

А. В. Рочев

## ХАЛЬКОНАТРОНИТ С ОТВАЛОВ И СФАЛЕРИТ ИЗ ПОДСТИЛАЮЩЕЙ КАМЕННОЙ СОЛИ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ

A. V. Rochev

### CHALCONATRONITE FROM DUMPS AND SPHALERITE FROM UNDERLYING ROCK SALT OF VERKHNEKAMSKOE POTASH SALT DEPOSIT

Chalconatronite has been found on the technological dumps of the enterprises for production and processing KCl. It was formed as result of technogenic change of a copper detail and associates with cotunnite, phosgenite and laurionite. Sphalerite has been found and described for the first time for the deposit. It is associated with carbonized plants.

**Хальконатронит**  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , моноклинный. Описан К. Фронделем и др. в 1955 году [2, 12]. Он образовался как продукт изменения древних бронзовых предметов в Египте, был представлен зеленовато-голубыми корками и ассоциировался с купритом и атакамитом. Искусственное соединение получено в 1952 году Девилом при пропускании ацетата меди через  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Подробное рентгенографическое изучение искусственного вещества проведено в 1969 году [13]. Ниже приведено описание первой находки хальконатронита в России (и второй в мире).

При проведении полевых работ 1994 г. на технологических отвалах Второго Березниковского калийного рудоуправления была отобрана проба измененного куска медного кабеля с многослойной изоляцией (проба 08—2). Место отбора находится у основания северного склона отвала в зоне активного растворения отвальной массы. В результате интенсивного разрушения характерная для отвалов глинистая корка не сформировалась. Кусок кабеля находился непосредственно на поверхности отвала и был подвержен одновременно корродирующему воздействию солей и атмосферных агентов. Размеры куска порядка  $15\times 3$  см при средней толщине не более 0.3—0.35 см. Частично сохранилась внешняя битуминизированная оболочка кабеля. При отборе кусок рассыпался на несколько частей размерами 2—3 см.

Основную часть пробы образует псевдоморфоза по свинцовой оболочке кабеля (рис. 1). Псевдоморфоза сложена светло-серым полупрозрачным плотным веществом, дифрактограмма которого соответствует котунниту  $\text{PbCl}_2$  (проба 08—2(1)). Местами встречены шлировидные реликты металлического свинца. Новообразования прочно связаны с поверхностью металла.

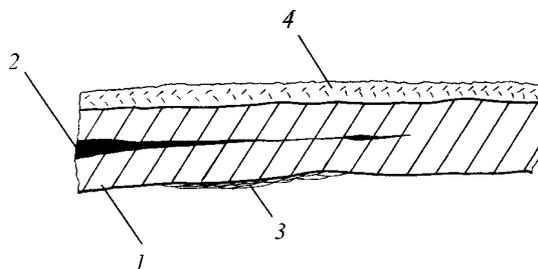


Рис. 1. Псевдоморфоза по свинцовой оболочке кабеля (проба 08—2):

1 — плотный светло-серый котуннит; 2 — шлировидные реликты металлического свинца; 3 — порошковатый белый налет, состоящий из смеси котуннита, фосгенита и лаурионита; 4 — волокнистый органический материал, «пропитанный» хальконатронитом

На внешней поверхности псевдоморфозы находится тонкий белый порошковатый налет (также под остатками внешней оболочки) с плохой адгезией к поверхности. Рентгенографически установлено, что он состоит из смеси котуннита, лаурионита  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$  и фосгенита  $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)\text{Cl}_2$

(дифрактограмма пробы 08—2(2)). На внутренней поверхности образца сохранился слой волокнистого органического изоляционного материала белого цвета.

Медные части кабеля разрушились полностью и новообразованные продукты «пропитали» слой органического материала, сформировав плотный агрегат, и окрасили его в голубовато-зеленый цвет. Разделить органическую и минеральную части весьма затруднительно. Минеральная часть агрегата представлена мелкими (до 0.1 мм) изометричными образованиями (проба 08—2(3)). По аналогии с ранее встреченными продуктами минерализации медных предметов было сделано предположение, что исследуемый минерал является атакамитом  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . Однако, в ходе исследований было установлено, что зеленые зерна сложены редким карбонатом натрия и меди — хальконатронитом.

Хальконатронит представлен плотными корочками, реже — отдельными неправильными изометричными стяжениями. Цвет минерала насыщенный голубовато-зеленый, отличен от цвета атакамита, которому присущи травяно- и бутылочно-зеленые оттенки. Черта светло-зеленоватая (легко сдувается с бисквита). Блеск отдельных стяжений стеклянный, в агрегате — матовый. В осколках полупрозрачен, в массе просвечивает. Твердость по шкале Мооса ниже 2 (не удалось добиться царапая гипса). Стяжения и агрегаты легко раздавливаются, образуя светло-зеленую массу. Характер сцепления вязкий. Определение плотности стандартным методом крайне затруднительно ввиду высокой неоднородности агрегата. Вкус горьковато-солончатый, что может быть обусловлено незначительными примесями галита.

Плавкость хальконатронита около 1 по стандартной шкале плавкости [4]. При прокаливании в пламени кусочек агрегата сплавляется, чернеет. Наблюдалось выделение белого дыма с характерным запахом горячей целлюлозы (обусловлен наличием в агрегате реликтов изоляции). Размеры кусочка при прокаливании заметно убывают. Минерал вызывает желтое окрашивание пламени (Na). Характерное для меди зеленое окрашивание пламени, очевидно, маскируется более интенсивным пламенем Na.

Микрохимические испытания проводились в капле растворителя на стекле с визуальной регистрацией результатов под микроскопом ввиду малого количества исследуемого минерала. Сколько-нибудь существенного растворения в воде не замечено. С кислотами (соляной и азотной) кусочки агрегата реагируют со вскипанием. Минеральная фаза растворяется полностью, остаются лишь белые волокна изоляции. Раствор окрашивается в желтовато-зеленый цвет. При добавлении ферроцианида калия выпадает желтовато-бурый осадок, который является ферроцианидом меди  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (по [1]). Кусочек агрегата, помещенный в каплю раствора аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$ , медленно растворяется, окрашивая жидкость в голубой цвет. После растворения остаются лишь бесцветные волокна. Испытания азотнокислого раствора минерала с нитратом серебра показало присутствие в пробе малого количества хлора, наличие которого, очевидно, объясняется присутствием примеси галита.

Определение кристаллооптических констант невозможно ввиду отсутствия четко обозначенных кристаллических индивидов. Без анализатора минеральные агрегаты имеют голубовато-зеленый до бледно-голубого оттенок, в скрещенных николях добиться полного угасания какого-либо фрагмента не удалось.

Окончательная диагностика хальконатронита была проведена путем съемки дебаеграммы. По порошкограмме (табл. 1) рассчитаны параметры элементарной ячейки:  $a_0 = 9.703 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 6.097 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 13.825 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 91.94^\circ$ , что очень близко к таковым эталона ( $9.696 \text{ \AA}$ ;  $6.101 \text{ \AA}$ ;  $13.779 \text{ \AA}$  и  $91.83^\circ$  соответственно). Объем элементарной ячейки составляет  $818.2 \text{ \AA}^3$ ; рассчитанная плотность  $2.31 \text{ г/см}^3$ . В некоторой справочной литературе [3, 7, 11] для хальконатронита указывается пространственная группа  $P2_1/c$ .

Как уже отмечалось, хальконатронит не является обычным коррозионным продуктом медных изделий на соляных отвалах. До сих пор это единственная находка. Исходя из того, что хальконатронит образовался в непосредственном контакте со свинцовой деталью, и в анализе К. Фронделя отмечено около 3 %  $\text{PbO}$  [12], можно предположить, что наличие металлического свинца способствует образованию этого минерала. Рентген-флюоресцентный спектр хальконатронита с отвалов также показал присутствие заметного количества свинца в агрегате.

Основной вид коррозии металлических предметов на отвалах — хлоридная, т. к. более чем на 90 % основная масса отвала сложена  $\text{NaCl}$ . Установлено, что быстрое разрушение свинца происходит в растворах хлористого натрия и калия [6]. Однако нахождение среди продуктов изменения свинца основного карбоната  $\text{Pb}$  — фосгенита указывает на возможность протекания наряду с хлоридной и ацетатной коррозии [6]. Источником ацетатов могло являться разрушающееся битумное покрытие кабеля. Ацетатная же коррозия ведет к образованию не хлорида, а карбоната меди.

Таблица 1

Дифрактограмма хальконатронита, проба 08-2(3) (1) и эталонного хальконатронита, [13, карта 22—1458] (2)

1				2		
I	d <sub>изм</sub> , А	d <sub>выч</sub> , А	hkl	I	d, А	hkl
1	2	3	4	5	6	7
-	-	-	-	30	8.06	101
7	7.9	7.815	101	50	7.82	101
10	6.92	6.909	002	100	6.90	002
-	-	-	-	40	5.59	102, 011
8	5.21	5.160	110	70	5.18	110
-	-	-	-	30	4.85	200, 111
-	-	-	-	30	4.81	111
-	-	-	-	40	4.57	012
-	-	-	-	40	4.21	103
9	4.17	4.170	112	80	4.18	112
-	-	-	-	50	4.10	103, 112
-	-	-	-	20	4.05	202
-	-	-	-	30	3.91	202
-	-	-	-	30	3.80	210
8	3.71	3.684	211	90	3.68	211, 013
-	-	-	-	40	3.63	211
2	3.46	3.467	113	40	3.45	004, 113
-	-	-	-	30	3.41	203, 113
-	-	-	-	40	3.37	212
3	3.22	3.220	104	10	3.29	203, 104
-	-	-	-	20	3.17	301
-	-	-	-	40	3.12	301
-	-	-	-	10	3.04	020
4	3.01	3.005	014	50	3.00	014
-	-	-	-	40	2.98	302, 213
-	-	-	-	50	2.91	120
-	-	-	-	60	2.89	302, 114
7	2.861	2.859	204	70	2.852	310, 121
-	-	-	-	50	2.847	114, 121
-	-	-	-	30	2.780	311, 204
-	-	-	-	30	2.690	303, 122
4	2.686	2.688	303	50	2.673	105, 312
-	-	-	-	20	2.630	105
4	2.609	2.612	312	40	2.612	312
-	-	-	-	40	2.605	303
-	-	-	-	20	2.590	214, 220
5	2.526	2.528	221	60	2.530	221
-	-	-	-	60	2.510	2̄, 015
-	-	-	-	40	2.460	313
-	-	-	-	20	2.450	123
6	2.429	2.431	222	60	2.430	205, 2̄
-	-	-	-	40	2.425	400, 115
-	-	-	-	30	2.405	222, 401
-	-	-	-	40	2.395	313
-	-	-	-	20	2.310	006, 402
-	-	-	-	30	2.280	024
4	2.271	2.268	223	60	2.260	402, 2̄15
-	-	-	-	30	2.238	411, 124
2	2.221	2.224	106	40	2.210	215, 124
-	-	-	-	30	2.200	321
-	-	-	-	30	2.170	403, 314
-	-	-	-	20	2.160	412
-	-	-	-	20	2.150	016
-	-	-	-	40	2.135	305
5	2.087	2.085	224	60	2.082	224
-	-	-	-	60	2.061	305
-	-	-	-	40	2.050	206, 413
-	-	-	-	30	2.015	404, 3̄15
4	2.013	2.013	125	60	2.010	125, 031
-	-	-	-	30	1.999	413
-	-	-	-	60	1.991	2̄16, 125
-	-	-	-	20	1.982	323
-	-	-	-	30	1.969	131, 131
-	-	-	-	20	1.953	404, 315
-	-	-	-	20	1.928	501

1	2	3	4	5	6	7
4	1.916	1.914	132	50	1.917	107, 132
-	-	-	-	30	1.910	509, 132
-	-	-	-	50	1.898	420
-	-	-	-	40	1.860	414, 231
4	1.848	1.848	510	60	1.848	207, 510
-	-	-	-	30	1.839	026, 422
-	-	-	-	30	1.821	511, 133
-	-	-	-	30	1.818	316, 422
-	-	-	-	40	1.800	512, 126
3	1.771	1.771	512	-	-	-
2	1.643	1.642	406	-	-	-
3	1.609	1.609	135	-	-	-
2	1.553	1.554	227	-	-	-
3	1.486	1.485	433	-	-	-
1	1.421	1.420	242	-	-	-
2	1.405	1.405	309	-	-	-
2	1.106	1.106	822	-	-	-
1	1.077	1.077	901	-	-	-
2	1.005	1.005	062	-	-	-

Примечание: 1 — УРС-2.0; D = 57.3 мм; шарик d = 0.2 мм. Оператор Н. И. Кашигина, лаборатория ИМин. 2 — камера Гинье; CuK $\alpha$ -излучение.

**Сфалерит ZnS**, кубический. При разборе пробы 11—7, переданной геологом по опробованию Четвертого Березниковского калийного рудоуправления М. Ю. Мулыгиным нами, наряду с галитом, гипсом, глинистыми минералами и пиритом, был установлен сфалерит, ранее для данного типа месторождений не описанный.

Проба 11—7 была отобрана из трещины в маркирующей глине в районе околовольного двора. По характеру соотношения углефицированных остатков и глин четко отмечается сингенетичность их «отложения», т. е. органические фрагменты (очевидно, части древесных стволов) попали в водоем в период формирования пелитовых осадков на стадии концентрации рапы солеродного бассейна. Необходимо отметить, что подобные органические включения в эвапоритовых отложениях встречаются редко, причем приурочены они, в основном, к глинистым прослоям между продуктивными соляными горизонтами. Объясняется это тем, что именно в эти периоды происходило разбавление рапы за счет снижения аридности климата (увеличение количества осадков), и значительно возрастал снос терригенного материала в солеродный бассейн.

Проба представляет собой углефицированные растительные остатки, заключенные в глинистую корку. Длина фрагмента около 10 см при средней толщине 2 см. Он имеет линзовидную форму и располагается согласно со слоистостью вмещающих глин (рис. 2). Цвет включений смоляно-черный, вмещающих пелитов — светло-серый. Изредка глины секутся несогласными трещинами шириной до 5 мм, выполненными параллельно-шестоватым розовым гипсом.

При более детальном осмотре хорошо видна неоднородность линзовидных включений. Четко наблюдается слоистая зональность, параллельная общим контурам (см. рис. 2). Центральная часть образца выполнена водяно-прозрачным шпатовым галитом с редкими трещинами спайности. Галит занимает не менее половины объема углистого включения. Периферийные части сложены, в основном, непосредственно углистым веществом. Оно имеет черный цвет, смолистый блеск, раковис-

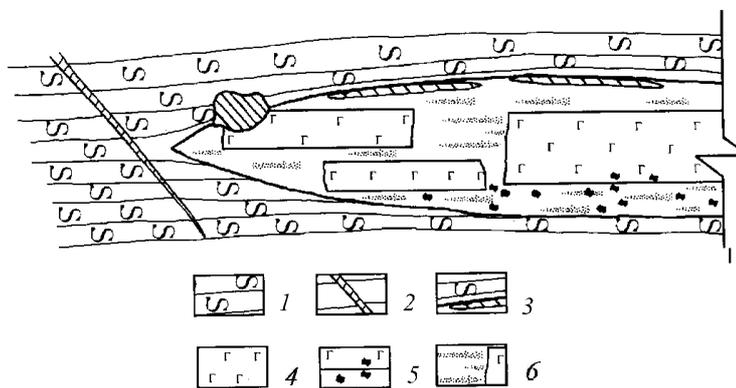


Рис. 2. Зарисовка образца 11—7:  
1 — слоистая пелитовая масса; 2 — прожилки параллельно-шестоватого гипса; 3 — шпоровидные выделения пирита вдоль границы между пелитами и включением; 4 — блоки шпатового водянопрозрачного галита; 5 — отдельные кристаллы пирита; 6 — линейно вытянутые включения мелкозернистых масс сфалерита

тый излом, рентгеноаморфно, при нагревании в пламени спиртовки воспламеняется и горит коптящим интенсивно желтым пламенем. При

раздавливании углистое вещество разламывается на изометричные куски, очевидно, вследствие сохранения исходной растительной слоистости.

К периферии включений тяготеют также видимые невооруженным глазом выделения пирита. Четко можно выделить две формы пирита. Линейно вытянутые шпировидные плотные массы толщиной 1—2 мм располагаются на границе пелитов и углистого вещества. Отдельные зерна размером до 1 мм, имеющие четкие элементы кристаллографической огранки, нередко скелетных форм, а также их сростки располагаются непосредственно в массе углистого вещества или галита и не приурочены столь явно к границе фрагмента.

Черные органические массы тоже не однородны, а наполнены большим количеством мелких линейноориентированных прожилковых включений темно-бурого цвета. Под биноклем хорошо видно, что структура массы, слагающей эти прожилки мелкозернистая, блеск стеклянный до алмазовидного. При больших увеличениях в массе порошка, образующегося при раздавливании кусочков углистого вещества, можно разглядеть большое количество мелких (очень редко достигающих 0.1 мм) изометричных бесцветных или светлобурых прозрачных зерен, неразрывимых в воде.

Поскольку отбор отдельных зерен затруднителен, для съемки рентгенограммы были использованы кусочки углистого вещества с обильными прожилковыми включениями. На присутствие рентгеноаморфной массы указывает широкое гало в области малых углов. На его фоне четко выделяются линии кристаллической фазы. Рентгенографически установлено, что кристаллическая фаза представлена сфалеритом (табл. 2). Вычисленный параметр  $a_0$  составляет 5.411 Å, объем элементарной ячейки 158.4 Å<sup>3</sup>, плотность 4.06 г/см<sup>3</sup>.

На полировке образца четко выделяются две рудные фазы (рис. 3). Относительно крупные изометричные зерна пирита с элементами кристаллографического огранения (на фотографии —

белые) сочетаются с более мелкими и менее правильными зернами сфалерита (серые: отражательная способность изменяется от 17 % для зеленого цвета до 19 % для красного). Зерна, образовавшиеся на границе углистого вещества и галита, отличаются более крупными размерами и наличием плохо развитых кристаллографических элементов (рис. 4). Сфалерит рассеян в массе углистого

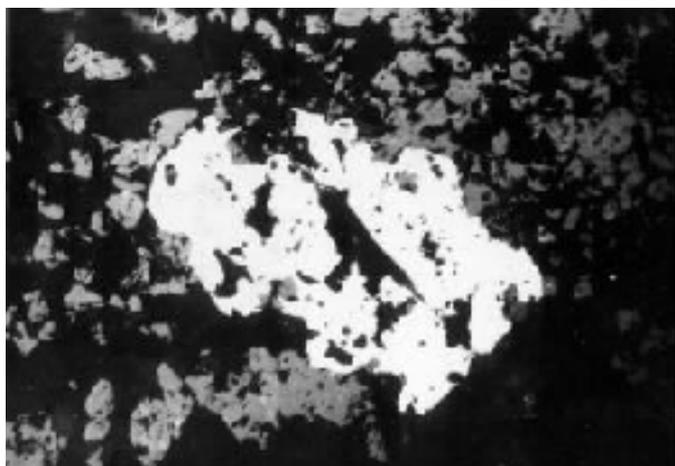


Рис. 3. Характерные формы зерен пирита (белое) и сфалерита (серое) в углистом веществе пробы 11—7.

Полированный шлиф, отраженный свет.

Таблица 2

Дифрактограмма пробы 11-7 (1) и синтетического ZnS (2)

1				2		
I	d <sub>изм</sub> , Å	d <sub>выч</sub> , Å	hkl	I	d, Å	hkl
10	3.13	3.132	111	100	3.123	111
4	2.72	2.712	200	10	2.705	200
9	1.92	1.918	220	51	1.912	220
8	1.639	1.635	311	30	1.633	311
2	1.567	1.566	222	2	1.561	222
3	1.358	1.356	400	6	1.351	400
5	1.242	1.244	331	9	1.240	331
1	1.208	1.209	420	2	1.209	420
7	1.107	1.107	422	9	1.103	422
6	1.043	1.044	511,333	5	1.040	511

Примечание: 1 — УРС-2.0; D = 57.3 мм; шарик d = 0.1 мм. FeK<sub>α</sub>-излучение б/ф. Оператор Н. И. Кашигина, лаборатория ИМин.



Рис. 4. Два зерна сфалерита с плохо развитыми кристаллографическими элементами.

GEOL-Superprobe-733, изображение во вторичных электронах.

листоного вещества не хаотично, а располагается в линейно вытянутых зонах, параллельных границам углистых фрагментов пробы. В отличие от пирита сфалерит не встречается непосредственно в галите.

Количественные анализы с помощью электронного микронзонда, выполненные автором в лаборатории экспериментальной минералогии и физики минералов на приборе GEOL-Superprobe-733, показали близкий к стехиометричному состав

сфалерита. Содержания основных элементов изменяются в следующих пределах: Zn — от 65.3 до 67.0 %; S — от 32.4 до 33.8 %; Fe — от 0.6 до 1.1 %; Cd — от 0.4 до 0.9 %. В зернах, находящихся в непосредственном контакте с пиритом, содержание железа поднимается до 3.7 %. Полученные результаты хорошо соотносятся с данными [10] об изменении периода решетки с изменением железистости сфалеритов: при содержании железа 0.8—1.5 % параметр  $a_0$  изменяется в пределах 5.410—5.411 Å.

При наличии определенных элементов-активаторов характерной для сфалеритов люминесценции по [8] не обнаружено. Это может быть объяснено как отсутствием активирующих примесей, так и относительно высоким содержанием железа, которое является гасителем люминесценции. По [9] содержание 0.1 % Fe ослабляет интенсивность люминесценции в 10 раз.

Подобные углефицированные остатки встречаются не только в подстилающих каменных солях. Аналогичные образования были описаны и для продуктивных пластов [5], но сведений о наличии связанной с ними сульфидной минерализации не приводится. Весьма вероятно, что органическое вещество и там сорбирует рассеянные элементы и способствует кристаллизации специфических минералов.

## Литература

1. Алексеев В. Н. Качественный анализ. М.: Госхимиздат, 1960, 594 с.
2. Бронштедт-Куплетская Э. М. Новые минералы. III // Зап. Всесоюз. мин. общ. 1956. Вып. 3. С. 377.
3. Васильев Е. К., Васильева Н. П. Рентгенографический определитель карбонатов. Новосибирск: Наука, 1980, 144 с.
4. Вертушков Г. Н., Авдонин В. Н. Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1992. 489 с.
5. Иванов А. А., Воронова М. Л. Верхнекамское месторождение калийных солей // Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1975. 219 с.
6. Коррозия. Справочник / Под редакцией Л. Л. Шрайера. М.: Металлургия, 1981, 632 с.
7. Минералогические таблицы. Справочник / Е. С. Семенов, О. Е. Юшко-Захарова, И. Е. Максимюк и др. М.: Недра, 1981, 339 с.
8. Минералы. Справочник / Под редакцией Ф. В. Чухрова. М.: Изд. АН СССР. Т. I. 1960. 619с.
9. Таращан А. Н., Платонов А. Н. Спектры люминесценции сфалеритов // Геохимия. 1968. № 2. С. 173—179.
10. Тобелко К. И., Радкевич Р. О., Иванов В.И. и др. Рентгеноструктурное определение положений атомов железа в высокожелезистых сфалеритах // Геохимия. 1970. № 6. С. 701—709.
11. Фекличев В. Г. Диагностические константы минералов: Справочник. М.: Недра, 1989. 479с.
12. Frondel C., Gettens R. Chalconatronite, a new mineral from Egypt. Science, 122, No. 3185, 75—76 (1955).
13. JCPDS. Diffraction data cards and alfabetikal and grouped numerical index of X-ray diffraction data. Philadelphia: Intern. Cent. for diffraction data. 1946 — 1984.