)* | | | | |
| гіпербазити, лужні породи | гідроксиди  Fe, гідроксиди  Al, каолініт | магнетит, гематит, хроміт, титаномагнетит | | Гідроксиди Fe, гідроксиди Al (боксити) |
| *Кора силікатно-нікелевого типу* | | | | |
| гіпербазити серпентинізовані | Ni-хлорити, гідроксиди  Fe, Mn, Co, нонтроніт, Ni-серпентини | магнетит, піролюзит, брусит, сепіоліт, монтморилоніт, гіпс | | Ni-серпентини (гарнієрит, ревденскіт), гідроксиди Co (асболан та ін.) |
| *Кора глинисто-каолінового типу (в умовах помірного клімату)* | | | | |
| кислі породи | каолініт, монтморилоніт, кварц | циркон, апатит, рутил | | каолініт, монтморилоніт |
| *Гіпсові шляпи* | | | | |
| соляні поклади | гіпс, ангідрит | ініоїт, колеманіт, гідроборацит | | ініоїт, колеманіт, гідроборацит |
| *Мінерали зони окислення сульфідних родовищ* | | | | |
| пирит | лимоніт | мелантерит | |  |
| халькопірит, борніт, бляклі руди | малахіт, азурит, хризокола, куприт, халькозин, ковелін, мідь, лимоніт | халькантит, діоптаз, олівеніт, торберніт | | халькозин, мідь, малахіт, торберіит |
| сфалерит | смітсоніт, геміморфіт, лимоніт | адамін | | смітсоніт, галмейні руди |
| галеніт | церусит, англезит, вульфеніт, пироморфіт, міметезит | крокоїт, ванадиніт | | церусит, англезит |
| арсенопірит | скородит, лимоніт | арсеноліт, миш’як | |  |
| арсеніди | еритрин, анабергіт, скородит, лимонит | арсеноліт, миш’як, гідроксиди Co | |  |
| прустит, піраргірит | срібло, аргентит | електрум | | срібло, аргентит |
| антимоніт | валентиніт, сервантит | сенармонтит, кермезит | |  |
| молібденіт | повеліт, вульфеніт | феримолібдит | |  |

**4.2. Процеси накопичення відкладів**

Залежно від того, чи проходить механічне накопичення переносних мінералів, чи мають місце іще і хімічні процеси новоутворення мінералів, розрізняють декілька типів продуктів накопичення відкладів.

*4.2.1. Механічні відклади*

Як показує назва, тут мова іде не стільки про утворення мінералів, а про збереження і накопичення стійких в поверхневих умовах мінералів. До таких відносяться кварц, каолініт, рутил, ільменіт, золото, платина і платиноїди, алмаз, монацит, циркон, танталіт-колумбіт і деякі інші. Залежно від механічної міцності, і особливо від щільності, відбувається розподіл цих мінералів. При цьому можуть виникати, наприклад, кварцові піски або поклади так званих перевідкладених каолінітів, які найбільш ціняться за чистоту і однорідність і являють собою високоякісну сировину; таким же шляхом виникають перевідкладені боксити – скупчення мінералів алюмінію; за рахунок диференціації виникають річкові і морські розсипи.

*4.2.2. Інфільтрати*

Утворення інфільтраційних (від «інфільтрація» ‒ просочування) мінералів відбувається шляхом відкладення речовини, яка розчинена в поверхневих водах, в пустотах або пористих породах. Причиною такого відкладання є реакція цих вод, збагачених розчинними компонентами порід, через які води «фільтрувалися», з породами відмінними за складом. Часто такими породами є вапняки з їх карстовими порожнинами або пористі пісковики. Наприклад, при утворенні зони окиснення в розчинах утворюються легкорозчинні ZnSO4 і CuSO4. Іноді розчини з цими сульфатами виносяться за межі зони окислення і, потрапляючи в карбонатне середовище або силікатно-карбонатні породи, реагують з утворенням малорозчинних з’єднань типу:

*Zn(SO4)+ Ca[CO3] → Zn[CO3]↓ (смітсоніт) + Ca[SO4]↓ (ангідрит)*.

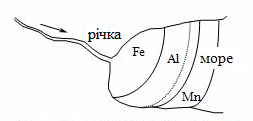
Також сульфатні розчини міді, потрапляючи в піщано-карбонатні або карбонатно-глинисті породи, реагують з утвореннями карбонатів, оксидів та інших мінералів міді: виникає дуже важливий в промисловому відношенні тип **мідистих пісковиків** (Джезказган) і **мідистих сланців** (Мансфельд). Таким же шляхом, зв’язуючись у вигляді ванадатів, фосфатів, арсенатів, утворюються інфільтраційні родовища урану ‒ у вигляді уранових слюдок (провінція Отен у Франції, плато Колорадо в США, які дають уран і ванадій).

Цей тип мінералоутворення можна вважати перехідним до гідротермального, а в деяких випадках і власне гідротермальним, якщо температура розчинів перевищує температуру вмістних порід (наприклад, гідротермокарст).

*4.2.3. Хімічні відклади*

**А. Хемогенно-колоїдне мінералоутворення.** Поверхневі водичасто містять розчинені речовини у вигляді колоїдів. При потраплянні таких колоїдних розчинів в морські басейни відбувається руйнування колоїдів морською водою, яка є електролітом. Відбувається коагуляція колоїдів – злипання колоїдних часток, які потім у вигляді дрібних згустків, грудочок опускаються на дно, і дають початок морським відкладам. У вигляді таких колоїдно-хемогенних відкладів можуть накопичуватися гідрооксиди Fe, Al, Mn. При цьому, через те, що стійкість колоїдних розчинів цих елементів різна, руйнуються вони не одночасно, і, внаслідок цього, в їх відкладах часто спостерігається зональність.

Так, при виносі річкою Юріївкою на Камчатці самими нестійкими є колоїди гідроксидів заліза, вони коагулюють безпосередньо при впаданні річки в море, утворюючи біля берегової лінії гелі гідроксидів Fe в разом з гелями SiO2. При їх наступній реакції можуть виникати скупчення силікатів Fe, наприклад, залізистих хлоритів. Довше утримується в розчині, а тому дальше від берегової лінії коагулюють колоїди гідроксидів Al. Більш всього стійкі колоїди гідроксидів марганцю. Їх зона, частково перекриваючи зону, збагачену гідроксидами Al, знаходиться дальше всього від берега (рис. 9).



***Рис. 9. Схема коагуляції колоїдів Fe, Al і Mn в міру віддалення від берегової лінії***

В міру віддалення від берегу, все більшу роль починають відігравати істинні розчини, і колоїдно-хемогенні осадки змінюються гідрохімічними ‒ в первую чергу карбонатами (сидерит, родохрозит).

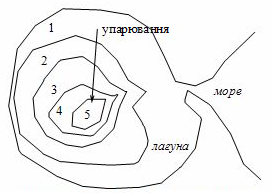
Таким шляхом утворилися родовища хлоритів (Німеччина, Франція), діаспор-шамозитові породи Уралу і боксити Середземного моря.

**Б. Гідрохімічне хемогенно-осадове мінералоутворення** ‒ це утворення мінералів з перенасичених розчинів. Ось декілька таких випадків:

1) упарювання морської води в замкнених басейнах (відшнурованих лагунах). В міру випаровування концентрація електролітів у воді збільшується, і вона перетворюється в *розсіл*, з якого в порядку досягнення концентрації насичення починається відкладання солей.

Першими реагують на упарювання карбонати (рис. 10) ‒ утворюється кальцит, який, реагуючи з Mg, що міститься в придонному шарі води, буде переходити в доломіт CaMg[CO3]2 (придонна доломітизація). Після карбонатів, а іноді одночасно з доломітизацією, починають відкладатися сульфати Ca.

При цьому, при більш низькій температурі буде відкладатися гіпс CaSO4·2H2O, а при більш високій ‒ безводний ангідрит CaSO4. Потім до сульфатів Са приєднується галіт NaCl, далі ‒ сильвін KCl, після нього ‒ подвійні соли Na, K, Mg, і, на завершення, солі Mg і борати;



***Рис. 10. Порядок осідання мінералів в міру упарювання морської води в лагуні:***

*1. Випаровування + відкладання карбонатів; 2. Осідання гіпсу/ангідриту;*

*3. NaCl + KCl + гіпс; 4. NaCl + KCl + полігаліт; 5. Калійні солі + солі Mg + борати*

2) при упарюванні вод замкнутих континентальних басейнів (безстічних озер) виникають більш різноманітні мінеральні асоціації, залежно від хімічного і мінерального состава порід областей зносу. Приклади: родовища боратів в Долині Смерті (Каліфорнія), родовища селітри в Чилі, родовища соди в озерній зоні Кулундинського степу. Особливий випадок являють продукти упарювання озер на місці соляних куполів. При цьому можуть виникати родовища боратів, як, наприклад, на озері Індер (Північно-Західний Казахстан).

Зазвичай гідрохімічні хемогенні відклади називають **евапоритами**, хоча іноді цю назву застосовують лише до морських утворень.

**В. Осадове хемогенне мінералоутворення** може проходити при взаємодії розчинів з газами, які виділяються у водоймах. Так, сірководневе зараження придонної області в результаті гниття органіки призводить до осадження сульфідів (піриту, марказиту, сульфідів Cu, Zn, Pb). Таким шляхом можливе утворення зруденіння в тонкозернистих або глинистих породах типу чорних мідистих сланців Мансфельда (Німеччина). Ці ж сульфіди можуть бути головною складовою частиною мідистих пісковиків (Джезказган, Казахстан; Удокан, Забайкалля). До подібного типу хемогенних відкладів належать і утворення так званих болотних руд (с гідроксидами Fe, фосфатом заліза ‒ вівіанітом Fe3[PO4]2·8H2O).

*Таблиця 6*

**Мінерали накопичення відкладів**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Механічні відклади | | | | | |
| *Мінерали розсипів* | | | | | |
| *Прості речовини*: Au, Pt, (Os, Ir), алмаз.  *Сульфіди*: кіновар.  *Оксиди*: кварц, рутил, каситерит, гематит, корунд, магнетит, ільменіт, хроміт, шпінель.  *Силікати*: топаз, циркон, гранат, андалузит, кіаніт, титаніт, ставроліт, берил, ортит, турмалін, слюди, польові шпати.  *Інші*: монацит, ксенотим, апатит, вольфраміт, шеєліт. | | | | | |
| *Мінерали осадових залізних руд* | | | | | |
| *Головні* | | *Другорядні* | | *Промислові* | |
|  | |  | |  | |
| кварц, глинисті мінерали, гетит, гідрогетит (лимоніт), Fe-хлорити, глауконіт, сидерит | | вівіаніт, пірит, барит, родохрозит, апатит | | гідрогетит, гетит, Fe-хлорити (шамозит, тюрингіт) | |
| *Мінерали осадових марганцевих руд* | | | | | |
| псиломелан, піролюзит, манганіт, кальцит, родохрозит, кварц, опал | | польові шпати, глинисті мінерали, пірит, марказит, апатит, глауконіт, шамозит | | псиломелан, піролюзит, манганіт та інші мінерали Mn | |
|  | | | | |
| Мінерали інфільтраційних відкладів | | | | |
| *Мідисті пісковики* | | | | |
| ковелін, халькозин, халькопірит, малахіт, азурит, барит, кальцит, гіпс | борніт, пірит, мідь, куприт,  галеніт | | ковелін, халькозин та інші мінерали міді | |
|  | | | | |
| Мінерали хімічних відкладів | | | | |
| *Морські осадки (в порядку виділення)* | | | | |
| доломіт, гіпс (ангідрит), галіт | полігаліт, епсоміт, карналіт | | гіпс, галіт, карналіт, сильвін | |
| *Озерні осадки* | | | | |
| *Сульфати*: епсоміт, мірабіліт, тенардит.  *Борати*: бура, улексит, ініоїт, колеманіт, гідроборацит.  *Карбонати*: сода. | | | | |

**4.3. Криогенні процеси**

Криогенні процеси протікають при від’ємних температурах в зонах вічної мерзлоти. Відомі, наприклад, випадки росту кристалів сульфатів в льоді та листочків золота по тріщинах в льодяних жилах. Пояснюється це тим, що в капілярах температура замерзання може знижуватися до -13,6 °С (при діаметрі капіляру 0,24 мм) і нижче. Вторинні ореоли перевідкладення мінералів формуються сезонно-талими водами в багаторічно мерзлих покривних утвореннях. Найчастіше такі ореоли розвиваються за рахунок сульфідних руд. Якщо не враховувати сам лід як мінерал, випадки криогенного мінералоутворення описані в одиничних статтях і вивчені дуже мало.

**4.4. Біогенне утворення мінералів**

Біогенне накопичення відкладів, як це слідує з назви, пов’язане з життєдіяльністю організмів.

1. **Органогенні залишки**. За рахунок скелетних елементів морських організмів (раковин, коралітів, голок, спікул) виникають органогенні вапняки, діатоміти, трепели.

2. **Анаеробні організми** приймають участь в утворенні самородної сірки. Вони забезпечують відновлення гіпсу до самородної сірки, «проїдаючи» каверни в гіпсі, і виділяють при своїй життєдіяльності тепло, якого вистачає для возгонки і перевідкладення сірки у вигляді друз кристалів в пустотах осадових порід (родовище Шор-Су в Узбекистані і Гаурдак в Туркменістані).

3. **Непряма участь організмів**: при вибірковій адсорбції деяких речовин органіка діє як відновник. Наприклад, саме за рахунок органіки відбувається відновлення U+6 до U+4 в бітумінозних ураноносних сланцях. Так само, розкладання органіки є непрямою участю організмів в сірководневому заражені басейнів (Чорне море), що може призвести, як вже зазначалося, до осідання сульфідів або утворення болотних руд.