

Л. К. ЯХОНТОВА

БУРЫЕ И ЖЕЛТЫЕ ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ ШМАЛЬТИНА  
И САФФЛОРИТА

Среди гипергенных продуктов, связанных с окислением шмальтина и сафлорита, особый интерес вызывают отмечавшиеся некоторыми исследователями бурые и желтые вещества массивного или охристого сложения.

Подобные образования раньше всего были обнаружены в месторождениях Германии (Шнееберг и др.), но сведения о них чрезвычайно скудны. У Раммельсберга (Rammelsberg, 1860) они описаны в виде группы «бурого и желтого землистого кобальта» и на основании качественных испытаний рассматриваются как сложные водные смеси мышьяковых солей железа с окислами кобальта и кальция.

Позднее в Кобальт-Онтарио (Канада) Грэм (Graham, 1913), а затем Уокэр и Парсонс (Walker, Parsons, 1924) также описали коричневые вещества массивной текстуры, образующиеся вместе с эритрином при окислении высокожелезистого хлоантита и скуттерудита. При исследовании была установлена принадлежность этих гипергенных продуктов к водным арсенатам железа, кобальта и никеля. Авторы высказали мысль о возможности включения их в группу железо-кальциевого арсената — арсениосидерита в виде никеле-кобальтовой разности одного из ее членов — юконита.

За последние годы желтые и бурые продукты окисления арсенидов кобальта и никеля — шмальтина и сафлорита — были обнаружены на Ховахсинском месторождении в Тувинской автономной области. Е. И. Нефедов, изучавший эти вещества, рассматривал их как аналоги «желтого и бурого землистого кобальта» Раммельсберга и предложил для массивных темно-бурых и темно-коричневых разностей название ховахсит, а длярыхлых продуктов желтой окраски — «тувит» (Шишкин и Михайлова, 1956).

В результате исследований М. Г. Маркиной, Н. Н. Шишкина и Л. К. Яхонтовой было выделено две разновидности ховахсита: 1) темно-бурая, характеризующая процесс окисления сафлорита и 2) светло-коричневая, связанная с изменением преимущественно шмальтина. Наиболее детально была изучена первая из них, представляющая собой переменный по составу водный арсенат Fe, Ca и Co, образующийся на раннем этапе одновременного окисления сафлорита и вмещающих его карбонатов (Яхонтова, 1958).

Желтые продукты окисления, названные Е. И. Нефедовым тувитом, при их дальнейшем исследовании оказались довольно разнообразными. Среди них наиболее распространен и индивидуализирован недавно описанный смольяниновит — водный арсенат железа, кобальта, никеля, магния и кальция (Яхонтова, 1956).

Таким образом, возникновение в ходе окисления арсенидов кобальта и никеля желтых и бурых веществ, называемых то «желтым и бурым земляным кобальтом» (Раммельсберг), то кобальто-никелевым юконитом (Грэм, Уокэр, Парсонс), то «тувитом» и «ховахситом» (Нефедов, Шипкин и др.), является характерным процессом, происходящим в зоне окисления арсенидных никеле-кобальтовых месторождений.

Образование подобных продуктов наблюдалось и в условиях лабораторного воспроизведения процессов окисления шмальтина и сафлорита, хотя из-за недостатка материала и вследствие тесных сростаний с эритрином исследовать их детально не удалось. Экспериментально же была доказана возможность накопления относительно высоких концентраций железа во вторичных продуктах при окислении даже маложелезистого шмальтина, т. е. возможность образования в этом процессе арсенатов, обогащенных железом (Яхонтова и Раудонис, 1956).

Однако неполнота исследований, в большинстве случаев неспециальный, попутный характер их, недостаточность генетической характеристики и отсутствие необходимых сопоставлений — все это создает большие трудности в определении природы желтых и бурых веществ и того места, которое они занимают в развитии зоны окисления арсенидных месторождений кобальта и никеля.

Ниже приведены результаты изучения этих веществ, собранных на Ховахсинском месторождении с хорошо развитой и достаточно вскрытой зоной окисления шмальтиновых и сафлоритовых руд.

#### БУРЫЕ ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ САФФЛОРИТА И ШМАЛЬТИНА.

##### ХОВАХСИТ

Как уже отмечалось, бурые продукты окисления сафлорита изучались только на Ховахсинском месторождении и подробно описаны в специальной статье (Яхонтова, 1958). Здесь следует остановиться лишь на некоторых особенностях состава и условиях образования этих веществ.

В некоторых рудных жилах месторождения сафлорит преобладает над другими арсенидами и местами образует почти мономинеральные скопления в карбонатном жильном материале. В случае высокой интенсивности окислительного процесса (обусловленной трещиноватостью, усиленной циркуляцией воды и проч.) на ранней стадии окисления карбонатно-сафлоритовый агрегат начинает «цвести» светло-розовыми смесями из эритрина, арсеполита и некоторых кальциевых арсенатов, например, пикрофармаколита. При этом явления растворения и выноса элементов резко преобладают над их накоплением.

В условиях медленного развития процесса окисления, происходящего в слаботрещиноватых, сравнительно «закрытых» участках зоны выветривания, в начальной стадии изменения сафлорита образуются массивные скопления черно-бурого или темно-коричневого вещества, внешне иногда напоминающие столярный клей и отличающиеся хрупкостью и полупрозрачностью в краях мелких кусочков.

В зависимости от общих условий окисления эти вещества могут быть или в виде настоящих псевдоморфоз по сафлориту (развитие процесса окисления внутри арсенидного агрегата), или в виде продуктов, образующихся на контакте сафлорита и вмещающих его карбонатов (локализация окислительного процесса с периферии арсенидного агрегата). Условно они были названы соответственно «псевдоморфными» и «контактными» веществами.

Параллельно образованию этих веществ происходит интенсивное отложение на месте вмещающих руденение карбонатов (кальцита и анкерита) арсенат-беловита — арсената кальция и магния, выполняющего полости выщелачивания в жильном материале. В то же время в подчиненном количестве появляется эритрин, роль которого заметно возрастает с развитием гипергенного процесса.

На поздних стадиях формирования зоны окисления бурые вещества постепенно исчезают, замещаясь главными продуктами их дальнейшего преобразования — желтыми охрами, описанными ниже, с которыми в подчиненном количестве находится эритрин и реже гетерогенит.

Рентгеновское изучение бурых продуктов окисления сафлорита показало, что большинство их рентгеноаморфны и лишь некоторые образцы характеризуются порошкограммами с тремя широкими и очень слабыми линиями: 12; 3,3 и 2,7 (Яхонтова, 1958).

Внешне совершенно однородные, при микроскопическом исследовании «псевдоморфные» и «контактные» вещества оказались состоящими из остаточного сафлорита (иногда до 30%), из основной красновато-бурой слабопросвечивающей массы со средним показателем преломления 1,725—1,730 и из постоянно замещающего ее тонковолокнистого желтого материала с  $N = 1,650—1,660$ , количество которого иногда достигает 25—30% и заметно увеличивается с развитием процесса окисления. Эти данные показывают, что бурые продукты ранней стадии окисления сафлорита представляют собой переменные по составу и меняющиеся во времени гипергенные образования.

Результаты проведенных химических исследований (Яхонтова, 1958) подтвердили сложный изменчивый характер «псевдоморфных» и «контактных» веществ, оказавшихся водными арсенатными соединениями с переменным содержанием Fe, Ca, Mg и Co.

В табл. 1 показано изменение состава «псевдоморфных» продуктов с развитием зоны окисления (анализ 1) и средний состав «контактного» материала (анализ 2). В соответствии с этими данными, колебания состава описываемых веществ происходят в пределах очень общей формулы  $0,7—1,0 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2—1,5(\text{CaMgCo})\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3—6\text{H}_2\text{O}$ , к которой, по данным М. Г. Маркиной, также близок состав исследованного ею образца (анализ 3).

Химические анализы показывают, что с развитием зоны окисления в «псевдоморфных» веществах происходит постепенное уменьшение количества  $\text{As}_2\text{O}_5$ , CoO и CaO и увеличение содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  за счет постепенного обособления эритрина и арсенатов кальция (арсенат-беловита, владимирита и др.). «Контактный» материал отличается от «псевдоморфного» меньшей концентрацией в нем  $\text{As}_2\text{O}_5$ , CaO и CoO, более высоким количеством воды и постоянно повышенной железистостью. Снижение в данном случае содержания кальция и кобальта можно объяснить широко развитыми в контактных участках арсенида процессами образования эритрина и арсенат-беловита.

Бурые вещества, внешне похожие на описанные выше, возникают и на ранней стадии окисления шмальтина, но окраска их более светлая, чем у продуктов окисления сафлорита, и колеблется от янтарно-коричневой до красновато-бурой, а внешний вид в большей степени напоминает сухой столярный клей или канифоль. Твердость этих веществ около 2. Характерны также хрупкость, раковистый излом, просвечивание обломков в краях и полная растворимость в соляной кислоте.

Исследование ряда образцов под микроскопом показало, что они имеют вид бурых пластинок с ровными краями в скрещенных николях

Таблица 1

## Химические анализы бурых продуктов окисления сафлорита и пималитина

Окислы	Сафлорит			Шмальтин					
	Ховахсинское месторождение			Кобальт-Онтарио		Ховахсинское месторождение			
	Данные Л. К. Яхонтовой (1958)		Данные М. Г. Маркиной (Шипкина и Михайлова, 1956)	«Юкоцит» Грэма (Graham, 1913)	Янтарно-коричневое вещество Уокера и Парсона (Walker и Parsons, 1924)	Данные Н. И. Шипкина и Е. И. Нефедова (Шипкина и Михайлова, 1956)			Новые анализы
	Псевдоморфозы по арсениду («псевдоморфные вещества»)	Бурое вещество, образовавшееся на контакте арсенида и карбоната («контактные вещества»)	«Ховахсит по сафлориту»			«Ховахсит по шмальтину»			Клевидное вещество (среднее из двух анализов)
1*	2	3	4	5	6	7	8	9	
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	43,94—37,96	37,84	44,78	41,09	38,79	41,17	41,80	39,43	38,37
H <sub>2</sub> O	11,28—17,16	18,61	18,65	Не опр.	24,05	Не опр.	23,35	Не опр.	23,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,25—27,62	23,89	15,43	24,44	11,67	7,17	11,36	10,32	12,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,04—1,12	0,96	Не опр.	Нет	0,31	Не опр.	0,06	Не опр.	1,75
CoO	6,67—5,01	3,06	10,87	4,57	16,86	12,19	9,66	8,05	4,12
NiO	0,44—0,91	Следы	0,66	8,87	5,73	10,11	5,69	7,05	9,41
CaO	15,69—7,24	9,25	7,10	Не опр.	1,46	2,97	5,20	5,04	0,58
MgO	0,34—1,75	3,65	0,70	Нет	1,05	1,61	1,18	3,03	5,52
Нераств. ост.	Нет	Нет	1,00	Нет	0,88	?	?	?	2,82
Сумма	98,65—98,77	97,27	99,19	78,79	100,80	75,22	98,30	72,92	98,41
Формулы	0,7—1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2— —1,5(Ca, Co, Mg)O· ·As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·3,2—6H <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1,8· (Ca, Mg, Co)O·As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ·6H <sub>2</sub> O	0,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1,5· (Co, Ca, Mg)· ·O·As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ·5H <sub>2</sub> O	—	0,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2(Co, Ni)O· ·As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·8H <sub>2</sub> O	0,3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2· (Co, Ni, Ca)· ·O·As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ·nH <sub>2</sub> O	0,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2· (Co, Ni, Ca)· ·O·As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ·9H <sub>2</sub> O	0,3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2· (Co, Ni, Ca)· ·O·As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ·nH <sub>2</sub> O	0,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2· (Ni, Mg, Co)· ·O·As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ·8H <sub>2</sub> O
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : RO : As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : H <sub>2</sub> O	0,7 : 2 : 1 : 3,2 : 1 : 1,5 : 1 : 6	1 : 1,8 : 1 : 6	0,5 : 1,5 : 1 : 5	—	0,5 : 2 : 1 : 8	0,3 : 2 : 1 : n	0,5 : 2 : 1 : 9	0,3 : 2 : 1 : n	0,5 : 2 : 1 : 8

\* Данные относятся к наиболее ранним и наиболее поздним продуктам. 1—9 — номера анализов.

пластинки обладают едва намечающейся волокнистостью. Местами в пластинках наблюдаются участки, очень похожие на смольяниновит благодаря лучшей раскристаллизации и более светлой окраске. Двупреломление образцов очень низкое, иногда они почти изотропны. Средний показатель преломления их меняется от 1,640 до 1,670.

Зерна и кристаллы шмальтина на месторождении характеризуются зональным строением, выражающимся в чередовании участков собственно шмальтинового (кобальтового) и хлоантитового (никелевого) состава. Снаружи в большинстве случаев они имеют скуттерудитовую оторочку. Толщина отдельных зон непостоянна и колеблется от сотых долей миллиметра до целых миллиметров.

Образование бурых веществ по шмальтину обычно происходит путем замещения в нем отдельных зон. При этом наиболее подвержены изменениям зоны хлоантитового состава, что подтверждается одновременным появлением никелевого эритрина и даже аннабергита. Условиями устойчивости их следует считать более или менее изолированное положение кристаллов арсенида в карбонатном жильном материале и наличие стойкой скуттерудитовой «рубашки» на их поверхности. На месторождении наблюдались случаи полной сохранности кристаллов шмальтина, которые внутри уже подверглись значительным изменениям.

Как показали исследования, со временем описываемые гипергенные продукты становятся неустойчивыми и замещаются смесями из эритрина и разнообразных желтых веществ. Среди последних значительное место занимает смольяниновит, более свойственный медленному развитию этого процесса, происходящего главным образом во внутренних частях кристаллов арсенида, т. е. образующийся за счет «псевдоморфного» материала.

В соответствии с результатами химических анализов (см. табл. 1, анализы 6, 7 и 8), известных в литературе (Шишкин и Михайлова, 1956), бурые вещества по шмальтину Ховахсинского месторождения принадлежат к водным арсенатам Fe, Ni, Co и Ca. Как и в случае с саффоритом, они характеризуются переменным содержанием перечисленных элементов, свидетельствующем о непостоянном, меняющемся во времени и в зависимости от исходного материала составе. Значительное содержание в них никеля находится в связи с высокой концентрацией в шмальтине хлоантитового компонента.

Дополнительно было проанализировано два новых образца светло-коричневого клеевидного вещества, образующего пластинчатые агрегаты внутри крупных кристаллов шмальтина, не окисленных снаружи. В табл. 1 средние результаты этих исследований приведены в виде анализа 9. Они интересны в том отношении, что отвечают составу преимущественно никелевого бурого вещества и подтверждают указанную выше неустойчивость хлоантитовых зон в окисляющихся кристаллах шмальтина.

Все имеющиеся анализы бурых продуктов окисления шмальтина отвечают общей формуле  $0,3-0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8-9\text{H}_2\text{O}$ , в которой по сравнению с подобными образованиями по саффориту наблюдается пониженная роль железа и более высокое содержание воды и двухвалентных элементов, особенно Co и Ni.

\* \* \*

Сопоставление бурых продуктов окисления саффорита и шмальтина показывает, что в данном случае речь идет о веществах, характеризующих ранний этап окисления арсенидов, т. е. очень близких друг к другу генетически. Их различия в ряде физических свойств и в химическом составе

определяются, главным образом, особенностями состава и морфологии агрегатов саффорита и шмальтина. Эти различия полностью исчезают при окислении руд переменного шмальтино-саффоритового состава, когда образуется промежуточный бурый материал, напоминающий детально исследованные образцы саффоритового и шмальтинового происхождения. На месторождении подобные промежуточные вещества распространены очень широко.

Несомненная близость существует между бурыми продуктами окисления шмальтина и саффорита Ховахсинского месторождения и веществами, известными в рудных жилах Шнееберга и Кобальт-Онтарио. Для всех этих веществ характерны: бурая окраска, гелевидный облик, хрупкость, раковистый излом, низкая степень раскristализации и арсенатный состав при повышенном содержании в них железа и рудных элементов — кобальта и никеля. Возникает необходимость рассматривать их в виде одной минеральной группы.

Известно, что Грэм (Graham, 1913), Уокэр и Парсонс (Walker, Parsons, 1924) считали возможным отнесение бурых продуктов окисления шмальтина к кобальт-никелевым разновидностям юконита — минерала из группы арсениосидерита.

Арсениосидерит — водный арсенат состава  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \times 4\text{H}_2\text{O}$ , впервые отмеченный и изученный на месторождении Романеш во Франции (Difrenou, 1842; Lacroix, 1886). Позднее он отмечался в ряде арсениопиритовых месторождений Германии (Meixner, 1939) и Англии (Kingsbury, Hartley, 1957). По физическим признакам это светло-коричневое волокнистое вещество с продольной спайностью, высоким двупреломлением и показателями преломления более 1,800. Минерал характеризуется специфической дебаеграммой (табл. 2).

Таблица 2

## Дебаеграммы арсениосидерита

Данные по справочнику (Михеев, 1957)		Охристая разность месторождения Хо- вахсы (обр. 1200)		Данные по справочнику (Михеев, 1957)		Охристая разность месторождения Ховахсы (обр. 1200)	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
8,95	10	—	—	2,418	2	2,13	2
7,11	2	—	—	2,045	2	—	—
5,64	7	5,62	8	1,981	1	—	—
4,558	2	—	—	1,835	5	—	—
3,732	1	—	—	1,761	7	1,772	3ш.
3,555	4	3,55	5	1,693	8	—	—
3,261	7	3,27	10	1,636	7	1,632	7ш.
2,953	8	—	—	1,486	10	1,494	3ш.
2,770	10	2,79	8	1,418	5	—	—
2,694	8	—	—	1,350	6	—	—
2,608	5	2,57	2	1,192	6	—	—
2,502	9	—	—	1,169	4	—	—
2,406	1	—	—	1,139	7	—	—
2,330	2	2,25	3ш.	1,108	10	—	—
2,202	7	—	—				

Аналитик Г. А. Сидоренко (ВИМС)

В 1913 г. Тиррелем и Грэмом (Tyrrell, Graham, 1913) был описан юконит — продукт окисления арсениопирита из кварцево-сульфидных жил

одного из месторождений Канады. Для юконита были указаны: смолистый блеск, коричневый цвет, хрупкость и легкость растворения в HCl. Формула минерала  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  позволила автору рассматривать его в виде высокожелезистой и сильно гидратированной разности арсениосидерита.

Благодаря появлению юконита, пределы колебаний состава арсениосидерита сильно расширились: по  $\text{As}_2\text{O}_5$  — от 35 до 43%, по  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — от 30 до 40%, по CaO — от 10 до 15% и по  $\text{H}_2\text{O}$  — от 9 до 20%. Появилась возможность включения в группу арсениосидерита и других кальциево-железистых арсенатов, в том числе и содержащих Co и Ni, что и попытались сделать исследователи продуктов окисления шмальтина из Кобальт-Онтарио.

Сопоставление юконита и арсениосидерита показывает, что прямых оснований, позволяющих рассматривать их в пределах одного минерального вида, пока нет. Тем более трудно говорить о близости железистых арсенатов Co и Ni к недостаточно изученному юкониту.

Будучи ранними продуктами окисления шмальтина и саффорита и, следовательно, имея не только своеобразный состав, но и необычный генезис, бурые вещества несомненно должны быть объединены в одну самостоятельную группу, название которой следует определить, исходя из приоритета их исследований.

Эти вещества наиболее детально изучены на Ховахсинском месторождении, где установлены разности их, отвечающие окислению шмальтина и саффорита в отдельности и смесей указанных арсенидов друг с другом. Исследование ховахсинских образцов показало:

1) образование бурых веществ происходит на раннем этапе окисления арсенидов, представленных относительно мономинеральными скоплениями и сложными смесями;

2) для них характерны: массивное сложение, клеевидный облик, низкая степень раскристаллизации вплоть до аморфного состояния, нередко псевдоморфные формы нахождения и бурая окраска, меняющаяся от почти черной, при преобладании саффорита, до светло-коричневой, когда главным окисляющимся арсенидом служит шмальтин;

3) общим для бурых веществ является высокая концентрация в них  $\text{As}_2\text{O}_5$  (38—43%), повышенное колеблющееся количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (7—27%), непостоянство содержания  $\text{H}_2\text{O}$ , NiO (максимальное у продуктов окисления шмальтина) и CoO (особенно высокое в бурых веществах по саффориту), присутствие переменных количеств кальция и магния;

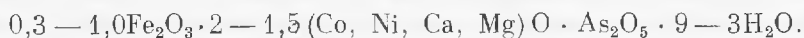
4) характерно колебание состава даже в пределах веществ, связанных с окислением одного арсенида, и значительное изменение в содержании компонентов с развитием зоны окисления (увеличение количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.).

Среди бурых веществ не представляется возможным выделить самостоятельные минеральные виды. Более или менее четкие отличительные признаки проявляются у продуктов окисления мономинеральных скоплений арсенидов. В случае смесей первичных минералов возникают довольно разнообразные вещества, на состав которых влияет и вмещающий арсениды карбонатный материал. Не случайно Раммельсберг включил бурые продукты окисления кобальто-никелевых арсенидов в одну группу «бурого землистого кобальта».

Название «бурый землистый кобальт», распространенное в прошлом на совершенно неизученные продукты окисления арсенидов Co и Ni, явно неудачно, так как не соответствует ни составу, ни свойствам этих веществ. Более рациональным кажется закрепление за ними названия «ховахсит», уже давно используемого в практической работе на

Ховахсинском месторождении. Оно не только проще и, следовательно, удобнее, но также отвечает и приоритету их детального исследования.

Поставленный в печати (Бонштедт-Куплетская, 1959) вопрос о том, является ли «ховахсит» минералом, очевидно, отпадает. Речь идет о сложной минеральной группе арсенатов с переменным составом и, следовательно, меняющимися свойствами. Если учесть все имеющиеся химические анализы ховахсита (шесть анализов, приводимых в работе Л. К. Яхонтовой, 1958; пять анализов из работы Н. Н. Шишкина и В. А. Михайловой, 1956; один анализ Уокэра и Парсонса<sup>1</sup>, 1924 и два новых анализа, использованных в данной статье, т. е. всего 14 анализов), то состав этих гипергенных продуктов, отражающих начальный процесс окисления руд шмальтино-сафлоритового состава, выразится следующей общей формулой, показывающей широкие колебания в содержании отдельных элементов:



При этом для образований шмальтинового происхождения по тем данным, которые сейчас получены, наиболее реальной будет формула:



а для бурых продуктов по сафлориту —



#### ЖЕЛТЫЕ ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ. ХОВАХСИТ И СМОЛЯНИНОВИТ

Как уже отмечалось, Раммельсберг на Шнеебергских месторождениях описал не только бурые, но и желтые продукты окисления кобальто-никелевых арсенидов, назвав их «желтым землистым кобальтом». По данным химических качественных испытаний, бурые и желтые вещества оказались близкими друг к другу по составу. Условия их генезиса остались неясными.

На Ховахсинском месторождении подобные образования распространены очень широко. Внешне, особенно по окраске и землисто-охристой форме агрегатов, они чрезвычайно похожи друг на друга, поэтому точная диагностика их связана с большими трудностями. Не случайно на раннем этапе изучения зоны окисления месторождения сложилось представление о распространенности в ней одной группы желтых веществ, названной по предложению Е. И. Нефедова группой «тувита» (Шишкин и Михайлова, 1956).

По результатам одного химического анализа типичного, как казалось, образца (табл. 3, анализ 1) и измерений оптических констант, собственно «тувит» рассматривался как переменный по содержанию Co, Ni и Ca мало-водный арсенат алюминия с низким двупреломлением и колеблющимся средним показателем преломления (1,630—1,670). По мнению Е. И. Нефедова, образование его происходит за счет выветривания ховахсита и эритрина. При дальнейшем изучении месторождения вещество, по составу подобное «тувиту», не было обнаружено. Похожий на «тувит» материал, проанализированный А. Е. Алещуниной (см. табл. 3, анализ 2), оказался не глиноземистым, а железистым арсенатом.

<sup>1</sup> Анализ Грэма, приведенный в табл. 1, как неполный, не учтен.



Таблица 3

Химические анализы желтых продуктов окисления шмальтина и саффорита  
Ховахсинского месторождения

Оксиды	Литературные данные			Новые анализы *		
	«Тувит» по Е. И. Нефедову	«Тувит» по А. Е. Але- шуниной	Смоляниновит по Л. К. Яхон- товой (Яхонтова, 1956)	Кобальто- кальциевый феррисим- плезит (обр. 1122)	Арсениосидеритовые охры	
	(Шипшин и Михайлова) 1956				обр. 1200	обр. 1507
	1	2	3	4	5	6
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	35,03	31,90	41,88	37,46	20,67	26,53
H <sub>2</sub> O	9,70	Не опр.	21,79	20,03	21,54	7,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,16	9,65	11,80	23,18	34,35	22,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,14	1,28	1,50	1,48	4,12	9,59
CoO	4,47	9,91	8,01	3,12	Следы	0,08
NiO	7,17	8,89	7,18	Нет	»	0,75
CaO	7,93	4,86	3,69	5,41	18,60	16,50
MgO	1,08	1,21	3,10	1,64	1,21	2,89
SiO <sub>2</sub>	—	—	Нет	Нет	Нет	12,00
Нераств. ост.	20,20	—	0,75	5,54	»	Нет
Сумма	98,88	67,70	99,70	97,86	100,49	98,40
Формула	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2· (Ni, Ca, Co)· ·O·As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ·4H <sub>2</sub> O	—	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4(Co, Ni, Mg, Ca)O· ·2As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·11H <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·(Ca, Co, Mg)O· ·As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·7H <sub>2</sub> O	3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · ·4CaO· ·As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 12H <sub>2</sub> O	—
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :RO: As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :H <sub>2</sub> O	1:2:1:4	—	0,5:2:1:5,5	1:1:1:7	3:4:1:12	—

\* Выполнены в химической лаборатории кафедры минералогии МГУ аналитиками А. Н. Букиной и В. В. Бон, 1—6 — номера анализов.

Исследования последнего времени показали:

1. Желтые продукты окисления арсенидов на месторождении чрезвычайно разнообразны, так как генетически связаны не только с изменением рудных и жильных минералов, но и с выветриванием вмещающих пород.

2. Во всех случаях они отвечают промежуточным и, особенно, конечным этапам в формировании зоны окисления.

3. Наиболее характерным материалом для их образования служит ховахсит, изменение которого протекает по-разному, в зависимости от его состава, формы агрегатов и общей геологической обстановки. Намечаются следующие условия преобразования ховахсита, определяющие главные генетические группы этих веществ:

а) изменение относительно изолированных агрегатов «псевдоморфного» ховахсита, образовавшегося по отдельным кристаллам арсенидов и их сросткам. Этот процесс с ограниченной миграцией растворов свойствен окислению главным образом шмальтиновых руд, для которых изолированное положение кристаллов и зерен наиболее характерно;

б) окисление ховахсита, оказавшегося в нарушенных, трещиноватых участках с интенсивной миграцией растворов. В этих условиях широко развиваются не только желтые вещества, но и эритрин, и процесс довольно быстро переходит в конечные стадии;

в) дальнейшее изменение «псевдоморфного» ховахсита, образовавшегося на месте мелких и крупных желвакообразных арсенидных агрегатов солиминерального состава с чередующимися в них зонами шмальтина и пафлорита;

г) наконец, процесс окисления «контактного» ховахсита любого происхождения, когда большое значение в образовании желтых веществ имеют выветривающиеся вмещающие породы.

Указываемые условия образования рассматриваемой группы гипергенных продуктов в большинстве случаев проявляются в комбинированном, наложенном друг на друга виде, увеличивающем число их разновидностей.

Первая генетическая группа желтых веществ. Главным представителем ее является смольяниновит — водный арсенат Fe, Co, Ni, частично Ca и Mg (средний анализ приведен в табл. 3, анализ 3), представляющий собой светло-желтые тонкокристаллические агрегаты, образующиеся на месте кристаллов шмальтина или слагающие в них отдельные зоны. В последнем случае смольяниновит обнаруживается среди ховахсита и наблюдается в шлифах в виде неправильных по форме или прямоугольного очертания образований, отвечающих отдельным зонам арсенида. Очень характерна для него также остаточная форма нахождения — различные по размерам спутанно-волокнистые агрегаты среди интенсивно развивающегося эритрина, наблюдаемые лишь под микроскопом. Иногда поверхность смольяниновитового агрегата содержит точечные или пятнистые выделения гетерогенита. Значительно чаще минерал замещается эритрином.

Результаты детального изучения смольяниновита приведены в специальной статье (Яхонтова, 1956). Здесь следует остановиться лишь на соотношении его с ховахситом, тем более, что состав обоих веществ имеет много общего.

По составу смольяниновит наиболее близок к ховахситу шмальтинового происхождения (см. табл. 1, анализы 6—9), что безусловно объясняется их генетическим родством. Выше уже отмечалось образование этого минерала в псевдоморфном ховахсите. В шлифах постоянно наблюдаются явления постепенных переходов одного вещества в другое. Нет сомнения в том, что ховахсит является промежуточным продуктом между шмальтином и смольяниновитом.

Процесс преобразования ховахсита в смольяниновит, очевидно, представляет собой своеобразный «гипергенный метаморфизм», совершающийся при ограниченном привносе — выносе элементов, так как состав обоих продуктов окисления очень близок друг к другу. В основе его лежит главным образом раскристаллизация гелевидного материала, каким является ховахсит, с перегруппировкой элементов и воды. В результате образуется вещество, мало похожее на исходное, благодаря его кристалличности, постоянству состава и физических признаков.

Описанное изменение ховахсита обычно нарушается в условиях интенсивной циркуляции растворов при увеличении трещиноватости окисляющихся руд и вовлечении в этот процесс новых минералов. В подобных случаях возникают сложные по составу агрегаты, состоящие из остаточных ховахсита и смольяниновита и преобладающего в них эритрина и арсенат-беловита, а также всякого рода промежуточные желтые вещества, свойства которых, особенно тон окраски и показатели преломления, как это обнаруживается при микроскопическом изучении образцов, менее определены. Свойственные ховахситу как шмальтинового, так и сафлоритового происхождения, они образуют вторую группу желтых веществ.

Вторая генетическая группа желтых веществ. Среди разнообразных представителей ее — макроскопически порошковатых, а под микроскопом то спутанно-волоконистых, то чрезвычайно тонкодисперсных, то сферолитоподобных — особый интерес вызывает ярко-желтый охристый продукт, находящийся в ассоциации с эритрином и более распространенный на участках быстрого окисления преимущественно саффоритовых руд.

Это вещество обычно образуется по трещинам в ховахсите, где интенсивно пронизывает основание эритриновых агрегатов или наблюдается на кристаллах эритрина в виде тонкой присыпки. Большая часть его, как это видно под микроскопом, представлена скоплениями призматических кристалликов длиной в десятые доли миллиметра, форма которых аналогична эритрину. От последнего они отличаются цветом (желтый), прямым угасанием и низким двупреломлением. Плеохроизм для них не характерен, средний показатель преломления близок к 1,590.

В соответствующих шлифах наблюдались тесные срастания желтых и розовых (эритриновых) призмочек с постепенными переходами одних в другие по их длине. Обычно розетковидные сростки желтого цвета становятся своеобразными центрами кристаллизации эритрина, продолжающего рост желтых волоконцев в розетках. Разделение обоих продуктов не представляется возможным.

В одном из образцов окисленной саффоритовой руды это вещество оказалось сконцентрированным в почти мономинеральном виде (обр. 1122), хотя кристаллики его были менее совершенны и с поверхности переходили в тонкодисперсные охры. С большим трудом удалось приготовить очень маленькую навеску (0,25 г) максимально однородного материала для проведения химического и рентгеновского исследования.

Химический анализ (см. табл. 3, анализ 4) показал, что описываемый желтый продукт окисления характеризуется высокой концентрацией  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (23,18%) и повышенным содержанием  $\text{CaO}$  (5,41%). Кобальт присутствует в нем в резко сниженном количестве при полном отсутствии никеля. Результатам анализа отвечает формула  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Ca}, \text{Co}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , которая по-прежнему близка к разновидностям группы ховахсита.

Интересно заметить, что если в результатах анализа все железо считать на  $\text{FeO}$ , то формула вещества будет отвечать кобальто-кальциевому симплезиту  $(\text{Fe}_{1,9}^{+2} \text{Ca}_{0,6} \text{Co}_{0,3} \text{Mg}_{0,2})(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7,3\text{H}_2\text{O}$  — члену эритриновой группы.

Проверка показала, что в исследованном арсенате закисное железо отсутствует, поэтому принять для него такую «простую» формулу нельзя. В данном случае, очевидно, имеется окисленный аналог симплезита, представленный, кроме того, кобальто-кальциевой разностью.

Возможность образования подобных веществ в зоне окисления уже обсуждалась в литературе. Кроме керчинита, являющегося «окисным» аналогом вивианита, известно описание и феррисимплезита, т. е. симплезита, содержащего трехвалентное железо. Так, Уокэр и Парсонс (Walker a. Parsons, 1924) высказывали предположение о существовании в составе проанализированного ими светло-коричневого вещества, образующегося по шмальтину (см. табл. 1, анализ 5), эритринового и феррисимплезитового компонентов.

Позднее Хейде (Heide, 1928) наблюдал необычный по окраске (желтовато-бурый) и оптическим свойствам симплезит из зоны окисления по арсенипиритовому оруденению и высказал мысль о возможности образования в данном случае феррианалога этого минерала. Этот же автор окислял свежие образцы симплезита перекисью водорода и щелочами и в результате

получил бурые арсенаты, у которых исчезли плеохроизм и прозрачность и уменьшился показатель преломления. Образовавшиеся продукты оказались сходными с природным аномальным симплезитом.

Таким образом, один из представителей второй группы желтых веществ на месторождении может рассматриваться как феррисимплезит. Большой интерес вызывают генетические особенности этого арсената и, прежде всего, его связь с ховахситом и эритрином. Характер ее позволяет высказать следующую рабочую гипотезу: если исходить из ранних продуктов окисления арсенидов, представленных ховахситом (арсенатами Fe, Co, Ni, Ca и Mg), то в ходе развития гипергенного процесса, когда в открытых трещинках начинают отлагаться эритрин (арсенат Co и Ni) и арсенат-беловит (арсенат Ca и Mg), железо должно обособляться в виде или гидроокисной, или арсенатной формы. Очевидно, одним из таких железистых образований является исследованный феррисимплезит. При постепенном и неровном протекании этого процесса возможны те его отношения с эритрином, которые были описаны выше.

Образец проанализированного феррисимплезита оказался рентгеноаморфным. Этого следовало ожидать, так как кристаллики его, имеющие более или менее правильную призматическую форму, при тщательном исследовании обнаруживают спутанно-волокнистое неоднородное строение и, следовательно, обладают далеко не совершенной структурой.

Третья генетическая группа желтых продуктов окисления арсенидов на месторождении распространена не менее широко и представлена скоплениями, напоминающими по своей форме зональные рудные агрегаты шмальтино-саффоритового состава. На периферии подобные «желваки» обычно имеют черную гетерогенитовую «рубашку», свидетельствующую об образовании их на позднем этапе формирования зоны окисления, когда исходный материал устанавливается с большим трудом. Не вызывает сомнения возникновение этих веществ за счет ховахситовых продуктов.

Описываемый материал очень мягкий, легко растирающийся между пальцами в пудру. Окраска его буровато-желтая, более темная, чем у смольяниновита, и близкая к цвету феррисимплезита. Под микроскопом он представлен желтыми агрегатами, едва мерцающими в скрещенных николях. Средний показатель преломления их близок к 1,715. В виде примеси наблюдаются слабо просвечивающие темно-бурые кусочки с более высокой величиной показателя преломления, очевидно являющиеся гидроокислами железа.

Химический анализ одного типичного образца (см. табл. 3, анализ 5) отвечает формуле водного арсената Fe и Ca —  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \times 12\text{H}_2\text{O}$ , по составу, как это видно, наиболее близкого к разностям группы арсениосидерита, особенно к юкониту, от которого он отличается лишь более высокой концентрацией Fe, Ca и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Близость проанализированного образца к арсениосидериту подтвердилась и характером полученной дебаеграммы (см. табл. 2). Многие линии ее оказались типичными для этого минерала.

Можно предполагать, что в данном случае имеется тонкая минеральная смесь, главным компонентом которой является арсениосидеритовый продукт. Повышенное содержание в ней железа и воды связано с присутствием гидроокислов железа, обнаруженных при микроскопическом изучении образцов, а избыток кальция — с сорбционными свойствами смеси, находящейся в тонкодисперсном состоянии.

Не исключена также возможность присутствия в составе описываемых желтых веществ питтицита — высокогидратированного скородита, содер-

жание в котором железа, мышьяка, воды и различных примесей, как известно, подвержено большим колебаниям. Косвенно об этом свидетельствует характер термограмм ряда образцов, фиксирующих, кроме широкого эндотермического прогиба от 100 до 300°, соответствующего потере воды, небольшой экзопик около 800°, свойственный, как это установлено на типовых музейных образцах, пиллиту. Однако полагаться полностью на вид кривой нагревания нельзя, так как указанный эндоэффект характерен для многих арсенатов месторождения (для пикрофармаколита, высококальциевого эритрина, для представителей группы ховахсита, для смольяниновита и др.) и, следовательно, не является надежным критерием.

Четвертая генетическая группа желтых веществ, распространенных в ховахсинской зоне окисления, также сложна для изучения. Она представлена продуктами, отвечающими исключительно конечным стадиями гипергенного процесса и образующимися не только по рудному, но и по нерудному материалу.

Эти вещества обычно накапливаются в контактах рудных образований с вмещающими скарированными породами и внешне напоминают скопления лимонитового материала, от которого отличаются легкостью и ясным табачным оттенком окраски. От других желтых гипергенных продуктов они отличаются тонкопорошковатым сложением.

При микроскопическом (иммерсионном) исследовании была установлена неоднородность состава образцов: кроме гидроокислов железа, ховахсита, редких зерен кварца и разъеденного полуразрушенного пироксена, в них преобладает материал, очень похожий на описанный выше арсениосидерит. Для него характерны желтые пластинки с неровными краями, с низким двупреломлением и величиной  $N_{sp}$ , близкой к 1,705—1,715. Все минералы в образцах представлены очень небольшими частицами (около 0,001 мм), поэтому получить рентгенограмму для смеси не удалось — пленки при различных условиях съемки не зафиксировали ни одной линии.

Описываемые охры полностью разлагаются в крепких кислотах ( $HCl$  и  $HNO_3$ ). Проведенный химический анализ одного образца (см. табл. 3, анализ 6) показал сложность их состава и отразил в них смешение рудного ( $As_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$  и  $NiO$ ) и нерудного ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ) материала. Значительные концентрации  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  свидетельствуют о присутствии в составе образца алюмосиликатов — минералов вмещающих пород. Обращает на себя внимание высокое содержание в нем  $As_2O_5$  и  $Fe_2O_3$ , а также заметное количество  $NiO$  (0,75%) при почти полном отсутствии кобальта.

Проведенные исследования показали очень сложный, полиминеральный состав желтых продуктов окисления арсенидов, включенных по условиям образования в четвертую генетическую группу. В связи с трудностями более точной диагностики слагающих их минералов и содержанием специфического для них арсениосидерита, концентрирующего некоторые рудные элементы ( $As$  и  $Fe$ ), оказалось возможным и удобным рассматривать эти вещества в виде разности арсениосидеритовых охр. По сравнению с арсениосидеритовыми охрами третьей группы они более сложны по составу, так как образуются по чрезвычайно пестрому и разнообразному первичному материалу — рудному, жильному и вмещающим оруденение породам. Таким образом, в группе желтых продуктов окисления кобальто-никелевых арсенидов Ховахсинского месторождения в настоящее время выявлены следующие представители:

1) тувит — водный арсенат  $Al$ ,  $Ni$ ,  $Co$  и  $Ca$  (описанный Е. И. Нефедовым и не обнаруженный при настоящих исследованиях);

2) смольяниновит — водный арсенат Fe, Co, Ni, Ca и Mg, продукт преобразования ховахсита в относительно «закрытых» условиях этого процесса, при слабой миграции раствора (более характерен для средних этапов окисления шмальтиновых руд);

3) кобальто-кальциевый аналог феррисимплезита — водный арсенат железа и частично кальция, образующийся за счет ховахсита при свободном доступе растворов (характерен для средних этапов окисления шмальтин-сафлоритовых руд);

4) мышьяково-железистые охры — конечные продукты изменения ховахсита, смольяниновита, феррисимплезита и минералов вмещающих пород; по составу это смесь арсениосидерита, возможно питтитита, гидроокислов железа и остаточных первичных силикатов и алюмосиликатов, фиксирующая Fe, Ca и As; кобальт и никель для них мало характерны.

\* \* \*

В заключение приводится предварительная схема, отражающая описанные генетические взаимоотношения между бурыми и желтыми продуктами окисления шмальтино-сафлоритовых руд. В ней показаны сложные связи бурых веществ из группы ховахсита, возникающих в начальной фазе окисления арсенидов, с другими гипергенными образованиями — эритрином и арсенат-беловитом, образующимися в течение всего времени развития процесса, смольяниновитом и феррисимплезитом, появление которых зависит от условий дальнейшего изменения ховахсита, и, наконец, с конечными продуктами окисления — охристыми кальций-железистыми арсенатными веществами арсениосидеритового состава и гетерогенитом.

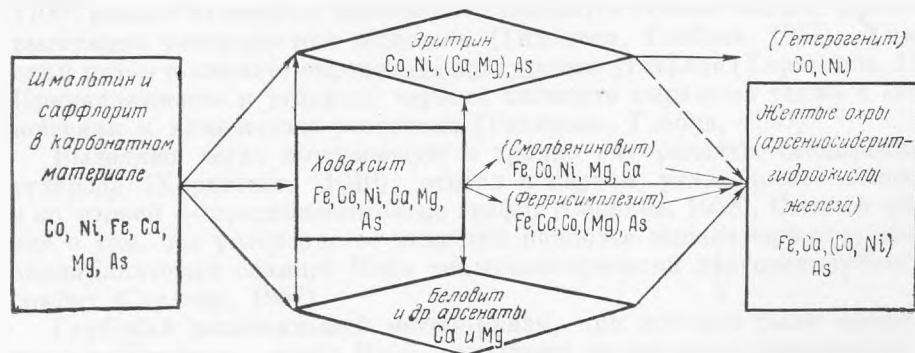


Схема генетических взаимоотношений между главными продуктами окисления шмальтина и сафлорита.

В скобках даны второстепенные минералы и элементы

Развитие процесса в соответствии с этой схемой протекает в направлении постепенного разобщения главной первичной ассоциации элементов (As, Fe, Co, Ni, Ca, Mg) на отдельные группы: 1) Co, Ni, As (эритрин, аннабергит); 2) Ca, Mg, As (арсенат-беловит, пикрофармаколит); 3) Fe, Co, Ni, As (смольяниновит); 4) Fe, As (феррисимплезит); 5) Fe, Ca, As (арсениосидеритовые охры); 6) Co — (гетерогенит). Образующиеся при этом бурые вещества, за которыми на основании проведенных исследований предлагается закрепить название ховахсит, занимают промежуточное место между исходными кобальто-никелевыми арсенидами и перечисленными новообразованиями, большая часть которых составляет сложную и пеструю группу желтых продуктов окисления.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бонштедт-Куплетская Э. М. Новые минералы.— Записки Всес. минер. об-ва, вторая серия, часть 88, вып., 3, 1959.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Гостеолтехиздат, 1957.
- Шишкин Н. Н., Михайлова В. А. Изучение вещественного состава руд Ховахсинского кобальтового месторождения. Сб. матер. техн. информ. Гипро-никель, № 6, 1956.
- Яхонтова Л. К. Новый минерал — смольяниновит.— Труды МГРИ, т. 29, 1956.
- Яхонтова Л. К. Начальные продукты окисления сафлорита.— Вестник МГУ, № 2, 1958.
- Яхонтова Л. К. и Раудонис П. А. Об окисляемости некоторых арсенидов кобальта, никеля и железа, а также их двойных смесей.— Геохимия, № 8, 1956.
- Difrenoy M. De l'arsenosidérite, nouvelle espèce d'arsenate de fer. Ann. minéral., 2, 1842.
- Graham R. P. Note on the occurrence of scorodite etc. at Cobalt, N. Ontario. Proc. a. Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. IV, 1913.
- Heide F. Über eine hydrothermale Paragenesis von Quarz und Arsenmineralien im veränderten Quarzporphyr vom Soubach. Z. Kristallogr., 67, H. 1, 1928.
- Kingsbury A. a. Hartley Y. New occurrences of arseniosiderite. Mineral. Mag., 31, 1957.
- Lacroix M. Propriétés optiques de l'arsenosidérite. Bull. Soc. minéral., 9, 1886.
- Meixner H. Arseniosiderit von Hüttenberg. Zbl. Mineral., Abt. A, 10, 1939.
- Rammelsberg C. F. Handbuch der Mineralchemie, 1860.
- Tyrrell J. B. a. Graham R. Jukonite, a new hydrous arsenate of iron and calcium from Tagish Lake, Yukon, Canada. Proc. a. Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. IV, 1913.
- Walker T. a. Parsons A. The arsenates of cobalt, nickel and iron observed in the silver-bearing veins at Cobalt, Ontario. Univ. Toronto Studies. Geol. Ser., 17, 1924.