

Цейлонская благородная шпинель, по данным химического анализа, содержит: Cr_2O_3 — 1,43%, FeO — 0,69%. Отношения окислов Fe и Cr почти соответствуют теоретическому составу хромита (FeO , Cr_2O_3), т. е. Cr_2O_3 — 67,5%, FeO — 32,5%.

Это последнее обстоятельство указывает на то, что хром, ванадий и железо, постоянно присутствующие в красных шпинелях, можно рассматривать не только как изоморфные примеси, но и как изоморфную смесь компонентов шпинелидовой структуры.

Повидимому, это может служить подтверждением данным, приводимым Фаянсом (1925), который указывает, что вообще цвет не является специфическим свойством, вызываемым только катионом, а зависит от его сочетания с анионными группами.

ЛИТЕРАТУРА

- К а л и н и н П. В. Минералы Слюдянского района. Тр. Всес. инст. минер. сырья, вып. 150, стр. 176—244, 1939.
- К о р ж и н с к и й Д. С. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, вып. 29. Петрограф. сер., № 10, 1947.
- Ф а я н с К. Деформация электронных оболочек. Успехи физ. наук, т. V, стр. 294, 1925.

Ф. В. ЧУХРОВ

О ПАРАГЕНЕЗИСЕ МАЛАХИТА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ

МАЛАХИТ В СТЕПНОЙ ЧАСТИ КАЗАХСТАНА

В месторождениях степной части Казахстана можно различать следующие типы выделений малахита:

1. Натечные полусферические выделения и корки, частью слоистые, преимущественно с более или менее отчетливо выраженным лучистым строением в изломе; характерны для открытых полостей.

2. Лучистые или зернистые агрегаты, нацело выполняющие трещины и полости.

3. Землистые выделения, играющие роль цемента нерудных минералов или обособляющиеся среди них. Значительная часть землистого малахита возникла путем замещения других минералов и наблюдается в псевдоморфозах по ним; таковы, например, псевдоморфозы малахита по церусситу из Майкаина.

Несмотря на повсеместную распространенность малахита в зоне окисления медных месторождений Казахстана, концентрированные выделения этого минерала встречаются здесь весьма редко. Уникальны для казахских степей слоистые выделения малахита толщиной до 5 см, наблюдаемые в месторождении Коунрад.

По сравнению с азуритом малахит в более или менее концентрированных выделениях обычно представляет более ранний минерал,

встречающийся в таких месторождениях, как Джезказган, Коунрад, Успенское, Александровское, Беркара, Кайракты, Шуптыкуль, Степановское, Тезекпайсор, Казанауз и др.

Наряду с ранним малахитом, в этих же месторождениях часто наблюдается малахит, образовавшийся после азурита. При этом характерно, что выделения позднего малахита обычно не бывают сколько-нибудь концентрированными. Нередко в месторождениях прослеживается замещение поздним малахитом азурита (Джезказган, Коктасджал, Кайракты, Шуптыкуль, Тезекпайсор и др.). В Джезказгане отчетливо наблюдается замещение малахитом атакамита.

В сравнении с купритом, малахит является более поздним минералом (Джезказган, Успенское). Соотношение малахита с брошантитом различное. Нередки случаи, когда малахит представляет собой более поздний минерал, чем брошантит, и частично отчетливо замещает его (Коунрад, Беркара, Коктасджаргас, Саяк и др.).

Однако в некоторых месторождениях устанавливаются обратные соотношения. Например, в месторождениях Коунрад и Беркара корочки кристалликов брошантита в отдельных образцах покрывают поверхность корок малахита ранней генерации. Соотношения малахита с элитом, прослеженные в Алтынтюбе, являются переменными; в месторождении Самомбет установлено наличие более поздних выделений малахита в сравнении с элитом.

Натечный малахит является более ранним (Коунрад), чем цианотрихит. По отношению к хризоколле малахит, почти как правило, более ранний; обратные соотношения между этими минералами не характерны. Случаи замещения малахита хризоколлой обычны (Джезказган, Коунрад, Саяк, Гульшад, Кызылэспе, Акчагыл, Крешенское и др.).

Кварц и халцедон — также обычно более поздние минералы, чем малахит (Чокпак, Бесъчоку, Гульшад, Кызылэспе, Акчагыл, Самомбет, Казанауз и др.). В отдельных случаях прослеживается замещение малахита халцедоном (Кызылэспе).

По отношению к лимониту, образовавшемуся путем отложения из растворов, малахит в отдельных случаях более поздний (Коктасджаргас, Беркара и др.).

Церуссит в некоторых месторождениях ясно замещается малахитом поздней генерации (Кызылэспе, Бесъчоку, Майкаин). В месторождении Беркара выделения малахита поздней генерации располагаются на кристаллах церуссита. Вместе с тем здесь же известны выделения кристаллов церуссита на малахите ранней генерации.

Несомненно также наличие на малахите ранней генерации выделений миметезита (Гульшад), каламина (Кызылэспе) и кальцита (Кызылэспе, Чокпак). Местами поздний малахит наблюдается на пироморфите (Бесъчоку).

Соотношения малахита с псиломеланом и вадом различны. В сравнении с медной смоляной рудой малахит поздней генерации частью является несомненно более поздним (Джезказган, Шуптыкуль).

Как следует из приведенных выше данных, в месторождениях степной части Казахстана многие гипергенные минералы в большем или меньшем количестве случаев являются более поздними, чем малахит ранней генерации; таковы: азурит, брошантит, каламин, кальцит, кварц, миметезит, пироморфит, церуссит поздней генерации, цианотрихит, халцедон, хризоколла. Из этих минералов определено более ранними в сравнении с малахитом поздней генерации являются азурит, медная смоляная руда, брошантит, пироморфит и церуссит поздней генерации.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Соотношение малахита с азуритом

В литературе по минералогии сравнительно мало четких данных о взаимоотношениях малахита и азурита, а также о соотношении между ними и другими медными минералами зоны гипергенеза. П. П. Пилипенко отмечает многочисленные случаи более позднего возникновения малахита в сравнении с азуритом, частью с образованием псевдоморфоз по последнему. Только в одном месторождении этим автором установлено наличие тонких кристаллических корок азурита на шаровых стяжениях малахита.

Помимо азурита, малахит в некоторых месторождениях замещает также сульфидные минералы (халькозин и др.), куприт, атакамит, брошантит.

По заключению П. П. Пилипенко, для нижних горизонтов изученных им месторождений характерен землистый малахит, а для верхних — натечный. Возникновение землистого малахита связывается с непосредственным замещением сульфидных минералов. Тем же автором отмечаются частые случаи более позднего выделения малахита в сравнении с азуритом для Алексеевского рудника (Минусинский район).

В отдельных образцах Минералогического музея Московского геолого-разведочного института, полученных с Урала и Алтая, на раннем натечном или плотном малахите наблюдаются корочки кристалликов азурита. В некоторых уральских образцах малахит является более поздним, чем азурит, и частью замещает его. В образцах Ф. И. Вольфсона из месторождения Азамат в Сергиопольском районе (Казахстан) наблюдаются псевдоморфозы малахита по азуриту.

В отечественной литературе имеется много указаний на образование малахита после азурита и на псевдоморфозы первого из этих минералов по второму. Более раннее образование малахита по сравнению с азуритом отмечается и некоторыми иностранными авторами. Известны образования малахита на медных монетах, бывших долгое время погребенными в земле, причем на малахите, покрывающем монеты, обнаружены выделения азурита.

На основании личных наблюдений и литературных данных, мы считаем возможным выделить два типа малахита по способу его образования:

1. **М а л а х и т з а м е щ е н и я.** Образуется за счет вторичных и отчасти первичных сульфидных минералов, а также за счет самородной меди, куприта, брошантита, атакамита, азурита, церуссита и других минералов. Для такого малахита характерно землистое или зернистое строение.

2. **М а л а х и т о т л о ж е н и я.** Образуется путем отложения из растворов. Наиболее часто представлен агрегатами с концентрически-слоистым и лучистым строением. Кроме того, наблюдается в виде землистых выделений и корочек кристаллов.

Образование малахита замещения и малахита отложения происходит в разные стадии формирования зоны окисления.

В большинстве месторождений отчетливо прослеживается выделение малахита частью до азурита, частью после него. Ранний малахит обычно бывает представлен более или менее концентрированными выделениями, большей частью с отчетливыми признаками метаколлоида (лучистые, слоисто-лучистые и т. п. агрегаты). Для позднего малахита характерно отсутствие более или менее значительных скоплений. В значительной части он представляет продукт замещения азурита и нередко образует псевдоморфозы по этому минералу.

Во многих случаях, однако, выделение малахита в виде мелкокристаллических корочек и отчасти в виде мелких лучистых бугорков на азурите не связано с замещением последнего. Замещение малахита и сульфидных минералов азуритом не констатируется ни в одном из посещенных нами месторождений. В литературе это отмечено в единичных случаях, причем достоверность их неясна.

При нормальных условиях выветривания в начальные его моменты малахит и азурит не образуются в рудах, которые обогащены пиритом. При отсутствии пирита малахит весьма нередко образуется непосредственно по сульфидным минералам в ранней стадии выветривания руд. В этом случае не наблюдается также и резкого выщелачивания меди на выходах.

Обобщение наших наблюдений и литературных данных позволяет заключить, что между образованием карбонатов меди и климатом имеется некоторая связь. Несомненно, что чем значительнее количество осадков в районе месторождений в период формирования зоны окисления, тем больше карбонатов меди среди продуктов выветривания сульфидных медных минералов. С возрастанием количества осадков усиливается и снабжение углекислотой нижних горизонтов зоны окисления. Вероятно, в связи с этим находится тот факт, что в месторождениях северного Чили карбонаты меди очень редки, а сульфаты, особенно антлерит, широко распространены.

Остановимся теперь на тех причинах, которые, по нашему мнению, определяют парагенетические соотношения между малахитом и азуритом. Как уже отмечалось выше, малахит обычно представляет в основном более ранний минерал, чем азурит, но наряду с этим несомненно и образование некоторого количества малахита после азурита, частью в результате замещения последнего.

Нам кажется вероятным, что образование основной массы малахита до азурита (более богатого углекислотой) связано с относительным недостатком углекислоты в рудничных водах в ранние стадии выветривания. Причиной относительного недостатка углекислоты может служить наличие весьма большого количества реагирующих с ней веществ: как вторичных и отчасти первичных сульфидов, в известной степени — куприта и самородной меди, так и главное — растворенных в воде сульфатов меди, которые наиболее легко реагируют с угольной кислотой.

Нахождение раннего малахита в относительно концентрированных количествах и преимущественное отложение его в виде коллоидных осадков, — все это подчеркивает высокую концентрацию меди в тех растворах, из которых он выделился.

В химическом отношении основное отличие между азуритом и малахитом заключается в том, что азурит — менее основная соль, нежели малахит, т. е. менее гидролизованное соединение. Относительный недостаток углекислоты в водах, омывающих рудное тело, в высшей степени способствует гидролизу карбоната меди, так как по закону действующих масс подвижное равновесие между CuCO_3 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ должно смещаться в сторону второго из них: $\text{CuCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$. Этим, как нам кажется, и следует объяснить более раннее образование главной массы малахита в сравнении с азуритом.

При развитии зоны окисления количество меди, могущей реагировать с углекислотой, уменьшается, а относительное количество углекислоты в растворах возрастает. Вследствие повышения содержания углекислоты гидролиз карбоната меди уменьшается, что благоприятствует образованию азурита и затрудняет образование малахита.

Практическое отсутствие явлений замещения сульфидных и других минералов азуритом и частые случаи замещения их малахитом следует объяснить тем, что процессы эти идут очень медленно, концентрация меди в растворах достигает незначительной величины, а это, в свою очередь, благоприятствует образованию наиболее гидролизованного карбоната меди, т. е. малахита.

Образование малахита, после азурита, частью путем его замещения, характерно для более поздних стадий выветривания. Нам кажется вероятным, что причиной этого является значительное разбавление растворов в конечные стадии развития зоны окисления, которое благоприятствует гидролизу, а следовательно, и образованию малахита. Замещение азурита малахитом также связано с тем, что в сильно разбавленных растворах, которые характерны для поздних стадий выветривания, азурит неустойчив и превращается в более гидролизованное соединение, каким и является малахит.

Остановимся также на вопросе возможности одновременного или параллельного образования малахита и азурита из одних и тех же растворов. Нам кажется, что наличие отчетливых возрастных соотношений между этими минералами, прослеженных во многих месторождениях, а равно и замещение азурита малахитом, указывает на невозможность их одновременного выделения и оттеняет неодинаковые условия их образования и устойчивости.

Соотношение малахита с другими минералами

По отношению к брошантиту малахит в ряде месторождений обнаруживает признаки более позднего выделения. Отмечается замещение брошантита малахитом в Зыряновском месторождении на Алтае и многих зарубежных месторождениях. Цианотрихит в образцах из Нижнего Тагила (Минералогический музей АН СССР) представляет собой более поздний минерал, чем натечный малахит. Образование малахита путем замещения куприта и самородной меди весьма распространено.

На Алтае, по данным П. П. Пилипенко (1914), соотношения между малахитом и хризоколлой являются переменными. В Глоб (Аризона) малахит является более поздним, чем хризоколла, но в сравнении с гипергенным кварцем он выделился раньше. Другие авторы отмечают противоположные возрастные соотношения между малахитом и хризоколлой. Имеются указания на псевдоморфозы малахита по каламину, либетениту, блеклой руде и халькопириту.

В образцах Минералогического музея Московского геолого-разведочного института представляет интерес наличие на натечном малахите халцедона и кварца (Николаевское месторождение на Алтае), кварца и кальцита (Гурьинские месторождения на Урале), церуссита поздней генерации (Золотушинское месторождение на Алтае).

В Черепановском месторождении на Алтае, по данным П. П. Пилипенко, наблюдается также более позднее выделение малахита в сравнении с церусситом.

В образцах с Гарца малахит частью представлен выделениями на кристаллах церуссита. Некоторыми авторами описаны псевдоморфозы малахита по церусситу.

В Локтевском и Чагирском месторождениях, по П. П. Пилипенко, малахит является более поздним, чем лимонит; для Чагирского месторождения отмечается более позднее выделение малахита в сравнении с медной смоляной рудой. Тому же автору принадлежат указания на переменные

соотношения между малахитом и смитсонитом (Заводинское месторождение), тогда как для месторождений Тинтинк и Офир (штат Юта) в литературе отмечается более позднее выделение малахита в сравнении со смитсонитом.

Для некоторых месторождений Средней Азии П. П. Пилипенко отметил более позднее выделение малахита в сравнении с ярозитом, хризокolloй, арсенатами меди, церусситом и лимонитом. Он указал также на замещение малахитом атакамита (Зыряновское месторождение).

Псевдоморфозы малахита по атакамитам описаны Н. И. Кокшаровым (1872). Известная распространенность процессов замещения атакамита малахитом подчеркивается существованием в литературе по минералогии термина атлазит, применяемого для обозначения механических смесей малахита и атакамита.

Суммируя изложенные выше данные, можно сделать вывод, что малахит в главной массе выделяется в относительно ранние стадии выветривания. Азурит выделяется позже раннего малахита, но, в свою очередь, замещается поздним малахитом.

Хризокolloла выделяется позже малахита ранней генерации и часто замещает его, но частично она отлагается раньше малахита поздней генерации. Кварц, халцедон и цианотрихит обычно отлагаются после малахита ранней генерации. Несомненно также более позднее отложение, в сравнении с ранним малахитом, вульфенита, каламина, кальцита, миметезита и церуссита поздней генерации. Куприт и самородная медь всегда являются более ранними, чем малахит. Брошантит, смитсонит, медная смоляная руда, псиломелан-вад и элит обнаруживают переменные соотношения с малахитом.

ЛИТЕРАТУРА

- Н. И. Кокшаров. О ложных кристаллах малахита Турьянских медных рудников Богословского округа на Урале. Зап. Минерал. общ., ч. 7, стр. 311—315, 1872.
 П. П. Пилипенко. К минералогии Алексеевского рудника Минусинского уезда. Сб. в честь 25-летия научной деятельности В. И. Вернадского, стр. 189, 1914.

Ф. В. ЧУХРОВ

ПИРОМОРФИТ В СТЕПНОЙ ЧАСТИ КАЗАХСТАНА

Пироморфит установлен нами в следующих месторождениях степной части Казахстана: Бесъчоку, Степняк, Майкаин, Самомбет и в Шайтантасской группе жил. Согласно Л. Л. Солодовниковой, пироморфит встречается также в рудах зоны окисления Генерал-Колпаковского месторождения. В месторождениях Бесъчоку наблюдается собственно пироморфит и полисферит. Последний, по сравнению с собственно пироморфитом, является более ранним. Как правило, полисферит наблюдается в виде бугорчатых колломорфных корочек и отдельных полусферических бугорков; толщина тех и других — до 1—2 мм. Внутреннее строение корочек и бугорков от сплошного до лучистого, частью концентрически-слоистое. Поверхность несколько шероховатая с выступами кристалликов. Окраска в изломе сероватая или серовато-белая, с поверхности — светлосерая.