

Л. К. ЯХОНТОВА

### АРСЕНАТЫ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ ОДНОГО ИЗ АРСЕНИДНЫХ КОБАЛЬТ-НИКЕЛЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В первичных рудах одного из кобальт-никелевых арсенидных месторождений Сибири сульфиды меди и цинка (халькопирит, сфалерит и блеклые руды типа теннантита) содержатся в резко подчиненном количестве, поэтому в зоне окисления при общем очень широком распространении арсенатов соответствующие минералы полиметаллов встречаются редко и в крайне небольших количествах. В то же время своим присутствием они придают данной зоне окисления своеобразный характер.

На месторождении были обнаружены тиролит, конихальцит, представители изоморфной серии — оливенит-адамин и аустинит. Ниже эти минералы описаны с использованием результатов полевых и камеральных исследований. Особое внимание при их изучении было уделено данным генетического характера.

Нужно заметить, что постоянный недостаток материала, необходимого для углубленного исследования, вызвал известные трудности в изучении медно-цинковых арсенатов и оказался главной причиной неполноты полученных минералогических сведений. Но, очевидно, любые новые и даже дополнительные факты важны в данном случае, поскольку речь идет о группе редко встречающихся и очень мало изученных минералов.

Образцы исследованных арсенатов переданы в Минералогический музей имени А. Е. Ферсмана АН СССР.

#### Краткие сведения о зоне окисления месторождения

Месторождение представлено серией кальцит-доломит-анкеритовых жил, содержащих кобальт-никелевую арсенидную минерализацию (скуттерит, шмальтин, саффорит, никелин и др.). Вмещающие породы — карбонатизированные и скарнированные песчаники и известняки. Сульфидные минералы — источники меди и цинка — в рудах распространены неравномерно и чаще составляют вкрапленность в контактных участках рудных жил и во вмещающих оруденение породах.

Зона окисления на месторождении сравнительно молодая, сформировавшаяся в условиях слабо расчлененного среднеюрского рельефа. Средняя мощность ее 10—40 м; но местами продукты окисления руд были обнаружены на глубине около 100 м. Контуры распространения гипергенных

образований близки к очертаниям рудных тел с незначительным расширением их объема близ поверхности.

По общему характеру описываемая зона окисления чрезвычайно яркая и пестрая. Главную роль в ней играют разнообразные водные арсенаты, в основном из групп эритрина — аннабергита и ховахсита; широко распространены также сажистые образования типа гетерогенита — стениерита и некоторые арсенаты кальция и магния, в частности, беловит. Меньшее значение имеют отмеченные выше зеленые арсенаты меди и цинка и карбонаты (кальцит, арагонит, малахит и азурит).

Если желто-бурые разности ховахсита и яркие розовые и зеленые арсенаты эритрин-аннабергитового ряда в большинстве случаев отлагаются непосредственно по первичной рудной массе, образуя различные текстуры замещения вплоть до псевдоморфоз, то, рассматриваемые в этой работе арсенаты меди и цинка чаще концентрируются в контактных участках жил, распространяясь во вмещающие породы, где обычно отлагаются в виде натечных почковидных корочек, порошокватых налетов и примазок. Все это свидетельствует о том, что образование исследованных минералов на месторождении тесно связано с переносом, переотложением и рассеянием мышьяка, меди и цинка.

### Описание арсенатов меди и цинка

*Тиролит* — арсенат меди и кальция, изученный и описанный только из зарубежных месторождений: Тироль, Австрия; Тинтик, США; Запащица, Болгария (Guillemin, 1956; Минчева-Стефанова, 1962). Имеющиеся в литературе семь химических анализов показывают переменный состав этого минерала, особенно в отношении содержания воды и кальция, так что его формула обычно попадает в интервал  $Cu_9Ca_2(AsO_4)_4(OH)_{10} \cdot 10H_2O$  —  $Cu_{10}Ca_2(AsO_4)_4(OH)_{12} \cdot 9H_2O$ . Кроме того, почти постоянно в тиролите обнаруживаются добавочные катионы (щелочные элементы) и анионы (Cl,  $SO_3$ ,  $CO_2$  и др.), которым приписывается сорбционная природа (Guillemin, 1956).

В рассматриваемой зоне окисления тиролит — наиболее распространенный медный арсенат, который обнаружен в ее приповерхностных горизонтах близ сульфидных скопленений и во вмещающих породах, хотя его общее количество невелико. Для него характерны тончайшие примазки, пленочки кристаллического строения, а также розетковидные сростки, в которых длина отдельных кристалликов достигает 1,5 мм (рис. 1).

Окраска тиролита обычно голубовато-зеленая, твердость небольшая (1,5—2). Отдельные кристаллы плоско-удлиненные с совершенной продольной спайностью, с отчетливым шелковистым блеском. При рассмотрении под лупой порошокватых пленок и корочек наблюдается неровная поверхность с очень небольшими бугорчатыми или червеобразными скоплениями минерала, в которых он более кристаллический.

Оптические свойства исследованного тиролита, как выяснилось, не совсем обычные. Измерения, проведенные на двадцати пробах, показали, что в тех случаях, где удалось определить, он действительно двуосный и оптически отрицательный (Дэна и др., 1954); но величины  $n_g$  и  $n_p$  оказались несколько заниженными и переменными — соответственно в пределах 1,683—1,718 (для большинства образцов 1,698—1,705) и 1,672—1,692 (для большинства образцов 1,682—1,690). В то же время рентгеновский контроль образцов (в табл. 1 приведена типичная дебаеграмма минерала) подтвердил правильность диагностирования арсената. Видимо, колебания оптических характеристик тиролита следует связать с непостоянством его состава, со сложной химической природой этого минерала, которая во многом еще неясна.

## Рентгенограммы минералов

Тиролит				Конихальцит				Аустинит		Оливинит				Купроадамит			
Исследо- ванный образец*		Пенаме- лера (Guille- min, 1956)		Исследо- ванный обра- зец**		Эталон (Bergu, 1951)		Исследо- ванный обра- зец**		Исследо- ванный обра- зец**		Корну- олл, (Михеев, 1957)		Исследо- ванный обра- зец**		Минь (Миллер, Стефан- ва, 1967)	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
		27,48	10	5,86	2	5,73	3	5,90	1	5,87	6	5,9	6	6,05	6	5,97	7
		14,11	8					5,35	<1	4,84	8	4,8	8	4,95	9	4,94	10
		5,59	3	4,92	2	4,91	2	4,93	5	4,20	6	4,18	7	4,31	3	4,26	7
5,26	4	4,26	4	4,12	3	4,10	5	4,13	3	3,80	5	3,74	6	3,81	3	3,79	5
4,72	6	4,86	4	3,92	1	3,93	1			2,97	10	2,97	10	3,02	10	3,00	10
4,45	4	4,43	4	3,73	1	3,70	2	3,77	1,5	2,65	6	2,66	8	2,71	7	2,71	9
		4,33	4	3,48	1	3,42	2	3,47	<1	2,61	<1	2,59	4			2,57	1
4,02	4	4,00	2	3,28	1	3,25	1			2,47	5	2,46	8	2,48	10	2,46	10
3,75	2	3,82	1	3,14	7	3,14	9	3,16	5	2,39	7	2,37	8	2,37	3	2,38	3
		3,61	3	3,00	1			2,96	3	2,32	3	2,33	5			2,13	1
		3,42	3	2,84	9	2,84	10	2,79	5	2,14	1	2,14	2	1,971	3	1,977	2
3,26	4	3,25	2	2,61	10	2,59	10	2,63	10	2,02	1	1,99	2			1,918	0,5
2,94	10	2,97	8	2,55	4	2,56	5	2,52	4	1,97	2	1,95	3			1,866	2
2,67	9	2,69	8	2,48	1	2,46	1	2,46	5	1,89	2	1,88	5			1,786	1
		2,45	2	2,36	2	2,36	3	2,33	5	1,81	4	1,83	4	1,726	2	1,725	1
2,35	3ш	2,34	3	2,30	<1	2,29	2			1,75	3	1,74	6	1,671	3	1,669	3
2,10	3ш	2,10	2	2,22	<1	2,21	1	2,23	5	1,70	4	1,68	6	1,612	10	1,608	9
1,81	4	1,89	2	2,06	3	2,05	4	2,07	3	1,65	3	1,64	7			1,558	1
1,74	3	1,78	3	1,960	1	1,963	0,5	1,958	<1	1,62	<1			1,520	3	1,518	3
1,64	4	1,70	3					1,928	<1	1,61	4	1,61	7	1,495	3	1,496	5
1,48	3			1,856	4	1,843	4	1,858	3	1,58	6	1,57	8	1,407	2	1,405	1
1,39	2			1,812	4	1,822	5	1,828	2			1,55	4			1,383	1
1,28	3									1,49	7	1,48	8	1,351	6	1,349	4
								1,790	3			1,46	4	1,321	3	1,325	2
								1,739	4			1,43	4	1,292	3	1,292	3
				1,722	6	1,720	6			1,41	2	1,41	4	1,273	2	1,271	2
												1,40	4			1,232	0,5
				1,610	9	1,609	7					1,38	2			1,208	0,5
								1,578	2	1,36	1	1,36	2	1,185	<1	1,184	0,5
				1,568	2	1,560	2					1,35	4			1,162	1
				1,530	3	1,527	3			1,33	4	1,33	7	1,123	1		
								1,507	6			1,30	5			1,102	2
								1,480	6	1,29	2ш	1,29	6	1,099	2		
				1,466	2	1,462	1					1,28	4	1,065	2		
				1,442	<1	1,442	0,5			1,25	2	1,25	6	0,997	2		
								1,428	1	1,08	3	1,09	2	0,985	2		
				1,420	<1	1,415	0,5							0,977	3		
				1,378	3	1,381	2	1,376	2					0,965	1		
								1,355	2					0,900	<1		
				1,338	<1									0,891	1		
				1,301	4	1,301	4	1,303	5					0,873	1		
				1,277	1	1,274	1	1,281	<1					0,860	<1		
				1,247	<1	1,246	0,5	1,258	2								
								1,220	3								
				1,213	3	1,211	3										
				1,145	1	1,145	0,5	1,175	2								
								1,158	0,5								
								1,137	<1								
								1,123	3								
				1,114	1	1,115	1										
				1,097	4	1,099	3	1,090	3								

\* Рентгеновская лаборатория ВИМС; нефилтрованное Fe-излучение  $D = 57,3$  мм.\*\* Рентгеновская лаборатория ИМГРЭ; Cu-излучение, Ni-фильтр  $D = 57,3$  мм.

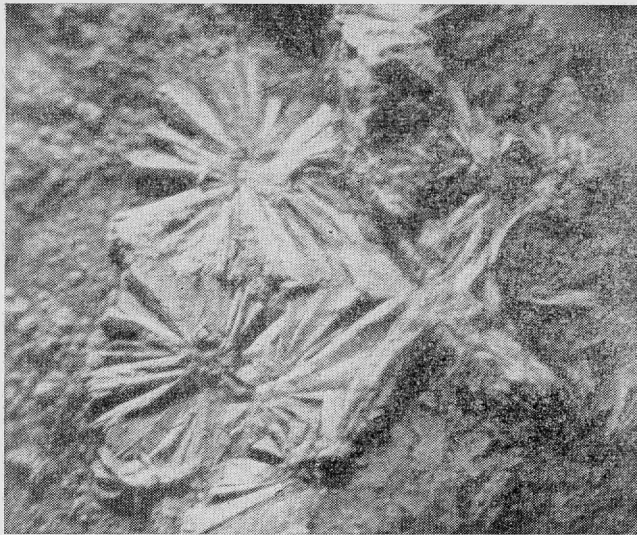


Рис. 1. Розетковидный агрегат тиролита. Увел. 15

К сожалению, и в нашем случае при разнообразии морфологических особенностей тиролита не удалось приготовить мономинеральные пробы, достаточные для выявления тонкостей его химического состава. Спектроскопические и качественные химические испытания образцов показали присутствие в них, кроме меди, кальция и мышьяка, примесей цинка, магния, железа, алюминия, реже кобальта, никеля и свинца (в долях процента), а также хлора,  $SO_3$  и  $CO_2$ . Один образец был подвергнут количественному химическому анализу, результаты которого показаны в табл. 2 (аналитик И. А. Пономарева, кафедра минералогии МГУ).

Как видно, в составе проанализированного образца установлены ощутимые примеси  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и щелочных элементов. Их мы отнесли к возможной неоднородности пробы, так как несмотря на тщательность отборки материала в нем все-таки остались тончайшие буроватые пленочки механического характера. Рассчитанная формула тиролита  $Cu_{9,5}Ca_2(AsO_4)_4(OH)_{11} \cdot 9,5H_2O$  удовлетворительно попала в указанный выше формульный интервал, установленный химическими анализами тиролита из зарубежных месторождений. Получены новые подтверждения правильности общих представлений о составе этого арсената.

Химический состав тиролита

Таблица 2

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Мол. отнош.	Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Мол. отнош.
$Fe_2O_3$	0,38	—	—	$Na_2O$	0,15	—	—
$Al_2O_3$	1,00	—	—	$As_2O_5$	27,54	120	2
$CaO$	7,03	125	2	$Cl$	Сл.	—	—
$CuO$	45,87	573	9,5	$H_2O^{\pm}$	16,57	920	15
$K_2O$	0,17	—	—	Н. о.	1,03	—	—
				С у м м а	99,79%	—	—

Обычно в литературе отмечаются ассоциации тиролита с малахитом, хризоколлай, купритом, конихальцитом и лимонитом без указания конкретных взаимоотношений между перечисленными минералами. В некоторых случаях тиролит почти постоянно отлагался на более «кислом» основании на корочках лимонита или эритрина и отчетливо перекрывался минералами более основной среды — конихальцитом и хризоколлай. Эти наблюдения отвечают данным Гиэльмо (Guillemin, 1956), согласно которым для образования тиролита наиболее благоприятной является умереннокислая среда, при увеличении кислотности которой он переходит в оливенит, а с ростом щелочности — в конихальцит.

*Конихальцит* — также очень редкий арсенат меди и кальция, известный и изученный из ряда отечественных (Майтаса, Кызыл-Эспе и Дуденко в Казахстане, Лачин-Хана в Узбекистане; Чухров, 1954; Душин-Барковская, 1959, 1962) и зарубежных (в основном медные месторождения Алжира, Туниса, Марокко, Конго и Болгарии; Guillemin, 1956; Минчева-Стефанова, 1962) месторождений.

Состав конихальцита близок к  $\text{CaCuAsO}_4(\text{OH})$  с возможными заменами меди на цинк (сташицит). Натечно-колломорфная разновидность минерала обычно называется хиггинситом. Из литературных источников так же известно, что конихальцит — образуется из щелочных гипергенных пород (Guillemin, 1956).

В рассматриваемой зоне окисления конихальцит встречается в весьма ограниченном количестве в виде колломорфной «хиггинситовой» разновидности. Среди прочих медно-цинковых арсенатов месторождения чаще обнаруживается в заметном удалении от первичного оруденения образуясь в трещинах вмещающих пород.

Конихальциту свойственны изумрудно-зеленые натечно-почковидные строения корочки толщиной 1—1,5 мм, реже — мелкие «почки» радиально-получистого строения, располагающиеся на малахите, тиролите или кальците. Минерал отличается хрупкостью, повышенной твердостью (~4) и жирным блеском поверхности агрегатов.

Изучение конихальцитовых образований под лупой показало, что они во всех случаях полиминеральны в той или иной степени. Отдельные зоны в них, чаще в виде секториальных участков, обычно представлены указанными уже тиролитом, карбонатами или хризоколлай. Если зоны тиролита и малахита развиты в основании корочек конихальцита, то хризоколлаевые участки и арагонит приурочены к их поверхности.

Отборка мономинеральных проб конихальцита по указанным причинам оказалась невозможной. Удалось подготовить материал лишь для некоторых диагностических определений — для оптического, спектрального и рентгеновского исследований. Все полученные результаты подтвердили правильность определения арсената. В частности, рентгенограмма пробы (см. табл. 1) полностью совпала с эталонной; оптические константы оказались, как и следовало ожидать, высокими ( $n_g \sim 1,780$ ,  $n_p$  близко к 1,730) и обычными для конихальцита; наконец, спектральным анализом в минерале обнаружены повышенные содержания меди, кальция и мышьяка и небольшие примеси магния и цинка (доли процента).

*Арсенаты ряда адамин* — *оливенит* оказалось удобнее рассматривать вместе как относящиеся к одному изоморфному ряду, существование которого в настоящее время как будто доказано (Душин-Барковская, 1960; Минчева-Стефанова, 1962). Кроме того, на месторождении шире распространены не крайние члены этого ряда, а его промежуточные разновидности — цинк-содержащий оливенит и медистый адамин.

Вообще в минералогии адамина и оливенита наиболее ценными и интересными по-прежнему остаются фактические данные, показывающие и подтверждающие между ними изоморфные отношения. К сожалению, как и в других случаях, в зоне окисления месторождения минералы этой

серии чрезвычайно ограниченно распространены, что позволяет производить лишь некоторые диагностические определения.

На месторождении встречаются главным образом разности оливинит-адамина в виде натечного вида корочек с мелкобугорчатой сосцевидной поверхностью. Толщина корочек не превышает 0,5—1 мм, блеск на поверхности жирный, твердость близка к 3. На изломе отдельные бугорки и сами корочки имеют радиальнолучистое или концентрически зональное строение, выражающееся не только в наличии элементов соответствующей структуры, но и в отчетливом различии отдельных зон и сегментов по окраске. Наружные зоны в большинстве случаев окрашены интенсивнее: они оливково-зеленые или даже розовые, а внутренние участки чаще более светлые — голубоватые, бледно-зеленые или почти бесцветные.

Интересные сведения были получены при проведении оптических, спектральных и рентгеновских исследований, выполненных на зернах различной окраски. Обычно показатели преломления у ярких зеленых зерен (из наружных зон агрегата) заметно выше ( $n_g \sim 1,800-1,790$ ;  $n_p$  близко к 1,745—1,738), чем у почти бесцветных ( $n_g$  чаще 1,785;  $n_p$  1,718) и голубоватых ( $n_g$  около 1,750, а  $n_p$  чаще 1,705—1,710). Во всех случаях угасание зерен прямое, удлинение положительное. Оптический знак минерала надежно определить не удалось из-за преобладания сферолитовых сростков. Согласно этим сведениям, можно говорить о распространении в зоне окисления месторождения смешанных оливинит-адаминовых агрегатов, о концентрации оливинита преимущественно в их наружных зонах, об одновременном участии в процессе отложения описываемых минералов меди и цинка.

Несколько разноокрашенных зерен были исследованы при помощи спектрального анализа, который показал присутствие в них Zn, Cu, As (очень сильные линии), Fe, Co, Ni, Ca, Mg (средние линии), Al, Mn, Cd, Sb (слабые линии), Bi, Pb, Au, Ag и Ti (следы). Было замечено, что существенно оливинитовые зоны в полиминеральных оливинит-адаминовых агрегатах более богаты примесями в отношении разнообразия и количества элементов.

Рентгеновский анализ образца яркой зеленой окраски, который по оптическим свойствам был отнесен к оливиниту, подтвердил правильность его определения. Рентгенограмма и соответствующий эталон приведены в табл. 1.

Более детально удалось изучить только один образец бледно-голубой окраски. По величинам показателей преломления ( $n_g = 1,770 \pm 0,002$ ;  $n_p = 1,710 \pm 0,002$ ) и по результатам спектрального анализа его можно было отнести к медистому адамину, сопоставимому по этим свойствам с купроадамином из месторождения Мъжо в Болгарии (Минчева-Стефанова, 1962). Наружная зеленая корочка с поверхности образца была осторожно удалена.

Из очень небольшой навески был выполнен химический анализ образца (аналитик И. А. Пономарева, кафедра минералогии МГУ), результаты которого показаны в табл. 3 и который рассчитался на формулу  $Zn_{1,9}Cu_{0,1}AsO_4(OH)_{1,1}$ , отвечающую члену  $Ol_5Ad_{9,5}$  в изоморфной серии оливинит — адамин, также очень близкому по составу к медьсодержащему адамину из Болгарии ( $Ol_7Ad_{9,3}$ ).

Купроадамин из Мъжо имеет рентгеновскую характеристику. Больше того, имеется специальная работа, посвященная рентгеновской диагностике промежуточных членов в ряду оливинит — адамин (Минчева-Стефанова, 1965). Поэтому особый интерес представляло получение для исследованного адамина дополнительных сведений в этой области.

В табл. 1 помещена дебаеграмма химически и оптически проанализированного купроадамина и для сравнения — рентгенограмма арсената из Мъжо. Как видно, обе дебаеграммы очень близки; для первой из них

Таблица 3

## Химический анализ купроадамина

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Мол. отнош.
ZnO	53,79	660	4
CuO	2,78	35	
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	38,97	169	1
H <sub>2</sub> O <sup>±</sup>	3,46	192	1,1
Сумма	99,00%	—	—

(наш образец) в той же степени характерны рентгеновские признаки арсената, состав которого приближается к собственно адамину, а именно: 1) очень сильные линии 4,95 и 2,48, ослабляющиеся в сторону оливенита; 2) сохранение «адаминовых» пар 1,520—1,495 и 1,351—1,321, обычно исчезающих у собственно оливенита. В то же время показательно отсутствие в рентгенограммах чисто «адаминовой» пары 1,593—1,576, что свойственно медьсодержащим членам изоморфной серии.

Таким образом, рентгеновская характеристика адамина из зоны окисления нашего месторождения полностью соответствует не только составу минерала, но и тем результатам, которые получила И. Минчева-Стефанова, специально изучавшая этот вопрос. Очевидно, по легко получаемым и не требующим большого количества вещества рентгеновским данным арсенаты в рассматриваемом изоморфном ряду можно определять сравнительно точно и быстро.

Охарактеризовать полностью условия образования оливенита и адамина на месторождении трудно из-за редкости их обнаружения и малых количеств в местах находок. Но можно уверенно отметить, что образование этих арсенатов происходило исключительно вблизи окисляющихся первичных минералов, из гипергенных растворов, не испытавших длительную миграцию и эволюцию состава. Именно этим можно объяснить совместное присутствие в рассматриваемых арсенатах меди и цинка примесей почти всех рудогенных элементов месторождения. Можно также предположить, что оливенит-адаминовые агрегаты возникали на ранней стадии минералообразования, связанного с окислением медно-цинковых сульфидов и арсенидов, так как позднее активно вступающий в этот процесс кальций будет способствовать образованию кальциевых арсенатов меди и цинка — таких, как тиролит, конихальцит и др.

Отложение оливенита и адамина чаще происходило на лимонитовом основании, иногда на эритрине. Другие случаи наблюдать не удалось. Очевидно, при образовании этих арсенатов большое значение имело медленное капиллярное перемещение растворов, о чем свидетельствует ватечно-почковидный характер их агрегатов.

*Аустинит* — чрезвычайно редкий и малоизученный основной арсенат цинка и кальция, обнаруженный лишь в одном отечественном (Лачин-Хана, Души-Барковская, 1963) и двух зарубежных (Голд Хилл Юта в США и Лилли, Ломитос в Боливии; Дэна и др., 1954) месторождениях. Имеются только два химических анализа этого арсената, результаты которых близки к его теоретическому составу (Staples, 1935; Brendler, 1938; Дэна и др., 1954).

Аустинит и конихальцит образуют непрерывный изоморфный ряд  $\text{CaZnAsO}_4(\text{OH}) - \text{CaCuAsO}_4(\text{OH})$ , в котором в настоящее время известны

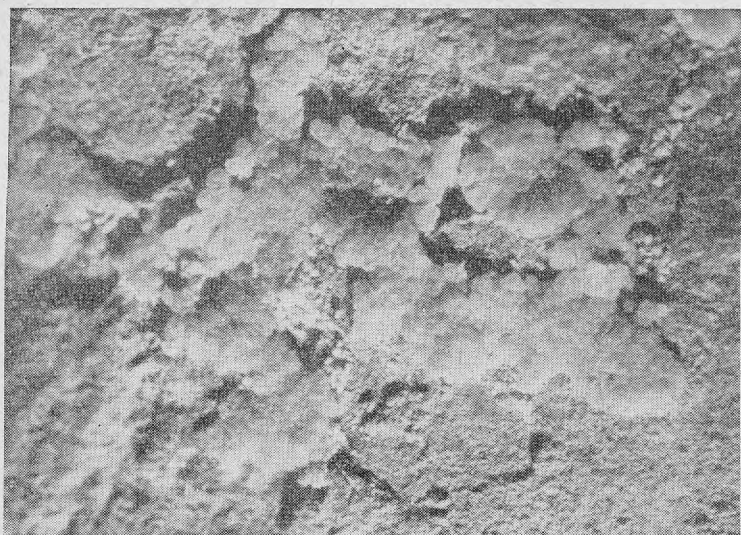


Рис. 2. Натечно-почковидный агрегат аустинита. Увел. 30

и исследован лишь цинксодержащий конихальцит — сташицит (Дунип-Барковская, 1962). Кроме того, в литературе есть указание на присутствие в зоне окисления месторождения Лачин-Хана медистой разновидности аустинита (Дунип-Барковская, 1963), но данные относительно ее состава и свойств отсутствуют.

В рассматриваемой зоне окисления аустинит очень редок. Он был обнаружен близ окисленных прожилков блеклой руды, развитых в контактно-участке одного из рудных тел месторождения. В массе первичных минералов содержался сфалерит. Эта находка арсената, к сожалению, оказалась единственной.

Аустинит представлен тончайшими почковидными агрегатами светлого фиштакхового цвета с сильным жирным блеском, располагающимися на корочке из гидроокислов железа (рис. 2). Для минерала характерны повышенная твердость (3,5—4), хрупкость и общее морфологическое сходство с адамином, в качестве которого его вначале и рассматривали.

Под микроскопом образец обнаружил тонко сферолитовое строение, затруднившее оптическое исследование арсенита. Окраска зерен оказалась слабо-желтоватой. Угасание резковолнистое, двупреломление невысокое (0,015—0,018). Средний наибольший показатель преломления микросферолитов близок к 1,765.

Полуколичественный спектральный анализ пробы минерала обнаружил содержание в нем высоких концентраций Zn, Ca, и As и ощутимых количеств (первые проценты) Mg, Cu, Co, Ni и Fe. В результате возникло представление о более сложном составе описываемого арсената, что было известно из литературных данных для аустинита, и о возможной находке нового члена в изоморфной серии аустинит — конихальцит.

Рентгеновское изучение образца показало ожидаемое сходство полученной дебаграммы минерала с дебаграммой конихальцита (см. табл. 1), а расчет параметров элементарной ячейки привел к результатам ( $a_0 = 7,48$ ;  $b_0 = 9,09$  и  $c_0 = 5,92$  кХ), которые хорошо согласуются с аналогичными данными, известными в литературе для аустинита (Дэна и др., 1954). К сожалению, рентгенограмма этого минерала отсутствует.

Сомнения относительно диагностики арсената в виде аустинита постепенно отпадали. Завершающим исследованием минерала было проведение количественного микроанализа, выполненного в лаборатории ВИМС



Химический анализ аустинита и расчет его на формулу

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Атомн. колич.	Группировка атомов	Колич. катионов	Валентный катион
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	—	—	—	—	—
CaO	17,11	305	305	305	0,86	1,72
MgO	2,54	63	63	50 } 355—1	0,14	0,28
				13	0,04	0,08
ZnO	24,26	298	298	298	0,83	1,66
CuO	1,55	19	19	19 } 356—1	0,05	0,10
CoO	1,01	13	13	13	0,04	0,08
NiO	0,98	13	13	13	0,04	0,08
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,64	194	388	{ 355 355—1	1,00	5,00
				33		9,00
H <sub>2</sub> O <sup>±</sup>	5,80	322	644	{ 355 355—1		
				289 289—0,81		
Сумма	98,29	—	—	—	—	—

Формула арсената:



Избыток: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~3,5% и H<sub>2</sub>O ~2,5%.

Количество кислорода и гидроксида: O<sup>2-</sup> = x; OH<sup>1-</sup> = 5-x; 2x + (5-x) = 9,00; x = 4; OH = 5-4=1.

аналитиком Т. И. Столяровой. Результаты анализа, приведенные в табл. 1, рассчитали на формулу  $(\text{Ca}_{0,86}\text{Mg}_{0,14})(\text{Zn}_{0,83}\text{Cu}_{0,05}\text{Co}_{0,04}\text{Ni}_{0,04}\text{Mg}_{0,04})\text{AsO}_4(\text{OH})$ . Они оказались чрезвычайно интересными, поскольку показали, что в месторождении действительно был обнаружен аустинит, в составе которого кроме обычных катионов — кальция и цинка, в заметном количестве содержатся медь, кобальт и никель. Проанализированный образец отвечает не только члену изоморфной серии аустинит — конихальцит, близкому к аустиниту, но и представителю возможного изоморфного ряда  $\text{CaZnAsO}_4(\text{OH})$  —  $\text{Ca}(\text{Co},\text{Ni})\text{AsO}_4(\text{OH})$  —  $\text{CaCuAsO}_4(\text{OH})$ , в которых минералы  $\text{CaCoAsO}_4(\text{OH})$  и  $\text{CaNiAsO}_4(\text{OH})$  пока в природе не найдены.

Нужно заметить, что в результатах химического анализа после его расчета на формулу арсената оказались избыток As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (около 3,5%) и большой излишек H<sub>2</sub>O (около 2,5%), которые можно связать: 1) частично с примесями в образце гидроокислов железа (от присутствия их полностью не удалось избавиться); 2) с наличием отдельно не определенной гигроскопической воды в пробе; 3) с вполне вероятными небольшими аналитическими погрешностями, так как анализ выполнен из навески 4—8 мг (для отдельных групп элементов); 4) с возможным сорбционным положением части мышьяка в коллоидном агрегате аустинита.

#### Генетическая характеристика описанных арсенатов

Прежде всего следует еще раз отметить, что генезис арсенатов, описанных в этой работе, в литературных источниках освещен очень слабо, а наши наблюдения по причине редкости минералов и ограниченности образцов также не отличаются необходимой полнотой. Тем не менее мы

решили по возможности обобщить и систематизировать, так как даже в не вполне завершенном виде они, несомненно, должны иметь определенное значение, составляя основу для дальнейших исследований.

Источником мышьяка в изучаемой зоне гипергенеза послужили процессы окисления первичных арсенидов (пималтин, саффорит, никелин и др.), сульфидов и сульфоарсенидов (халькопирит, сфалерит, блеклые руды), а также разложение вмещающих их карбонатных минералов (кальцит, анкерит) и карбонатизированных пород. Минеральный состав и степень карбонатизации первичных руд прежде всего влияли на течение и характер процессов их гипергенного изменения. В частности, высокое содержание в рудах теннантита, который при окислении является источником свободных кислот, в том числе и серной, способствовало образованию ощутимо кислой среды на начальном этапе гипергенного минералообразования. В то же время преимущественно сфалерит-халькопиритовый состав рудных агрегатов создавал умереннокислую или даже нейтральную обстановку.

В связи с тем, что арсениды разлагаются раньше и быстрее, чем медь- и цинк-содержащие сульфоарсенидные минералы, образование арсенатов этих элементов в основном протекало на поздних, завершающих этапах формирования зоны окисления месторождения. Поэтому главные рудогенные элементы (Co и Ni) лишь в виде незначительных примесей могли войти в их состав, заметно накапливаясь только в наиболее ранних по времени образования арсенатах, отлагающихся близ арсенидной минерализации.

Образующиеся в ходе окисления руд растворы испытывали перемещение. Истечение растворов, очевидно, происходило медленно и во многих случаях имело характер капиллярного просачивания, в связи с чем на месторождении широко распространенными оказались натечно-почковидные агрегаты арсенатов с ярко выраженным зональным строением. Зональность могла быть дополнительно связана как со стадийностью изменения первичных минералов, так и с различиями в растворимости солей отдельных металлов, обусловившими закрепление этих элементов в разновременных зонах арсенатных агрегатов, а также с явлениями более поздней перекристаллизации и перераспределения слагающих их веществ.

В зависимости от конкретных условий разложения рудного материала в зоне окисления месторождения создавалась среда, различающаяся по физико-химическим параметрам (концентрации растворов, их щелочности и окислительно-восстановительной способности), и свойственная ей ассоциация минеральных видов, в частности арсенатов. Эту совокупность условий и отвечающих им минералов, очевидно, и следует рассматривать как стадию в процессе гипергенной минерализации. В то же время нужно учитывать, что стадия не обязательно соответствует этапу во временной последовательности минералообразования. Различные стадии из-за неоднократного изменения условий окисления, повторяемости типов окисляющихся руд и возможности одновременного изменения их могут быть одновременными, могут иметь обратную последовательность и могут повторяться в общем ходе развития гипергенной зоны.

При высокой карбонатности рудных тел данного месторождения главным в эволюции гипергенной среды было повышение ее щелочности. Поэтому за основу выделения стадий в процессе образования арсенатов наиболее удобным оказалось принять их кислотно-щелочную характеристику.

Для описанных арсенатов меди и цинка в литературе (Guillemin, 1956) имеются следующие экспериментальные сведения относительно характера среды при их образовании: оливинит (очевидно, и адамин) — рН среды  $\sim 3$ ; тиролит — среда умеренно кислая, рН  $\sim 4-6$ ; конихальцит — отчетливо щелочные условия синтеза (величина рН  $\sim 8$  и выше). Последние данные, видимо, могут быть отнесены и к аустиниту.

## Заключение

При изучении описанных минералов и взаимоотношений между ними на месторождении были получены генетические данные, кратко изложенные в описании арсенатов. Среди них особенно важны следующие наблюдения:

1. Арсенаты изоморфной серии оливинит — адамин распространены близ участков с окисляющимися первичными минералами и содержат в виде примесей почти все рудогенные элементы. Образование их могло протекать в условиях мало дифференцированной и слабо нейтрализованной среды.

2. Отложение более распространенного в зоне окисления тиролита было связано с перемещенными гипергенными водами, испытавшими нейтрализацию и значительные изменения состава в сторону уменьшения роли в них рудогенных и увеличения содержания петрогенных компонентов (присутствие в тиролите кальция, щелочей, хлора). Отношение к оливиниту осталось неясным.

3. Конихальцит распространен в основном во вмещающих породах и во многих случаях наблюдался в виде отложений на тиролите. Тесно ассоциирует с более поздними хризоколлой и арагонитом. Отсюда можно полагать, что стадия конихальцита имела нейтрально-щелочной характер и была или одновременной с тиролитовой, но разделенной с ней пространством, или следовала за ней.

4. Остались не вполне определенными условия образования обнаруженного на месторождении аустинита; но думается, что этот арсенат относится к начальному этапу окисления высококарбонатных руд, обогащенных сфалеритом (источник цинка), когда среда оказалась для него благоприятной — нейтрализованной и содержащей разнообразные рудные компоненты, попавшие и в его состав.

Таким образом, для данной зоны окисления на позднем этапе формирования, когда происходило отложение описанных арсенатов меди и цинка, оказалось возможным выделить три стадии минералообразования.

Стадия повышенной кислотности среды характеризуется как начальная при окислении руд, содержащих теннантит (источник кислот). Протекает процесс лимонитизации с закреплением на месте железа. На лимоните отлагаются адамин-оливинитовые почковидные агрегаты. Гипергенные растворы мало дифференцированы. Окислительный потенциал их достаточно высок. Величина рН среды ~ 3.

Стадия умеренной кислотности среды более поздняя, связана с минералообразованием из перемещенных разбавленных вод зоны окисления. Отлагается тиролит, фиксирующий в своем составе кальций и другие компоненты вмещающих оруденение минералов и пород. Величина рН среды достигает 4—6.

Стадия отчетливо щелочная. С одной стороны, проявляется в удалении от первичного оруденения как более поздняя, чем предыдущая; минералы образуются главным образом в трещинах вмещающих пород — отлагаются конихальцит, позднее хризоколла и арагонит. С другой стороны, отвечает образованию аустинита близ сфалеритсодержащих рудных агрегатов при их повышенной карбонатности и быстрой нейтрализации среды. Когда в руде одновременно присутствуют теннантит и сфалерит, можно ожидать вначале адамин, а затем аустинит с промежуточным отложением тиролита. Величина рН стадии ~ 8 и выше.

Выделенные стадии арсенатообразования (оливинитовая, тиролитовая и конихальцитовая) могут как следовать одна за другой, так и протекать почти параллельно в связи с перемещением гипергенных вод и разнотипностью одновременно окисляющихся руд месторождения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Дона Дж. Д., Дона Э. С., Фрондель К. Система минералогии, т. II, п/т. 2. ИЛ, 1954.
- Дунин-Барковская Э. А. Конихальцит из хребта Каржантау в Южном Казахстане.— Записки Узб. отд. Всес. мин. об-ва, 1959, вып. 13.
- Дунин-Барковская Э. А. О новых членах изоморфного ряда оливинит-адамин.— Записки Всес. мин. об-ва, 1960, вып. 4.
- Дунин-Барковская Э. А. Конихальцит и сташицит из Лачин-Ханы. Записки Всес. мин. об-ва, 1962, вып. 2.
- Мухеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Чугров Ф. В. Конихальцит из месторождений Кызыл-Эспе в Казахстане.— Записки мин. об-ва, 1951, вып. 2.
- Berry L. G. Observations on conicalcrite, cornwallite, euchroite and olivenite.— Amer. Min., 1951, 36, N 1—2.
- Brendler W. On the identity of austinit and brickerite.— Amer. Min., 1938, 23, N 5.
- Guillemin C. Étude minéralogique métallogénique du gîte plumbocuprifère du Cap Garonne.— Bull. Soc. Min., 1952, 75, N 1—3.
- Guillemin C. Contribution a la minéralogie des arséniates, phosphates et vanadates de cuivre.— Bull. Soc. Min., 1956, 79, N 1—3.
- Минчева-Стафанова И. Нови минерали за България: тиролит, коривалит, конихалцит, евхроит и купроадамит. — Изв. на Геол. Инст. «Сташимир Димитров», София, 1962, кн. 10.
- Минчева-Стафанова И. Рентгеноструктурен метод за определяне химичния състав на междинните членове от редицата оливинит — адамит.— Изв. на Геол. Инст. «Сташимир Димитров», София, 1965, кн. 14.
- Staples L. W. Austinite, a new arsenate mineral, from Gold Hill, Utah.— Amer. Min., 1935, 20, № 2.