

УДК 549.7(470.5)

НОВАЯ НАХОДКА КЁХЛИНИТА НА УРАЛЕ

С.В. Прибавкин, Д.А. Замятин, С.В. Лепеха, Т.Я. Гуляева
Институт геологии и геохимии, УрО РАН, Екатеринбург, pribavkin@igg.uran.ru

В.А. Губин
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, vagubin@mail.ru

В статье приводятся данные о составе и взаимоотношениях минералов зоны окисления, формирующейся над Bi-Mo -содержащими кварцевыми жилами восточной части Мурзинско-Адуйского блока на Среднем Урале. В зоне окисления распространены бисмутит и повеллит, реже встречаются акантит, иодаргирит, англезит, малахит, плюмбогуммит. Помимо них, нами обнаружен редкий молибдат висмута — кёхлинит $\text{Bi}_2[\text{MoO}_6]$, образующий скопления пластинчатых кристаллов оливкового цвета и зонально-концентрические агрегаты, входящие в состав псевдоморфоз по висмутину и молибдениту. Наличие кёхлинита в продуктах окисления доказано данными рентгеноструктурного и химического анализов, инфракрасной и рамановской спектроскопий. Основные линии кёхлинита на дифрактограмме: 3.15(52), 1.653(16) и 1.917(10). Параметры элементарной ячейки (Å): $a = 5.490$, $b = 16.216$ и $c = 5.500$. По данным инфракрасной спектроскопии, выделяют линии (cm^{-1}): 840, 795, 730 и 603, соответствующие колебаниям октаэдров MoO_6 в структуре минерала. В спектрах комбинационного рассеивания этим колебаниям соответствуют линии (cm^{-1}): 848 и 784. Средний химический состав кристаллов кёхлинита (мас.%): $\text{Bi}_2\text{O}_3 - 75.41$ и $\text{MoO}_3 - 24.07$. Предполагается, что образование кёхлинита происходило в кислой среде при $\text{pH} = 5-6$ и обусловлено высокими концентрациями Bi и Mo в локальных участках зоны окисления.

В статье 2 таблицы, 4 рисунка, список литературы из 14 наименований.

Ключевые слова: кёхлинит, бисмутит, повеллит, зона окисления, Мурзинско-Адуйский блок, рамановская спектроскопия.

Кёхлинит $\text{Bi}_2[\text{MoO}_6]$ — редкий молибдат висмута, развивающийся в зоне окисления висмут-молибденовых месторождений. После его открытия в 1916 году в образцах из рудника Даниэль, Германия (Schaller, 1916), он был встречен во многих месторождениях мира. В России кёхлинит диагностирован на Торговском вольфрам-молибден-висмутном месторождении Приполярного Урала (Юшкин, 1969). В данной статье описывается новая находка кёхлинита, сделанная в процессе изучения продуктов окисления сульфидов висмута и молибдена из кварцевых жил. Координаты места находки: $57^{\circ}16'58.4'' \text{ N}$, $61^{\circ}20'27.6'' \text{ E}$. Кварцевые жилы расположены на горе Черной в Режевском районе Мурзинско-Адуйской самодетной полосы Урала в 10 км юго-западнее города Реж Свердловской области. Жилы сложены молочно-белым или светло-серым кварцем с редкой вкрапленностью сульфидов, почти полностью измененных с поверхности. Среди последних преобладает молибденит, образующий отдельные чешуйки размером менее 1.5 мм и его агрегаты мощностью до 5 мм, вытянутые вдоль контактов жил с вмещающими породами. Реже встречаются кристаллы висмутина до 5 мм в длину, ассоциирующие с молибденитом, а также халькопирит и пирит в зернистых агрегатах размеров до 15 мм. Нерудные минералы, приуроченные к зальбандам жил, представлены крупночешуйчатым мусковитом,

микроклинном и фторсодержащим апатитом.

Район горы Черной, по данным геологосъемочных работ В.П. Олерского и других (1984), сложен пермскими посторогенными гранитами Мальшевского массива, располагающимися в зоне Сусанского глубинного разлома вдоль восточного контакта Мурзинско-Адуйского блока (рис. 1). Массив имеет неправильную лентовидную форму и вытянут в северо-северо-западном направлении на 25 км, при ширине от 1.0—1.5 км до 7 км в его средней части. Он сложен преимущественно средне-, крупно- и гигантозернистыми, порфиридовидными биотитовыми и двуслюдяными гранитами первой фазы. Граниты второй фазы развиты в южной части массива и сложены аляскитовыми, мусковитовыми, двуслюдяными, мелко- и, реже, среднезернистыми разновидностями. Для массива характерно отсутствие пегматитов и широкое развитие молибденитсодержащих кварцевых жил и штокверков (Южно-Шамейское месторождение Mo и многочисленные рудопроявления Mo , W и Bi). Вмещающими породами для гранитов Мальшевского массива в районе горы Черной являются плагиогнейсы и амфиболиты среднего-верхнего рифея, а также позднекаменноугольно-раннепермские граниты Адуйского массива. Последний сложен однородными средне- и крупнозернистыми биотитовыми или двуслюдяными гранитами, с которыми ассоциируются поля редкоме-

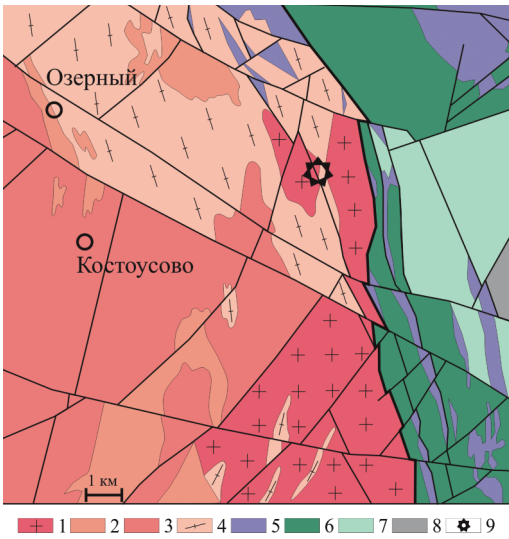


Рис. 1. Фрагмент геологического строения восточной части Адуйского массива, по данным В.П. Олерского и др. (1984): 1 – граниты первой фазы Мальшевского массива P_2 ; 2 и 3 – граниты первой и второй фазы Адуйского массива C_3-P_1 ; 4 – допалеозойские нерасчлененные породы амфиболитовой фации $R_{2-3}(\?)$; 5 – офиолитовая гунит-гарцибургитовая формация; 6 – габбровая формация; 7 – базальты O_3-S_1 ; 8 – терригенная формация C_1 ; 9 – район находки кёхлинита.

Таблица 1. Средний химический состав бисмутита, повеллита и кёхлинита (мас.%)

Комп.	1 (n = 4)	2 (n = 5)	3 (n = 4)	4 (n = 2)	5 (n = 1)
CaO	н.п.о.	27.20	н.п.о.	н.п.о.	
Bi_2O_3	90.60	0.89	75.41	75.81	76.40
MoO_3	0.67	70.77	24.07	23.76	23.60
CO_2^*	8.56				
Сумма	99.83	98.86	99.48	99.57	100.00
Число атомов в формуле (расчет на сумму катионов)					
Ca	0.00	0.99	0.00	0.00	0.00
Bi	1.96	0.01	1.98	1.99	2.00
Mo	0.01	1.00	1.02	1.01	1.00

Примечание. 1 – бисмутит, 2 – повеллит, 3 – кристаллы кёхлинита, 4 – концентры кёхлинита в бисмутит-кёхлинитовых агрегатах, 5 – синтетический $Bi_2[MoO_6]$ из базы данных проекта RRUFFTM (<http://www.handbookofmineralogy.org>).

n – количество измерений, н.п.о. – ниже порога обнаружения. CO_2^* – рассчитанное содержание углекислоты.

тальных пегматитов (Квартальное, Полуденское и другие месторождения Та, Ве). Для последних характерна молибденовая минерализация, отражающая общую металлогеническую специфику блока.

Материал и методы

Визуальные описания минеральных образцов и пробоподготовка проведены с использованием бинокулярного микроскопа Микромед MC2 Zoom 1CR. Рентгеноструктурный анализ порошкового образца выполнен на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) в области углов 2θ 4–70° со скоростью 1°/мин, напряжение 40 кВ, ток 30 мА, излучение $CuK\alpha$ (1.54060Å). Для расчета параметров решетки проведена съемка в области углов 2θ 50–90° со скоростью 0.25°/мин. Инфракрасные спектры минералов получены на ИК Фурье-спектрометре Spektrum One из навески образца 2 мг в смеси с 225 мг KBr. Количество сканирований – 30, разрешение составляло 4 cm^{-1} . Рамановские спектры минералов были сняты на приборе Horiba LabRAM Evolution HR в диапазоне от 50 до 4000 cm^{-1} (HeNe лазер с длиной волны 633 нм). Для калибровки шкалы спектрометра использовались линия лазера и кремниевый стандарт. Химический анализ минералов и элементное картирование по характеристическим линиям $BiM\alpha$, и $MoM\alpha$, с вычитанием фона и калибровкой выполнены на рентгеновском микроанализаторе Samex SX-100 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе электронного зонда 20 нА. Определение концентрации элементов выполнены по линиям $BiM\alpha$, $MoL\alpha$ и $CaK\alpha$ на кристалл-анализаторах РЕТ с использованием металлических стандартных образцов Bi, Mo и $CaSiO_3$. Погрешность определения элементов Bi, Mo и Ca ниже (мас.%) 2.9, 1.7 и 0.1 соответственно. Микрофотографии образцов в отраженных электронах получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Результаты и их обсуждение

Наиболее распространенным минералом висмута в зоне окисления сульфидсодержащих кварцевых жил является бисмутит. Он образует зонально-концентрические и сетчатые псевдоморфозы светло-желтой или кремовой окраски, развивающиеся по висмутину. Реже встречаются параллельно-шестоватые агрегаты или щетки различно ориентированных пластинчатых кристаллов размером

до 80 мкм. Они представляют собой позднюю генерацию, отлагающуюся по трещинам в кварце и концентрических агрегатах бисмутита ранней генерации. Диагностика минерала проведена на основании данных ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и химического анализа (табл. 1, 2). В псевдоморфозах совместно с бисмутитом часто отмечается примесь кёхлинита до 50% и, очень редко, вульфенита до 20% в отдельных зонах. Присутствие кёхлинита придает бисмутиту зеленоватый оттенок.

Повеллит — еще один широко распространенный минерал зоны окисления. Он замещает молибденит или образует порошковатые налеты в пустотах выщелачивания сульфида молибдена. Окраска повеллита белая и бледно-желтая. Налеты сложены уплощенными по {001} кристаллами, плотно прижатыми друг к другу и не превышающими по размеру 50 мкм. Вероятно, образование повеллита сингенетично формированию бисмутита и происходило раньше относительно времени кристаллизации кёхлинита.

Кёхлинит $\text{Vi}_2[\text{MoO}_6]$ характеризуется пространственной группой $Pca2$ и обладает слоистой структурой, состоящей из $[\text{Vi}_2\text{O}_2]^{2+}$ слоев, соединенных между собой октаэдрами MoO_6 (Phuruangrat *et al.*, 2013). Он образует кристаллы и концентрические агрегаты темно-зеленого цвета. Кристаллы имеют пластинчатый облик с развитыми гранями {010} и узкими гранями {111}. Они собраны в пачки параллельно [010] или радиально-лучистые агрегаты, а также образуют скопления различно ориентированных пластинок (рис. 2а). Размер кристаллов не превышает 0.2 мм. В составе псевдоморфоз по висмутину и молибдениту кёхлинит образует зонально-концентрические агрегаты и отдельные зоны (концентры), сложенные пластинчатыми кристаллитами (рис. 2б).

Химический состав кристаллов кёхлинита и его скрытокристаллических агрегатов соответствует синтетическому $\text{Vi}_2[\text{MoO}_6]$ (табл. 1). Картирование в лучах Vi и Mo фрагмента псевдоморфно-замещенного висмутита (рис. 3) показывает развитие кёхлинита с краев и по трещинам бисмутита. Таким образом, образование кёхлинита происходило позднее за счет замещения бисмутита.

Данные рентгеноструктурного исследования псевдоморфоз, развивающихся по висмутину, показывают наличие в их составе как кёхлинита, так и бисмутита (табл. 2). Аналогичная картина видна и на инфракрасном спектре. На нем отчетливо выделяются линии (см^{-1}): 840, 795, 730 и 603 колебаний MoO_6 ,

Таблица 2. Рентгенограмма зонально-концентрического агрегата кёхлинит-бисмутитового состава

№	$d, \text{Å}$	I/I_0	hkl	Минерал
1	8.11	5	020	Kch
2	6.87	19	002	Bis
3	3.72	41	011	Bis
4	3.43	8	004	Bis
5	3.15	52	131	Kch
6	2.958	100	103	Bis
7	2.740	76	110	Bis
8	2.683	6	060	Kch
9	2.545	6	112	Bis
10	2.489	4	151	Kch
11	2.283	7	006	Bis
12	2.243	3	015	Bis
13	2.141	20	114	Bis
14	1.936	39	200	Bis
15	1.917	10	062	Kch
16	1.865	5	022	Bis
17	1.773	4	107	Bis
18	1.755	19	116*	Bis
19	1.721	12	211*	Bis
20	1.687	5	024*	Bis
21	1.653	16	331*	Kch
22	1.623	30	213*	Bis
23	1.577	5	262*	Kch
24	1.4782	6	206	Bis
25	1.4197	4	019	Bis
26	1.3714	7	220*	Bis
27	1.3443	2	222	Bis
28	1.2982	5	127	Bis
29	1.2865	2	208	Bis
30	1.2725	2	224	Bis
31	1.2588	4	333	Kch
32	1.2504	6	193	Kch
33	1.2445	8	303	Bis
34	1.2262	10	1.1.10	Bis
35	1.2128	3	2.12.0*	Kch
36	1.1541	4	314	Bis
37	1.1455	4	129	Bis
38	1.1180	4	2.0.10	Bis

Примечание. Полученные результаты указывают на присутствие в образце кёхлинита (Kch) и бисмутита (Bis) в соотношении 2:3. Параметры элементарной ячейки (Å) кёхлинита: $a = 5.490$, $b = 16.216$, $c = 5.500$ и бисмутита: $a = 3.882$, $b = 3.876$, $c = 13.701$. Ошибка определения параметров $\pm 0.005\text{Å}$. В расчете параметров использовались межплоскостные расстояния, отмеченные звездочкой.

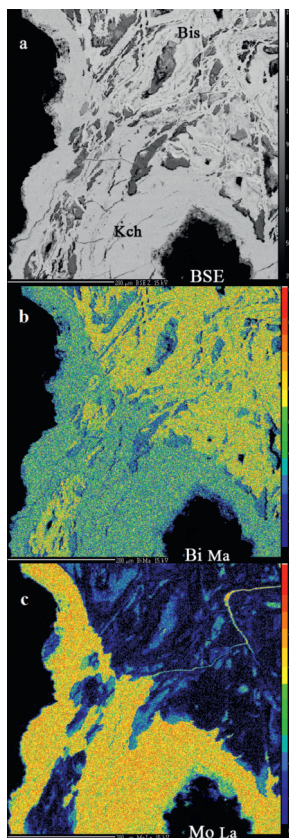
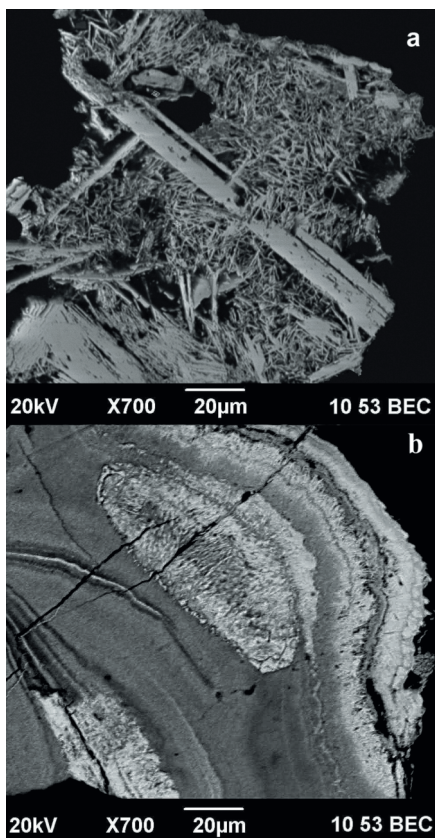


Рис. 2. Микрофотографии кёхлинита в отраженных электронах: а – кристаллы; б – зонально-концентрические агрегаты.

Рис. 3. Фрагмент псевдоморфозы бисмутит-кёхлинитового состава:

а – в отраженных электронах; б и с – в характеристическом рентгеновском излучении $BiMa$ и $MoLa$ соответственно. Размер области съемки 500×500 мкм. Левая нижняя часть фотографии соответствует краю псевдоморфозы, правая верхняя – её центру. Bis – бисмутит, Kch – кёхлинит.

принадлежащие кёхлиниту (Phuungrat *et al.*, 2013), которые частично перекрываются полосами (cm^{-1}): 3500, 1730, 1630, 1455, 1390, 840 и 545, характеризующими линии поглощения бисмутита (Chukanov, 2014).

Спектр комбинационного рассеивания кёхлинита (рис. 4) совпадает со спектром орторомбического $Bi_2[MoO_6]$ и природных образцов. Согласно ряду авторов (Frost *et al.*, 2004; Phuungrat *et al.*, 2013), линии спектра в районе (cm^{-1}) 848 и 784 для кристаллов и 845 и 783 для скрытокристаллических агрегатов могут быть отнесены к симметричным и асимметричным валентным колебаниям MoO_6 октаэдров, связанных с движением апикальных атомов кислорода, перпендикулярно направленных к слоям $(Bi_2O_2)^{2+}$. Линия в районе $715 cm^{-1}$ связана с движением атомов кислорода, соединяющих MoO_6 октаэдры в слоях. Линии (cm^{-1}) около 400, 349, 327, 294 и 279 в кристаллах и около 402, 347, 322, 297 и 280 в скрытокристаллическом агрегате рассматриваются как колебания в результате деформаций MoO_6 октаэдров в сочетании с режимами растяжения и изгиба висмут-кислородных полиэдров. Эти данные подтверж-

дают структуру минерала, в которой слои октаэдров MoO_6 зажаты между слоями $(Bi_2O_2)^{2+}$.

Помимо описанных выше бисмутита, повеллита и кёхлинита, в небольших количествах в составе зоны окисления установлены акантит, иодаргирит, англезит, вульфенит, малахит, плюмбогуммит и минералы гидрокислов железа. В последних отмечаются повышенные концентрации Cu , Si и S . Особо отметим находку плюмбогуммита, редкого фосфата Pb и Al . Он образует кристаллические корочки, сложенные бесцветными или светло-желтыми кристаллами остро-ромбоэдрического габитуса (размером менее 20 мкм), покрывающими бисмутит. Для плюмбогуммита характерны примеси Bi , Va , Fe и Si .

Наблюдения взаимоотношений минералов зоны окисления позволяют провести некоторые реконструкции последовательности отложения минералов в зависимости от меняющихся окислительно-восстановительных условий в соответствии с исследованиями Л.К. Яхонтовой и В.П. Зверевой (2000). Так, на ранней стадии окисления происходили об-

менные реакции сульфид-сульфат, вследствие чего на фронте окисления висмутина отлагался акантит, при этом источником серебра мог являться сам висмутин, содержащий в нашем случае до 1.5 мас.% Ag. Появление иодаргирита, развивающегося по акантиту, наоборот, связано с поздними стадиями развития зоны окисления и повышенными концентрациями в ней йода. Развитие сульфатов в зоне окисления было подавлено высокой активностью углекислого газа CO_2 , способствующего образованию бисмутита по висмутину в слабокислой среде, а в щелочной среде — малахита по халькопириту. С щелочной стадией развития зоны окисления дополнительно связано образование плюмбогуммита, кристаллизующегося при $\text{pH} > 7.5$ и высоких концентрациях алюминия. Данные условия возможны только в тех средах, где алюминий является мобильным компонентом, а концентрации свинца резко снижены (Nriagu, 1984). Источником алюминия для образования плюмбогуммита, вероятно, являлся аксессуарный полевоый шпат кварцевых жил или окружающих пород.

В слабокислых условиях молибден находится преимущественно в тетраэдрической координации в виде комплексов $[\text{MoO}_4]^{2-}$, связанных в форме повеллита CaMoO_4 или вульфенита PbMoO_4 (Erickson, Helz, 2000; Anbar, 2004). При достижении высоких концентраций молибдена в кислых условиях комплексы $[\text{MoO}_4]^{2-}$ полимеризуются и могут быть полностью диспергированы в щелочных условиях. Однако в случаях, когда молибденит окисляется вместе с висмутином, наиболее труднорастворимой минеральной фазой является кёхлинит $\text{Bi}_2[\text{MoO}_6]$. Согласно экспериментальным данным, формирование $\text{Bi}_2[\text{MoO}_6]$ с орторомбической структурой возможно при $\text{pH} = 4-6$, но только при высоких концентрациях молибдена в системе (Anbar, 2004; Montero-Serrano *et al.*, 2009; Phuruangrat *et al.*, 2013). Замещение кёхлинитом бисмутита, наблюдаемое в нашем случае, описано на многих Mo-Vi месторождениях, в частности, на объектах группы Кинсейт в Новом Южном Уэльсе в Австралии, Высокий Камень в Чехии и Торговское в России (Юшкин, 1969; Sharpe, Williams, 2004; Sejkora *et al.*, 2006). Данный факт позволяет предположить воздействие высококонцентрированных кислых растворов Mo и Bi на ранее образованные ассоциации. Появление высококонцентрированных растворов может быть связано с различными факторами, например, застойными условиями инфильтрационных вод или иными причинами.

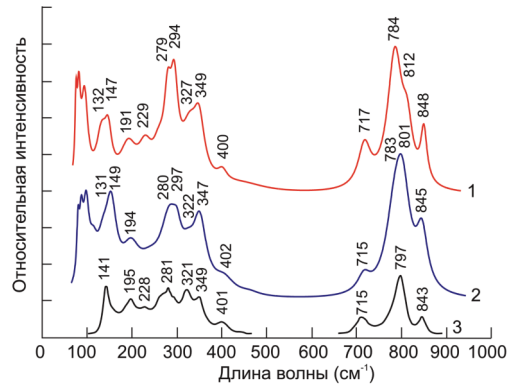


Рис. 4. Рамановские спектры: 1 — кристаллы кёхлинита; 2 — отдельные концентры; 3 — кёхлинит из Австралии (Frost *et al.*, 2004).

Заключение

Проведенное исследование минералов зоны окисления Bi-Mo-содержащих жил горы Черной выявило широкое развитие кёхлинита, бисмутита и повеллита. Реже встречаются англезит, акантит, иодаргирит, вульфенит, малахит и плюмбогуммит. Появление редкого молибдата висмута — кёхлинита — связано с совместным окислением висмутина и молибденита, а также с достижением локальных высоких концентраций молибдена и висмута в зоне окисления.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-05-00576 и программы УрО РАН № 15-18-5-24.

Литература

- Олерский В.П., Машаров А.А., Грабежева Т.Г. Групповое геологическое доизучение масштаба 1:50000 Адуйской площади, листы: О-41-87-В (южная половина), О-41-99-А,Б,В, О-41-111-А,В в Режевском, Березовском и Белоярском районах Свердловской области (Отчет Западно-Адуйской геологосъемочной партии за 1979–1984 года). Свердловск, 1984 (рукопись).
- Юшкин Н.П. Кёхлинит, первая находка в СССР // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. № 4. С. 852–855.
- Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Основы минералогии гипергенеза: Учебное пособие. Владивосток: Дальнаука. 2000. 331 с.
- Anbar A.D. Molybdenum stable isotopes: observations, interpretations and directions // Reviews in Mineral. and Geochem. 2004. Vol. 55. P. 429–454.
- Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species: extended library. Springer, 2014. 1726 p.

- Erickson B.E., Helz G.R.* Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: stability and lability of thiomolybdates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2000.** Vol. 64. P. 1149–1158.
- Frost R.L., Duong L., Weier M.L.* Raman microscopy of the molybdate minerals koechlinite, iriginite and lindgrenite // *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.* **2004.** Vol. 180. No 3. P. 245–260. Koechlinite. URL: www.handbookofmineralogy.org (30.06.2015).
- Montero-Serrano J.C., Martinez-Santana M., Tribovillard N., Riboulleau A., Garban G.* Comportamiento geoquímico del molibdeno y sus isotopos en el ambiente sedimentario – Un resumen bibliográfico // *Revista de Biología Marina y Oceanografía.* **2009.** Vol. 44. No. 2. P. 263–275 (на итал. яз.)
- Nriagu I.O.* Formation and stability of base metal phosphates in soils and sediments // *Phosphate Minerals.* **1984.** P. 318–329.
- Phuruangrat A., Jitrou P., Dumrongrojthanath P., Ekthammathat N., Kuntalue B., Thongtem S., Thongtem T.* Hydrothermal synthesis and characterization of Bi_2MoO_6 nanoplates and their photocatalytic activities // *Jour. of Nanomaterials.* **2013.** Vol. 2013. Article ID 789705. P. 8.
- Schaller W.T.* Mineralogic notes, series 3 // *USGS Bulletin:* 610. **1916.** P. 10–34.
- Sejkora J., Ondrus P., Fikar M., Veselovsky F., Mach Z. & Gabasova A.* New data on mineralogy of the Vysoky Kamen deposits near Krasno, Slavkovsky les area, Czech Republic // *Jour. of the Czech Geol. Soc.* **2006.** Vol. 51. P. 43–55.
- Sharpe J.L., Williams P.A.* Secondary bismuth and molybdenum minerals from Kingsgate, New England district of New South Wales // *Australian Jour. of Mineral.* **2004.** Vol. 10. No. 1. P. 7–12.