

УДК 549.766.21 : 549.761.31

ГЕОХИМИЯ

Б. И. СРЕБРОДОЛЬСКИЙ

О ГИПЕРГЕННОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ГИПСА В АНГИДРИТ

(Представлено академиком А. В. Сидоренко 13 IV 1971)

Несмотря на продолжительное изучение гипса, естественные продукты его дегидратации исследованы недостаточно. Обычно сведения о них ограничиваются описанием полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), образующегося в условиях жаркого климата (¹⁻³) или же на глубине более 100 м (⁴). Однако совсем недавно А. Хардай (⁵) экспериментально (в 22% растворе H_2SO_4) доказал возможность превращения гипса не в полугидрат, а в ангидрит. Это заставило нас более внимательно отнестись к процессу изменения гипса в серных рудах, обязательным продуктом выветривания которых является серная кислота. Результаты наших исследований подтвердили данные А. Хардай: в зоне окисления Водинского (Средняя Волга) и Гиик-Салганского (Северный Дагестан) серных месторождений в заметных количествах накапливается ангидрит, сформировавшийся при воздействии на гипс серной кислоты, которая возникла при окислении серы. Насколько нам известно, такое превращение гипса в ангидрит в гипергенных условиях не описывалось.

На Водинском месторождении селенитоподобные прожилки гипса, замещенные ангидритом, секут выветрелые осеренные известняки на южном фланге Центрального участка. В неокисленных рудах сера ассоциирует с гипсом. В выветрелых рудах, так же как в условиях жаркого климата пустыни (³), она окисляется до SO_2 и затем SO_3 ; при соединении последних с влагой, накапливающейся в рыхлой массе продуктов выветривания, образуется серная кислота, которая обезвоживает гипс не до полугидрата (²), а до ангидрита. Так можно объяснить образование многочисленных псевдоморфоз замещения по кристаллам гипса, которые легко распознаются по матово-белому цвету и оптическим свойствам. Процесс ангидритизации начинается на открытых гранях индивидов гипса и постепенно охватывает весь кристалл. Интенсивность процесса регулируется величиной pH в окружающей кристалл среде. В местах, где $\text{pH} \sim 4$, отмечены неполные псевдоморфозы замещения; там же, где $\text{pH} \leq 2$, практически весь гипс переходит в ангидрит.

Менее распространены выделения ангидрита в виде тонких корочек, покрывающих стенки трещин и выстилающих пустоты выщелачивания в окисленных рудах верхних горизонтов Центрального участка. При раскалывании образца корочки легко отделяются от стенок, что может свидетельствовать об отложении сульфата кальция из холодных растворов.

Показатели преломления зерен ангидрита, лежащих в препарате на плоскость (010), такие: $n_g = 1,603 - 1,609$; $n_p = 1,558 - 1,564$. Химический состав параллельно-шестоватого ангидрита следующий (%):

Компонент	Fe_2O_3	CaO	H_2O	SO_3	Н. о.	Σ
Параллельно-шестоватый, Водино	0,24	38,00	5,15	56,89	0,20	100,48
Спутанно-волокнистый, Гиик-Салган	не обн.	39,14	2,18	55,72	3,30	100,34

Обнаруженная вода связана с примесью незамещенных ангидритом зерен гипса. Наличие незначительного количества гипса подтверждается также данными рентгеновских исследований.

В окисленных рудах Гиик-Салганского месторождения ангидрит отмечен в виде тонких корочек, звездчатых сростков, полных и неполных псев-

доморфоз замещения по кристаллам гипса. Тонкие корочки ангидрита легко соскабливаются с кристаллов, обнажая не затронутый вторичными процессами водяно-прозрачный гипс. Местами развиты характерные для ангидрита звездчатые выделения. Небольшие кристаллики гипса, постоянно встречающиеся в окисленных рудах, полностью замещены ангидритом. В больших многогранниках этот процесс охватывает только внешнюю часть, что связано с небольшой концентрацией H_2SO_4 в циркулирующих растворах.

Т а б л и ц а 1

Межплоскостные расстояния ангидрита

Ангидрит по справочнику		Ангидрит Водино		Ангидрит Гиик-Салган		Ангидрит по справочнику		Ангидрит Водино		Ангидрит Гиик-Салган	
I	$d/n_{\alpha}, \text{\AA}$	I	$d/n_{\alpha}, \text{\AA}$	I	$d/n_{\alpha}, \text{\AA}$	I	$d/n_{\alpha}, \text{\AA}$	I	$d/n_{\alpha}, \text{\AA}$	I	$d/n_{\alpha}, \text{\AA}$
—	—	1	7,4	3	7,4	6	2,20	5	1,198	4	2,198
—	—	—	—	1	4,23	—	—	3	2,175	2	2,175
1	3,89	1	3,85	1	3,80	3	2,08	3	2,07	3	2,075
—	—	—	—	1	3,74	3	1,99	1	1,980	1	1,983
10	3,49	10	3,49	10	3,49	2	1,93	1	1,930	1	1,913
1	3,11	1	3,32	1	3,08	7	1,86	1	1,859	4	1,859
—	—	—	—	1	3,05	6	1,74	5	1,743	4	1,742
8	2,85	6	2,840	3	2,84	8	1,64	3	1,642	3	1,642
—	—	1	2,70	1	2,78	2	1,59	1	1,590	1	1,590
2	2,46	2	2,46	3	2,46	3	1,56	2	1,558	2	1,560
6	2,32	3	2,309	3	2,309	4	1,52	1	1,519	1	1,519
1	2,26	—	—	—	—	4	1,487	2	1,486	2	1,486

П р и м е ч а н и е. Условия съемки: УРС-50И, CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр, RC-IV/200, град/мин, 35 кв, 10 ма.

Значительные скопления ангидрита в зоне окисления Гиик-Салганского месторождения выявлены на поверхности ниже контура серной залежи, под скоплениями заведомо вторичных мелкозернистых гипсов. Ангидрит белый до светло-серого. Под микроскопом представлен игольчатыми зернами и лучистыми их сростками, гаснущими прямо или под малым углом к их удалению. Показатели преломления ангидрита следующие: $n_g = 1,609$; $n_p = 1,564$. Химический состав минерала (см. выше) почти в точности соответствует ангидриту.

Результаты рентгеновских анализов новообразованных сульфатов кальция показали их структурную идентичность и хорошее соответствие со структурой ангидрита (табл. 1). Дополнительные рефлексы на дифрактограммах исследованных ангидритов обусловлены незначительной примесью реликтовых зерен гипса. Фаза полугидрата в продуктах изменения гипса отсутствует.

Все вышеизложенное позволяет сделать заключение, что главная роль в гипергенном превращении гипса в ангидрит принадлежит концентрированным кислотным растворам, сформировавшимся в процессе окисления самородной серы. В условиях сравнительно жаркого климата, в которых находятся указанные месторождения, эти растворы способствовали обезвоживанию гипса не до полугидрата, являющегося метастабильной фазой ⁽⁶⁾, а до ангидрита. Как следует из наших наблюдений, масштабы такого процесса могут быть довольно значительными.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило
12 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Попов, А. Л. Воробьев, Зап. Всесоюзн. мин. общ., 76, № 4, 286 (1947). ² В. И. Попов, А. Л. Воробьев, Зап. Узбекск. отд. Всесоюзн. мин. общ., в. 8, 231 (1955). ³ А. В. Сидоренко, В сборн. Вопросы минералогии осадочн. образований, кн. 3—4, Львов, 1956, стр. 516. ⁴ Р. Allen, Н. Kramer, Am. Mineral., 38, № 11—12, 1266 (1953). ⁵ L. Hardie, Am. Mineral., 52, № 1—2, 171 (1967). ⁶ И. П. Щербась, И. Н. Широких, Геология и геофизика, № 9, 102 (1970).