

Л. К. ЯХОНТОВА, Г. А. СИДОРЕНКО, Н. Е. СЕРГЕЕВА,
Н. Г. ШУМКОВА, И. И. ПЛЮСНИНА, Ю. М. ЗОТКИН, Е. В. СВЕШНИКОВА

О МОРЕСНЕТИТЕ ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ АЧИСАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Цинковые глинки, являющиеся высоким концентратором цинка, имеют широкое распространение в зоне окисления многих свинцово-цинковых месторождений. По внешнему виду они напоминают типичные глинистые образования. Имеют раковистый излом, полируются ногтем. Их окраска обычно указывается переменной — белой, голубоватой, розоватой, кремовой, бурой. Твердость небольшая — 2—3. Глинки обнаруживаются в виде желваков, линзочек и неправильных гнезд среди лимонитовых и смитсонитовых руд.

Первые сведения о цинковых глинках относятся к середине прошлого столетия, когда из полиметаллических месторождений округа Моресне в Бельгии стал известен мореснетит, содержащий около 30% SiO_2 , 13—15% Al_2O_3 и до 40% ZnO . Позднее из американского месторождения Стерлинг Хилл были описаны цинковые глинки под названием вануксемит, в котором по сравнению с мореснетитом содержалось несколько больше SiO_2 и H_2O и меньше ZnO (около 30%). В американской литературе для обозначения цинковых глинок иногда употреблялся термин «каменный мозг».

Затем появились данные еще об одной цинковой глинке — фрепонтите, обнаруженном в виде корочки на смитсоните в зоне окисления бельгийского месторождения Вьель Монтань (Cesaro, 1927). Если мореснетит и вануксемит считались смесями из глинистого минерала (монтмориллонита) и каламина, то фрепонтит рассматривается в качестве самостоятельного, хотя и неопределенного по своей природе силиката с формулой $\text{Zn}_3\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{SiO}_4]_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержащего почти 50% ZnO , около 20% SiO_2 и 15% Al_2O_3 .

В нашей стране цинковые глинки под названием мореснетит впервые описаны из Ачисайского месторождения Я. Д. Готманом (1937) и позднее детально исследованы Л. Э. Ротман (1941), которая высказалась в пользу мономинерального характера мореснетита, отсутствия примесей в нем какого-либо иного цинкового силиката (в частности, каламина) или карбоната (смитсонита), близости химического состава проб (шесть анализов) к бельгийскому мореснетиту.

Позднее мореснетит исследовался из полиметаллических месторождений Горного Алтая (Путинцевское, Зыряновское, Белоусовское и др.) Г. П. Болговым (1956). Химический состав алтайского мореснетита оказался близким к составу ачисайских образцов. Используя данные Л. Э. Ротман, свои материалы и литературные сведения о цинковых глинках из различных зарубежных месторождений, автор высказал мысль о несомненной связи цинка с Si и Al, о доминирующей роли в глинках цинкового алюмосиликата, о возможной близости фрепонтита к галлуазиту, а мореснетита и вануксемита — к монтмориллониту. В этой работе отмечено тонкодисперсное состояние цинковых глинок, характеризующихся слабыми рентгенограммами. Приведены термограммы образцов, вид которых достаточно сложный, но не каламиновый.

В дальнейшей истории изучения цинковых глинок следует указать на обнаружение цинкистого монтмориллонита — соконита (Ross, 1946) и на

детальное изучение цинковых глинок из зоны окисления ряда казахстанских месторождений (Акджал, Алмалык) Ф. В. Чухровым (1956), который на основании результатов химического, термического и рентгеновского изучения образцов пришел к выводу о том, что основу цинковых глинок составляет близкий к галлуазиту силикат Zn и Al — цинальсит $Zn_7Al_4(OH)_2[SiO_4]_6 \cdot 9H_2O$. Признавая самостоятельность соконита и фрепонтита, автор высказался об идентичности вануксемита и цинальсита.

Еще позднее на месторождении Батыстау в Казахстане был найден новый силикат цинка — цинксилит, составивший основу цинковой глинки в виде псевдоморфозы по диопсиду. По-видимому, цинксилит завершает изоморфный ряд монтмориллонит — соконит, т. е. служит чистым цинковым аналогом монтмориллонита.

Большое значение в изучении цинковых глинок имели работы по синтезу цинкистого аналога бертьерина — слоистого алюмосиликата каолинит-серпентинового структурного типа с формулой $Zn_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8$ (Esquevin, 1957). Эти исследования завершились идеей о цинкбертьериновой основе, по крайней мере, бельгийского мореснетита. Вскоре и фрепонтит стал рассматриваться в числе серпентиновых минералов группы бертьерина (Caillère Hénin, 1963).

Наконец, совсем недавно цинальсит (казахстанские образцы), изученный методами электронной микроскопии, электронной микродифракции и инфракрасной спектроскопии был также огнесен к минералам группы бертьерина с кристаллохимической формулой $Zn_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$ (Чухров и др., 1971). Исследованная попутно белая цинковая глинка из Ачисая, по мнению авторов, имела более сложный галлуазит-соконит-цинальситовый состав.

Основной итог истории изучения цинковых глинок заключается в том, что эти своеобразные продукты окисления цинковых месторождений, видимо, не однородны по своему минеральному составу — их цинксодержащую основу могут составлять различные минералы и прежде всего представители монтмориллонитовой или серпентиновой групп (соконит, цинксилит, цинальсит). Цинальсит среди них считается наиболее типичным. Минеральная природа цинковых глинок Ачисайского месторождения, которые здесь всегда назывались мореснетитом, пока оставалась не выясненной. Располагая различными по окраске образцами глинок и используя накопленный опыт и современные методы, мы попытались рассмотреть минеральный состав ачисайского мореснетита.

Исследование ачисайского мореснетита. В свинцово-цинковом месторождении Ачисай окисленные цинковые руды развиты в лежащем боку месторождения, близ рудовмещающих известняков. По мнению Л. Э. Ротман (1941), образование мореснетита в окисленных рудах связано с воздействием цинксодержащих растворов на глинистые прослои в известняках. Мореснетит на месторождении выделяется в виде линзочек среди смитсонитовых и лимонитовых руд. Для него характерен глиноподобный облик, раковистый излом, тонкодисперсное сложение, твердость около 2 — 3. Окраска мореснетита различная. Нами исследованы три типичных образца, различающихся по окраске, — голубовато-белый, кремовый и буроватый.

Изучение образцов в *иммерсионных препаратах* показало, что они состоят из микроагрегатных частиц неправильной формы, надежная оптическая диагностика которых практически невозможна. Голубовато-белый мореснетит характеризуется средним показателем 1,535 — 1,545, низким двупреломлением, без плеохроизма. Кремовая разность сложена также неправильными частицами. Некоторые из них имеют слабый плеохроизм в желтоватых тонах и двупреломление около 0,025. Средний показатель преломления n_g' близок к 1,580, n_p' — около 1,560. Образцы буроватой окраски отличаются постоянным плеохроизмом от темно-розового до коричневого. Двупреломление частиц переменное, но не выше 0,025. Средний максимальный показатель преломления попадает в интервал 1,580—1,620.

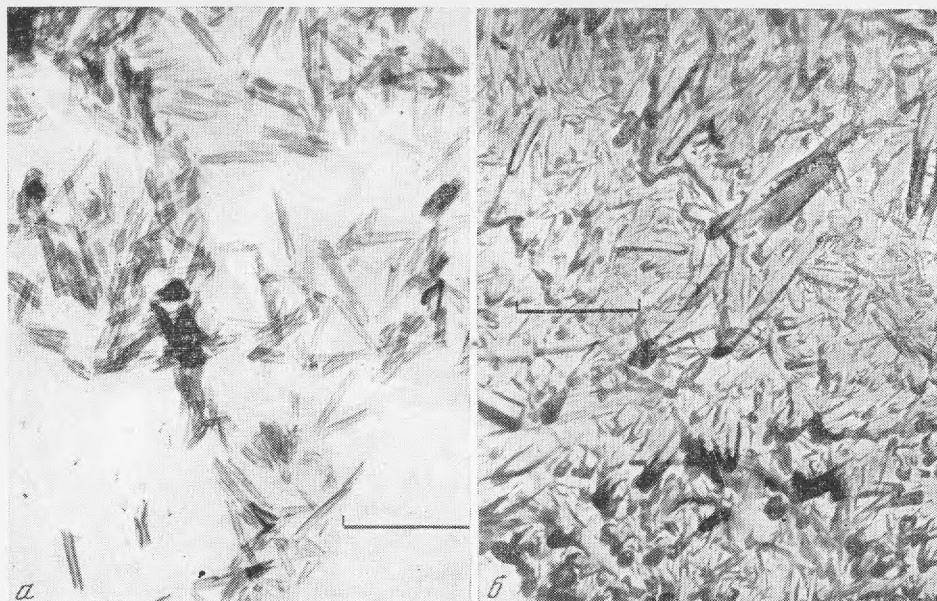


Рис. 1. Суспензия (а) и реплика со скола образца (б) голубовато-белого мореснетита

Методом *полуколичественного спектрального анализа* во всех пробах цинковых глинок определены Si и Al ($\geq 1\%$), Zn (в голубовато-белом образце $\sim 1\%$, в остальных пробах $\geq 1\%$), Mg (не более 1%), Ca, Ba и Sr (каждого около $0,1-0,001\%$), As, Pb, Sn, Cu, Ag (каждого тысячные доли %). Содержание Fe даже в бурых образцах оказалось небольшим (не более 1%). Эти результаты позволяют полагать высокую концентрацию Zn в кремовом и буроватом мореснетите в связи с Si и Al и принадлежность голубовато-белой глинки к малоцинкистому силикату (алюмосиликату) алюминия.

Электронномикроскопическое исследование мореснетита проводилось методом реплик и суспензий с получением в ряде случаев картин микродифракции. Диспергация образцов при приготовлении препаратов суспензий проводилась с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1 (5 мин при 22 кГц). Со сколов образцов готовились одноступенчатые платино-угольные реплики с отделением их в HF. Препараты изучались на электронном микроскопе ЭМВ-100Л при инструментальном увеличении от 10 000 до 70 000. Результаты оказались следующими.

В препаратах суспензий и реплик голубовато-белый мореснетит однороден. Представлен агрегатом четко выраженных трубчатых частиц галлуазита (рис. 1). Изучение реплик показало беспорядочное расположение трубок в агрегате.

Кремовый образец мореснетита по данным электронно-микроскопического изучения оказался трехфазным (рис. 2). В небольшом количестве в нем встречаются «трубочки» галлуазита. Преобладающим служит гидрослиудистый материал из скоплений пластинчатых частиц угловатых неправильных очертаний. Кроме того, в образце присутствуют кубовидные формы плотного сложения размером $0,5-1,0$ мк. В препаратах суспензий это непрозрачные ромбовидные частицы, в препаратах реплик — объемно выраженные кубические кристаллы с бороздками, ямками и полигональными скульптурами на гранях.

Полученная с кубовидных частиц микродифракционная картина (рис. 2, в) и ее расчет на межплоскостные расстояния (табл. 1) оказались

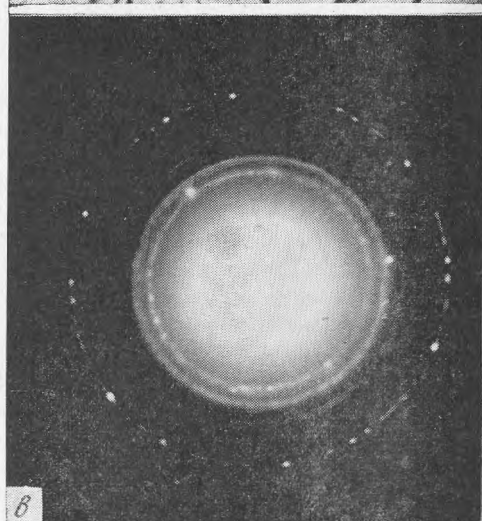
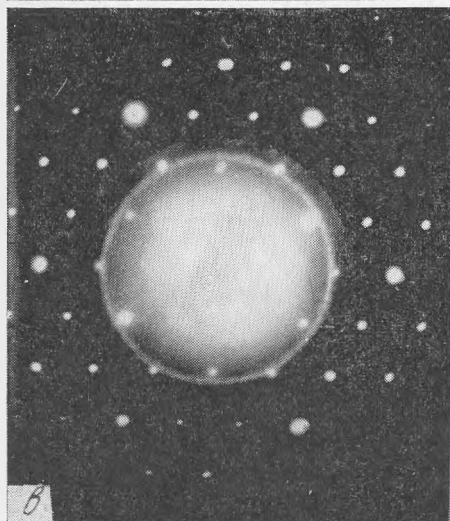
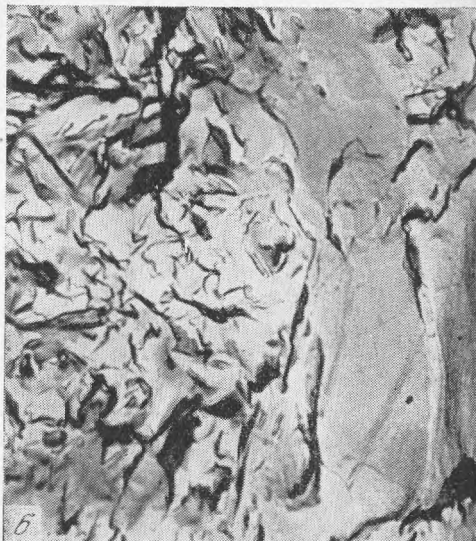
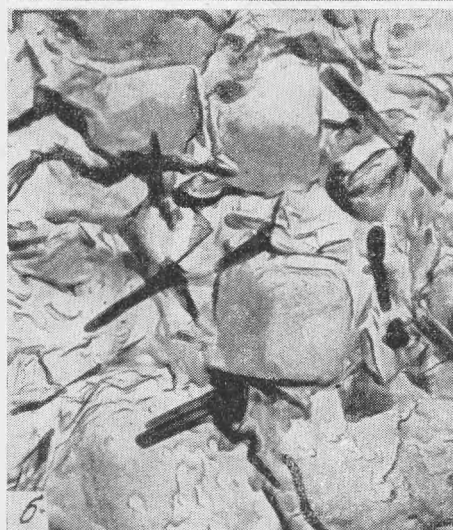
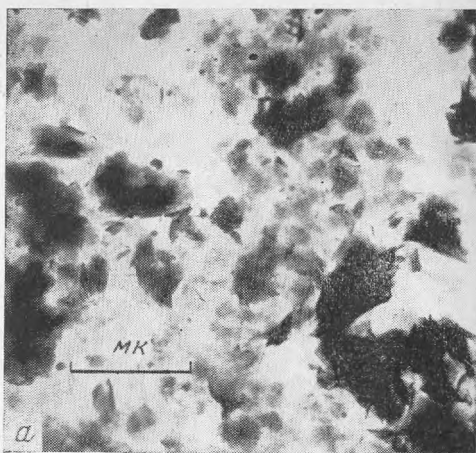
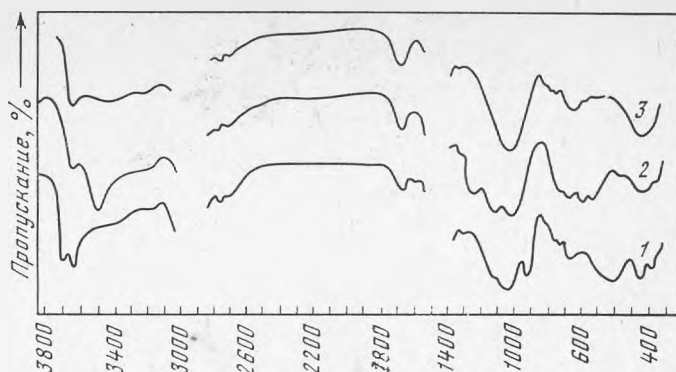


Рис. 2. Суспензия (а), реплика со скола образца (б) и картина микродифракции электронов с квадратной частицы (в) кремневого мореснетита.

Рис. 3. Суспензия (а), реплика со скола образца (б) и микродифракционная картина с пластинчатой частицы (в) буроватого мореснетита.

Рис. 4. ИК-спектры образцов мореснетита

1 — голубовато-белый;
2 — кремовый;
3 — буроватый,



соответствующими алуниту. Подобные квадратные формы отмечены для алунита при электронно-микроскопическом изучении продуктов коры выветривания верхнемеловых пород (Аскоченский, Устиновский, 1972), а также для ярозита из коры выветривания осадочных пород (Гильман, Коноплева, 1968).

Буроватый мореснетит под электронным микроскопом представляет преимущественно тонкопластинчатый агрегатом с угловатыми неправильными по форме, но четкими по очертаниям частицами размером от 0,1 до 1 мк (рис. 3). Иногда присутствуют более крупные выделения (до 3 мк), характеризующиеся ступенчатым или неровным сколом. Полученная с пластинчатых частиц микродифракционная картина (рис. 3, в) и ее расчет на межплоскостные расстояния (табл. 1) оказались наиболее

Таблица 1

Межплоскостные расстояния для частиц из образцов мореснетита по расчету микродифрактограмм

Кубовидные частицы из кремового мореснетита		Пластинчатые частицы из буроватого мореснетита		Кубовидные частицы из кремового мореснетита		Пластинчатые частицы из буроватого мореснетита	
n/d	I	d/n	I	n/d	I	d/n	I
3,23	3	4,54	5	1,23	3	1,01	1
2,56	5	2,62	5	1,12	3	0,889	1
2,25	3	1,73	1	1,03	3		
1,69	3	1,53	5	0,977	1		
1,49	5	1,41	2	0,901	3		
1,28	5	1,31	3				

близкими к вермикулиту. Учитывая результаты спектрального анализа можно полагать содержание в буроватом мореснетите не обычного, а цинкового вермикулита.

Дальнейшее исследование образцов производилось методом *инфракрасной спектроскопии* (ВИМС, аналитик А. А. Валуева). Полученный ИК-спектр (рис. 4) и его интерпретация (табл. 2) свидетельствуют о возможности отнесения голубовато-белого мореснетита к галлуазиту (Плюснина, 1967). Кроме обычных полос поглощения, отвечающих колебаниям Si—O—Si, H₂O и OH, в этом спектре есть «галлуазитовая» полоса 918 см⁻¹, отвечающая связи шестикоординационного Al с OH-группами.

ИК-спектр буроватого мореснетита по общему виду и положению отдельных полос поглощения ближе всего сопоставляется со спектрами специально записанных нами нескольких образцов вермикулита. В нем не оказалось полос, связанных с шестикоординационным Al, а также с четы-

Таблица 2

Отнесение полос поглощения (в см⁻¹) в ИК-спектрах мореснетита

Образец			Интерпретация полос
голубовато-белый	кремовый	буроватый	
418	417	415	δ Si-O, δ SO ₄ ⁻²
437	433	430	
472	457	460	
—	523	—	SO ₄ ⁻²
—	570	—	
—	605	—	
—	630	—	
695	667	670	ν Si-O-Si
745	—	—	ν Si-O-Al ^(IV)
755	—	—	
798	778	775	
918	—	—	ν Si-O-Al ^(VI) -OH
1048	1020	1012	ν _{as} Si-O
1085	—	—	
—	1100	—	ν _{as} S-O
—	1225	—	
1580	1525	—	δ H ₂ O
1648	1645	1648	
3200	3200	3200	ν OH ⁻ _{H₂O}
3400	—	3400	
—	3495	—	ν OH ⁻
3633	3640	3640	
3702	—	—	

рехкоординационным Zn. Вермикулиту свойственны поглощения в области 670–770 см⁻¹, отвечающие смешанным Si-O-Al^{IV}-колебаниям и свидетельствующие о наличии в силикате Al в четвертой координации. Они достаточно четко проявлены в ИК-спектре буроватого мореснетита.

Кремовый образец, как и следовало ожидать с учетом данных электро-микроскопического изучения, по минеральному составу оказался смешанным: в его ИК-спектре, кроме полос поглощения слоистых силикатов и алюмосиликатов (галлуазита и вермикулита), зафиксированы колебания аниона SO₄ (570, 605, 630, 1100, 1225, см⁻¹). Становится вполне вероятным содержание в этом образце в виде заметной примеси сульфатного минерала (по электронно-микроскопическим данным — алунита).

В табл. 3 приведены результаты рентгеновского изучения образцов ачисайского мореснетита и необходимые эталонные дебаеграммы. В соответствии с полученными данными исследованные образцы можно отнести вполне однозначно к следующим структурным типам: голубовато-белый мореснетит — к галлуазиту, буроватый — к вермикулиту и кремовый — к смеси, по крайней мере, из двух минералов (вермикулита и алунита). Индексирование дебаеграммы буроватого образца с использованием литературных сведений для вермикулита (Михеев, 1956) позволило рассчитать параметры элементарной ячейки ачисайского цинкистого вермикулита (в Å): $a_0 = 5,33 \pm 0,002$, $b_0 = 9,49 \pm 0,03$, $c_0 = 28,56 \pm 0,02$, $\beta = 96^\circ 10' \pm 15'$. По сравнению с обычным вермикулитом в данном случае

Таблица 3

Межплоскостные расстояния образцов мореснетита

Голубовато- белый мореснетит		Галлуазит (Михеев, 1956)		Кремевый мореснетит		Буроватый мореснетит		Вермикулит			Алунит	
(Михеев, 1956)												
d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	hkl	d/n	J
10,0	4ш	10,4	8	13,9	10ш	14,4	10ш	13,4	8	002	—	
—	—	9,7	7	7,15	7	7,05	5	7,03	2	004	—	
7,3	4ш	7,36	2	—	—	—	—	—	—	—	5,68	3
4,42	6	4,41	10	4,859	8ш	—	—	4,75	2	006	4,91	7
3,65	2	3,62	6	4,584	5	4,58	3	4,58	3	020	—	
—	—	2,82	2	4,061	2	—	—	—	—	—	—	
2,55	2ш	2,57	7	3,694	2	—	—	—	—	—	—	
—	—	2,330	3	3,472	5	3,49	6	3,537	5	008	3,48	8
—	—	2,227	2	3,281	4	—	—	—	—	—	3,27	7
2,44	2	—	—	2,975	10	—	—	—	—	—	2,970	10
1,68	1	1,685	4	2,860	2	2,890	4	2,838	4	0, 0, 10	2,838	3
				2,655	5	2,650	7	2,6	2	200, 204	—	
				2,485	3	2,420	4	2,366	5	136,	—	
				2,275	7	—	—	—	—	204	2,267	9
				—	—	—	—	—	—	—	2,199	5
				2,180	3ш	2,10	2ш	2,069	1	2, 0, 10	2,088	7
				1,910	8	—	—	—	—	—	1,891	10
				1,755	7	—	—	—	—	—	1,738	10
				1,680	4	1,693	5	1,664	3	2, 0, 12	—	
				1,573	2	—	—	—	—	—	1,561	4
				1,543	9	1,532	10	1,526	5	060	—	
				1,510	2	—	—	—	—	—	1,501	7
				1,476	8ш	—	—	—	—	—	1,480	9
				—	—	1,456	1	1,450	2	2, 0, 18	—	
				1,394	5	—	—	—	—	—	1,382	8
				1,375	2	—	—	—	—	—	1,366	6
				1,329	5	1,331	3	1,321	4	2, 0, 20	—	
				1,291	7	—	—	—	—	—	1,283	10
				1,214	6	—	—	—	—	—	1,206	10
				1,153	5	—	—	—	—	—	1,162	7
				1,142	4	—	—	—	—	—	1,146	6
				1,110	4	—	—	—	—	—	1,162	7
				1,089	5	—	—	—	—	—	1,084	8
				1,960	2	—	—	—	—	—	1,053	5
				1,045	5	—	—	—	—	—	1,037	8

оказался несколько завышенным параметр a_0 (против 9,2 Å) и занижен угол моноклинности (против 97° 9').

Таким образом, комплекс использованных методов уже позволил выявить минеральную природу ачисайских цинковых глинок. В одном случае (голубовато-белая разновидность) можно вполне определенно говорить о галлуазите, в другом (буроватая разновидность) — о цинковом минерале из группы вермикулита, в третьем (кремевые образцы) — о галлуазит-алунит-вермикулитовых смесях, в которых, видимо, Zn вновь связан с вермикулитом.

В табл. 4, 5 и 6 приведены результаты химических анализов исследованных образцов ачисайского мореснетита. Голубовато-белый образец в соответствии с этими данными оказался галлуазитом, содержащим около 0,8% ZnO. Его анализ, рассчитанный на 18 атомов кислорода, привел к кристаллохимической формуле рядового галлуазита (табл. 4).

Химический анализ буроватого мореснетита (табл. 5) с учетом возможности отнесения его к группе вермикулита, был рассчитан методом приравнивания атомного количества шестикоординационных катионов (Zn, Mg) к 3. Полученная в результате кристаллохимическая формула

Таблица 4

Химический анализ голубовато-белого мореснетита

Компонент	Вес. %	Мол. кол-во	Кол-во атомов кислорода	Число атомов кислорода, рассчитанное на 18	Число атомов катионов в формуле
SiO ₂	41,37	689	1378	7,74	3,87
Al ₂ O ₃	32,98	323	485	2,72	4,08
Fe ₂ O ₃	0,48	3	5	0,03	0,05
MgO	0,34	8	8	0,04	0,04
CaO	0,15	2	—	—	—
ZnO	0,82	10	10	0,06	0,06
K ₂ O	Не обн.	—	—	—	—
Na ₂ O	»	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0,27	—	—	—	—
H ₂ O±	23,96	1331	1331	7,47	14,94
Σ	100,37	—	3247	18,06	—



Таблица 5

Химический анализ буроватого мореснетита

Компонент	Вес. %	Мол. кол-во	Мол. отношение	Число атомов катионов в формуле
SiO ₂	29,61	493	2,8	2,8
Al ₂ O ₃	10,60	104	0,6	1,2
Fe ₂ O ₃	1,10	6	0,6	1,2
MgO	1,09	27	0,15	0,15
CaO	0,27	5	0,03	0,03
ZnO	39,95	493	2,82	2,82
Щелочи	Не обн.	—	—	—
P ₂ O ₅	0,17	—	—	—
±H ₂ O	17,08	949	5,4	10,8
Σ	99,87	—	—	—



$(Zn_{2,82}Mg_{0,15}Ca_{0,03})^{+2}_3[Si_{2,8}Al_{1,2}O_{10}]^{-5,2}[OH]_{0,8} \cdot 5H_2O$ отвечает цинк-стому вермикулиту с высокой ролью четырехкоординационного Al. Цинк в нем практически занимает все шестикоординационные позиции катионов, уступая лишь небольшое число мест магнию. Отношение ZnO : SiO₂ : Al₂O₃ в минерале близко к 1 : 1 : 0,3.

Химический анализ полиминерального кремового мореснетита, как видно из табл. 6, рассчитан на смесь из алунита (около 30%) и цинк-стого вермикулита (около 70%). Примечательно, что отношение ZnO : SiO₂ : Al₂O₃ в последнем оказалось практически тем же, что и в мономинеральном образце — буроватом мореснетите.

Очень трудно вести сопоставление химического состава исследованного нами ачисайского мореснетита с известными анализами ачисайских цинковых глинок, приведенными у Л. Э. Ротман (1941). Прежде всего, старые анализы (их шесть) относятся исключительно к белым глинкам, хотя буроватые разности их на месторождении в то время также указы-

Таблица 6

Химический анализ кремового мореснетита

Компонент	Вес. %	Мол. кол-во	На алунит $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$	На Zn-вермикулит	Мол. отношение в вермикулите
SiO ₂	19,30	321	—	321	2,6
Al ₂ O ₃	19,29	189	126	63	0,5
Fe ₂ O ₃	0,46	3	—	3	
MgO	0,38	9	—	9	354
CaO	0,18	3	—	3	
ZnO	27,85	342	—	342	2,8
K ₂ O	2,56	27	27	—	
Na ₂ O	0,95	15	15	—	42
P ₂ O ₅	0,10	—	—	—	
SO ₃	14,20	177	177	—	5
±H ₂ O	15,45	858	252	606	
Сумма	100,72	1944	597	1347	—
		400	~30	~70	—

ваются. Для анализированных белых глинок рентгеновские данные не опубликованы — отмечено лишь очень плохое качество дебаграмм. Только в одном анализе из шести было обнаружено незначительное присутствие SO₃ (около 0,6%). Следовательно, в белом мореснетите Ачисая (кстати, как и в голубовато-белом) примесь сульфатного минерала отсутствует. В этих пробах обнаружено постоянно высокое, но колеблющееся (от 11 до 40%), содержание ZnO, очень переменное количество Al₂O₃ (9—20%) и более или менее одинаковое SiO₂ (около 30%). Л. Э. Ротман вполне справедливо считала, что проанализированные ею пробы по химическому составу наиболее близки к классическому (бельгийскому) мореснетиту.

Как уже отмечалось, Г. П. Болгов (1956) на основании изучения мореснетита из месторождений Рудного Алтая и анализа работы Л. Э. Ротман отнес ачисайский и алтайский мореснетит к образованиям галлуазит-монтмориллонитового типа. С другой стороны, изучение белой цинковой глины из Ачисая Ф. В. Чухровым с сотрудниками (Чухров, и др., 1971) привело их к выводу о галлуазит-соконит-цинальситовой природе исследованного образца.

Вполне возможна распространенность в зоне окисления Ачисайского месторождения различных по минеральному составу цинковых глинок. Не исключено, что именно белые разности глинок из этого месторождения в своей основе содержат цинальсит, но голубоватые, кремовые и буроватые разности в соответствии с результатами проведенного исследования принадлежат к цинкосодержащему галлуазиту, к цинкистому вермикулиту или к смесям их друг с другом и с алунитом.

Осталось рассмотреть *дифференциальные кривые нагревания* исследованных образцов ачисайского мореснетита (рис. 5). Голубовато-белый образец, как и положено, характеризуется типичной галлуазитовой кривой нагревания. Кремовый и буроватый имели более сложные кривые, но в них четко проявились эндоэффекты алунита (550 и 850°С), иногда галлуазита (530 и 950°С) и эффекты, видимо, принадлежащие цинкистому вермикулиту (150, 250—260, 450, 670—680, 800°С). В последнем случае только эндоэффект 450°С и несколько заниженный экзоэффект отличают полученную картину от свойственной обычно вермикулиту.

Мы сопоставили полученные термокривые с известными для цинковых глинок из месторождения Акджал в Казахстане (Чухров, 1956), основа которых теперь отнесена к цинальситу, т. е. к цинк-бертьерину (группа серпентиновых минералов), а также с кривыми нагревания белых ачи-

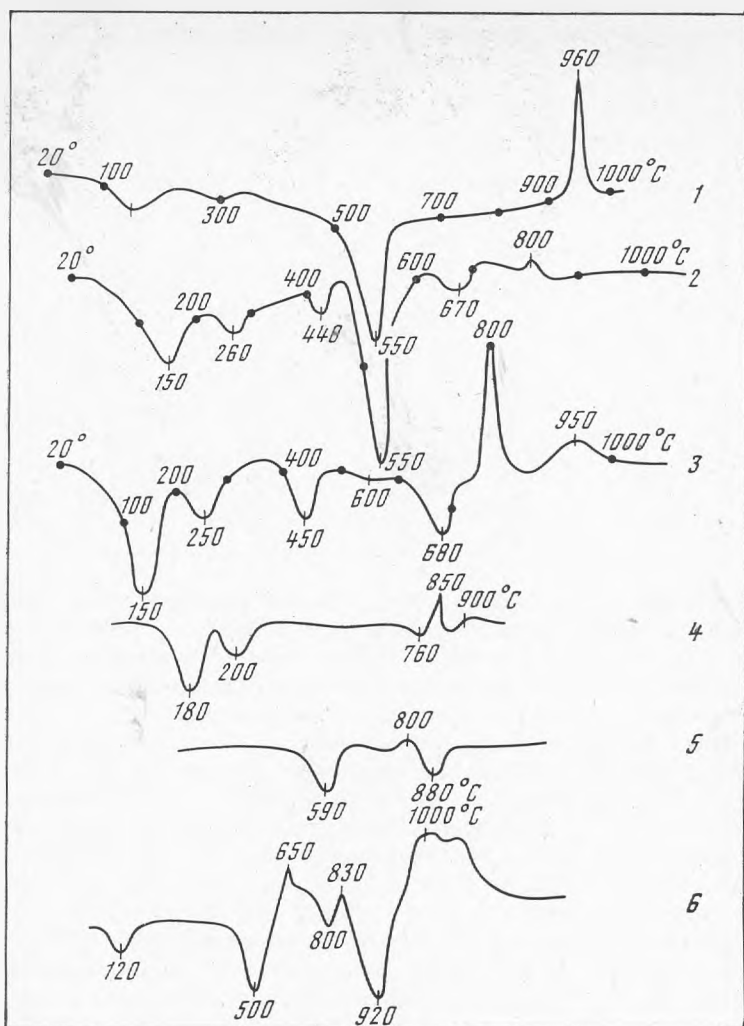


Рис. 5. Дифференциальные кривые нагревания образцов ачисайского морсетита (1—3). Кривые алунита (5), вермикулита (4), и бертьерина (6), по Mackenzie, 1957

сайских глинок (Ротман, 1941) (рис. 5), хотя последние мало удачны по качеству записи. Надо признать несомненное сходство этих кривых. В них имеется тот же набор эндо- (120, 250, 415, 560, 680° С) и экзоэффектов (800 и 920—930° С). Возможно, это обстоятельство объясняется большой изменчивостью вида термокривых серпентиновых силикатов. Известно (Mackenzie, 1957), что характерной особенностью серпентиновых минералов служит варьирующий в зависимости от состава проб эндоэффект в интервале 450—650° С, а также сильно меняющийся по интенсивности и положению экзоэффект около 850° С. К примеру, представители этой группы бовенит и кронштедтит вообще не имеют последнего, а термокривая бертьерина еще более своеобразна (рис. 5).

Таким образом, данные термоанализа цинковых глинок сами по себе, видимо, не могут иметь решающего значения в диагностировании их минерального состава. Их, как всегда, следует использовать в комплексе с прочими методами исследования.

Изученные цинковые глинки из зоны окисления Ачисайского свинцово-цинкового месторождения оказались принадлежащими либо к цинксо-держателю галлуазиту (голубовато-белые разновидности; ZnO около 1%), либо к цинкистому вермикулиту (буроватые разновидности ZnO до 40%) с возможной переменной примесью галлуазита и алунита, либо к смесям с высоким содержанием отмеченных минералов (кремовые глинки).

Цинкистый вермикулит является неизвестной до сих пор разновидностью этого минерала. Более того, в Ачисае он обнаружен в виде полного цинкового аналога вермикулита, в котором катионная часть представлена практически одним цинком ($Zn_{2,82} Mg_{0,15} Ca_{0,03} \rightleftharpoons^+ \cdot [Si_{2,8} Al_{1,2} O_{10}] (OH)_{0,8} \cdot 5H_2O$). Концентратором цинкистого вермикулита на месторождении служит буроватый мореснетит.

Если сопоставить друг с другом исследованные в настоящее время цинкистые силикаты из цинковых глинок зоны окисления, то в ряду цинксилит — цинальсит — Zn -вермикулит увеличивается роль Al в четверной координации: в цинксилите Al только шестикоординационный, в цинальсите одна половина Al в шестерной, а другая в четверной координации при отношении $Si:Al$ в анионном радикале 3:1, в Zn -вермикулите Al только четырехкоординационный с отношением к Si , большим, чем 1:3.

В поведении цинка в зоне гипергенеза рудных месторождений примечательна его связь с силикатным (цинксилит, соконит, Zn -галлуазит) и алюмосиликатным (цинальсит, Zn -вермикулит) анионами и шестерная координация в отмеченных силикатах и алюмосиликатах. Видимо, вполне справедлива идея о значении степени разбавления вод для фиксации Zn в той или иной координации в силикатных системах (Чухров и др., 1971), когда высокое разбавление вод становится благоприятным фактором для закрепления цинка в минералах цинковых глинок. В противном случае идет образование каламина (реже виллемита) — силикатов с четырехкоординированным катионом. Действительно, в ачисайской зоне окисления образование мореснетита происходило на сравнительно позднем этапе ее формирования, в обстановке перемещения разбавленных кремневых вод (Ротман, 1941).

Что касается конкретных условий образования цинксилита, цинальсита и Zn -вермикулита, концентрирующих цинк, то, к сожалению, пока они остаются не выясненными. Видимо, здесь имеют значение степень разбавленности вод зоны окисления, отношение в них $Si:Al$, роль других анионов и катионов, величина pH и др.

Изученные образцы ачисайского мореснетита переданы на хранение в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР.

ЛИТЕРАТУРА

- Аскоценский В. В., Устиновский В. А. Опыт использования электронной микроскопии при диагностике превращения глинистых минералов в коре выветривания верхнемеловых отложений. — Труды Воронежского гос. ун-та, 1972, 86.
- Болгов Г. П. Мореснетит из полиметаллических месторождений Рудного Алтая. — Геохимия, горное дело и металлургия, 1956, № 13.
- Гильман Ф. И., Коноплева Н. Б. Изучение типоморфных особенностей тонкодисперсных минералов группы ярозита с помощью электронного микроскопа. — Зап. Всес. мин. общ. 1968, ч. 97, в. 5.
- Готман Я. Д. Минералогическое изучение цинковых руд окисленной зоны месторождений Ачисая. — Мин. сырье, 1937, № 5.
- Михеев В. М. Рентгенометрический определитель минералов. Госнаучтехиздат, 1956.
- Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. Изд. МГУ, 1967.
- Ротман Л. Э. Руды зоны окисления полиметаллических месторождений Каратау, их минеральный состав и геохимические условия образования. — Учен. зап. Ленингр. пед. ин-та им. Герцена, 1941, вып. 32.

- Чухров Ф. В.* О цинковых глипках из месторождения Акджал в Казахстане.— Кора выветривания, 1956, вып. 2.
- Чухров Ф. В., Звягин Б. В., Горшков А. И., Ермилова Л. П., Рудницкая Е. С.* О природе некоторых цинковых глинок и дианальсита.— В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. «Наука», 1971.
- Caillère S., Hénin S.* Minéralogie des Argilles. Masson et C^{ie}. Paris, 1963.
- Cesaro C.* Sur la fraipontite, silicate basique hydrate de zinc et d'aluminium.— Soc. Geol. Belgique, 1927, 50.
- Esquevin J.* Sur la composition minéralogique des morèsnétites et l'existence probable d'une nouvelle phyllite zincifère.— Acad. Sci. Parts, C. r., 1957, 244, N 2.
- Mackenzie R. C.* The differential thermal investigation of clays. London, 1957.
- Ross C. S.* Sauconite — a clay mineral of montmorillonite group.— Amer. Mineral., 1946, 31, N 9/10.