

Н. Г. СУМИН и Н. К. ЛАШЕВА

К ВОПРОСУ О ФОСФАТАХ МЕДИ ИЗ МЕДНОРУДЯНСКА
НА УРАЛЕ

Меднорудянский месторождение относится к числу достаточно широко известных в научной литературе. Вряд ли можно представить себе какое-либо минералогическое собрание без замечательных образцов малахита, куприта или многочисленных сульфатов, ванадатов и фосфатов меди из этого месторождения. Особенно большое количество минералов представлено фосфатами. Можно утверждать, что до сих пор не было обнаружено месторождения, более богатого фосфатными соединениями, чем Меднорудянский.

Р. Герман (1858), исследовавший медные фосфаты Меднорудянского месторождения, писал: «Нигде на свете нет таких больших масс этих руд (фосфорных соединений, — *Н. С.* и *Н. Л.*), как здесь». А. Е. Норденшильд (1857), изучавший это месторождение в течение многих месяцев, указывал не только на наличие крупных скоплений фосфатных соединений в нем, но и на большое разнообразие их. Он писал: «Нигде эти минералы не встречаются в таком изобилии и разнообразии, как в Нижнетагильских медных рудниках на Урале, где они составляют одну из главнейших и обильнейших медных руд».

Большинство известных в настоящее время фосфорных соединений меди было открыто и описано впервые в России именно из Меднорудянского месторождения. Помимо либетенита, элита и фосфорохальцита, были описаны новые минералы: тагилит и дигидрит. Из всех указанных выше фосфатов наиболее ярко выраженным минеральным видом является либетенит.

Этот минерал встречается в виде сравнительно крупных, хорошо образованных, короткопризматических кристаллов ромбического вида или сростков мелких кристаллов, образующих тонкие корочки темнозеленого цвета. Остальные фосфаты по внешним признакам и парагенетическим отношениям можно объединить под одним общим названием — группа элита или псевдомалахита, так как по структуре и внешнему виду они напоминают малахит. Эти минералы можно также разделить на две группы: натечные с волокнистой или шестоватой структурой и явно агрегационно-кристаллические образования.

Во всех этих разновидностях очень редко встречаются монокристаллы. Чаще всего они бывают в виде сплошной массы, корок с гроздевидной поверхностью или мелких сталактитовидных образований с характерной лучистой структурой в форме расходящихся пучков. Часто наблюдаются

ся плотные тонковолокнистые образования с полосчатой структурой и яркозеленой блестящей поверхностью. Так выглядят элит, фосфорохальцит, дигидрит и тагилит. Поэтому макроскопически отличить их друг от друга совершенно невозможно, тем более, что они часто переслаиваются и постепенно переходят один в другой.

Несмотря на многочисленные химические анализы этой группы, до сих пор не удалось еще получить удовлетворительные результаты в отношении точного установления химического состава той или другой разновидности. Однако до настоящего времени все эти разновидности продолжают отличаться по разному содержанию воды.

Еще на первой стадии исследования фосфатов Меднорудянска появились две противоположные точки зрения. Р. Герман (1846), исследуя эти фосфаты, пошел по линии выделения из них отдельных разновидностей и установления новых минеральных видов, принимая за основу различное содержание в них воды, поскольку другие отличия установить было крайне трудно. Им был описан впервые для Меднорудянска (и России) фосфорохальцит и установлены новые минералы — тагилит и дигидрит.

А. Е. Норденшильд, исследуя те же самые фосфаты Меднорудянска спустя некоторое время после Р. Германа, пришел к совершенно другому выводу: все многообразие фосфорноокислых соединений меди, обнаруженных в Нижнетагильских рудниках, представлено двумя типами минералов — либетенитом и элитом; фосфорохальцит, дигидрит и тагилит представляют собой своеобразную кристаллическую разность элита. А. Е. Норденшильд тогда еще считал, что в большей своей части фосфаты представляют собой тонкую смесь с малахитом; так как воду обычно определяли как потерю при прокаливании, то содержание в фосфатах углекислоты приписывали содержанию воды. Хотя углекислота в фосфатах составляла не более 1%, однако соответственно небольшому весу воды она, несомненно, оказывала существенное влияние на получаемую формулу.

Возражая А. Е. Норденшильду, Р. Герман не мог привести убедительные доказательства своих выводов и ссылался на то, что А. Е. Норденшильд был менее счастлив и поэтому не мог найти все разновидности, которые удалось встретить ему.

Различные взгляды этих авторов, занимавшихся исследованиями фосфорноокислых соединений Меднорудянского месторождения, и малоубедительные доводы в пользу установленных минералов — тагилита, дигидрита и фосфорохальцита — наводят на мысль о необходимости ревизии этой группы минералов современными методами химического, термического и рентгено-структурного анализов на материалах и образцах, так широко представленных в Минералогическом музее Академии Наук СССР.

Некоторые из этих образцов оказались подлинниками исследований Р. Германа; они были получены от горного инженера Меднорудянского рудника И. А. Гамильтона, который в свое время предоставлял коллекцию собранных им минералов с рудника для исследования Р. Герману и впоследствии подарил их Музею Академии Наук.

Из этой коллекции тагилит оказался в Музее единственным образцом, который полностью соответствовал подлинному описанию Р. Германа. Все остальные музейные образцы тагилита, полученные от других исследователей, были обычными фосфатами меди, представляющими собой разновидности элита.

Чтобы не повторить подобной ошибки при ревизии этой группы минералов, мы обратились к подлинным описаниям минералов тагилита, дигидрита и фосфорохальцита, сделанным Р. Германом. Описания фосфатов

меди из Меднорудянского месторождения, которые обычно приводятся во всех минералогических справочниках, в большинстве случаев не соответствуют первичным подлинным описаниям авторов.

Тагилит, впервые описанный Р. Германом (1858), давшим минералу это название, был встречен в виде налетов, корочек на лимоните и губчатых поздраватых масс. Поверхность минерала неровная, шероховатая или землистая. Излом иногда вскрывает радиально-лучистую структуру, но чаще совершенно неровный и землистый. Цвет свежего минерала изумрудно-зеленый, при выветривании становится светлее. Тагилит при нажиме легко отделяется от минералов, которые он покрывает в виде корочек. Твердость его — 3. Удельный вес — 3,5. По внешнему виду его, как указывает Р. Герман, легко смешать с землистым малахитом, но от последнего он отличается отношением к соляной кислоте, в которой легко растворяется, без выделения углекислоты.

В минералогических справочниках тагилит описывается в виде почковидных, шаровидных агрегатов волокнистого строения с твердостью 3—4 и удельным весом 4,08. Эта характеристика, несомненно, больше соответствует элиту.

Дигидрит, по описанию Р. Германа, встречается обычно в кристаллической форме. Кристаллы развиты в виде ромбической призмы. Хорошие кристаллы этого минерала в Меднорудянке очень редки. Корочки дигидрита обычно покрывают бугорчатую массу фосфорохальцита, с которой они непосредственно не соприкасаются, а переслаиваются медной чернью, и легко от нее отделяются. Кристаллы темноизумрудного цвета с сильным стекляннным блеском, твердость — 4, удельный вес — 4,40.

Подобные образцы были обнаружены в большом количестве в коллекциях Музея под разными названиями. Они характеризуются своеобразным парагенезисом с черным сажистым минералом, который содержит также большое количество меди, кобальта и фосфора. Этот минерал еще не определен и находится в стадии исследования.

Фосфорохальцит, по Р. Герману, образует почковидные, гроздевидные, шаровидные, трубчатые, бугорчатые, пластинчатые и плотные массы. Иногда состоит из радиально-лучистых агрегатов, отчасти в виде изогнутых корочек. Поверхность блестящая. Излом занозистый, непрозрачный. Цвет на свежем изломе оливково-зеленый, переходящий в изумрудный с голубоватым оттенком. Снаружи и на старых изломах цвет темный. Твердость — 4—5; удельный вес — 4,0—4,4.

Эта характеристика фосфорохальцита полностью соответствует широко распространенному в Меднорудянке элиту.

Таким образом, указанные выше характеристики минералов — тагилита, дигидрита и фосфорохальцита включают, по сути говоря, все разнообразие встречающихся в Меднорудянском месторождении фосфатов, которые представлены в основном последними двумя разновидностями, часто переходящими друг в друга. Что касается тагилита, именно такого, который бы соответствовал описанию Р. Германа, то он был встречен только в одном образце.

По указанным выше характеристикам нам удалось отобрать в больших количествах только два последних минерала, которые были подвергнуты химическому и термическому анализам. Остальные фосфаты меди исследовались при помощи только спектрального, рентгено-структурного и тензиметрического анализов, требующих незначительного количества материала.

При сопоставлении результатов нами были получены данные, позволяющие установить, что разнообразные по внешнему виду медные фос-

формные соединения представляют собой не самостоятельные минеральные виды, а только лишь разновидности одного и того же минерала — элита.

Было произведено три химических анализа фосфатов с ярко выраженным внешним различным кристаллическим и агрегатным состоянием и встречающихся в сравнительно существенных количествах.

Первая разновидность — элит (а), представляющий собой натечное образование с плотной массой и гроздевидной поверхностью, с хорошо выраженными концентрическими кольцами, волокнистым строением и полосатой окраской. Внешняя оболочка гроздевидной поверхности светлого зеленовато-голубоватого цвета, слабо раскристаллизована с занозистым изломом и по краям не просвечивает; перед паяльной трубкой сильно растрескивается. Образец № 32926.

Вторая разновидность — элит (б) — представляет собой плотный кристаллический агрегат лучистого строения. В изломе хорошо просвечивает изумрудно-зеленым цветом. Взята в том же образце из оболочки, непосредственно лежащей на малахите.

Третья разновидность по внешности и структуре близка, по описанию Р. Германа, дигидриту; она представлена кристаллами в форме ромбической призмы, образующими корочку яркозеленого цвета, переслаивающуюся медной чернью; от последней эта разновидность легко отделяется. Минерал с неровной, шероховатой поверхностью, занозистым изломом, просвечивающий по краям. Образец № 9589 м.

Приводим результаты анализов, выполненных химиком-аналитиком Минералогического музея Академии Наук СССР Н. В. Воронковой:

Описаны	1	2	3
CuO	66,71	66,78	68,70
P ₂ O ₅	22,50	22,38	22,15
H ₂ O ⁺ }	7,96	7,94	7,72
H ₂ O ⁻ }			
As ₂ O ₃	—	—	0,30
V ₂ O ₅	—	—	1,66
Сумма	97,17	97,10	100,53

- 1 — элит (а). Внешняя оболочка гроздевидной поверхности, зеленовато-голубоватого цвета.
- 2 — элит (б). Плотно сросшиеся кристаллы лучистого строения, зеленого цвета.
- 3 — дигидрит. Кристаллические корочки яркозеленого цвета, просвечивающие по краям.

Для сравнения с этими анализами приводим химические анализы А. Е. Норденшильда (а) и Р. Германа (б), а также анализы фосфатов из других аналогичных месторождений (в).

Химические анализы одних и тех же медных фосфатов с разных месторождений Меднорудянска, Либетена, Рейнбрейтенбаха, а также анализы одних и тех же фосфатов из одного и того же месторождения, выполненные различными исследователями, дали весьма разноречивые результаты.

Такие расхождения отчасти могут быть объяснены трудностью отбора чистой мономинеральной фракции вследствие тесного взаимопрорастания фосфатов с другими медистыми минералами (карбонатами). Поэтому для более детального исследования минералов необходимо было применить более совершенные, современные методы рентгено-структурного и термического исследования. Эти методы весьма удобны прежде всего потому, что они требуют малого количества материала, вследствие чего всегда возможно повторить опыт.

(а)

Окислы	1	2	3	4	5	6
CuO	68,13	68,23	68,71	68,72	69,13	64,47
P ₂ O ₅	23,03	23,15	22,72	22,39	22,61	29,48
H ₂ O	7,83	7,25	7,30	7,04	7,00	3,68
CO ₂	0,81	1,00	1,18	1,11	1,05	0,82
SiO ₂	0,11	—	—	0,31	0,38	—
FeO	0,18	0,23	0,33	0,33	0,30	1,77
	100,09	99,86	100,24	99,90	100,47	100,22

- 1 — элит с бархатистой поверхностью, почкообразного сложения, при накаливании сильно растрескивается.
- 2 — элит с гладкой поверхностью, почкообразного строения, плотный и сплошной, при накаливании растрескивается.
- 3 — элит с гладкой поверхностью, почкообразный, плотный, почти аморфный, при накаливании растрескивается.
- 4 — фосфорохальцит — толстая кристаллическая кора с бархатной поверхностью, при накаливании слабо растрескивается.
- 5 — фосфорохальцит — толстая кристаллическая кора с бархатной поверхностью.
- 6 — либетенит меднорудянский (аналитик Хидениус).

(б)

Окислы	7	8	9	10	11	12
CuO	65,89	68,21	68,75	67,73	66,86	61,29
P ₂ O ₅	28,61	25,30	23,75	23,47	23,14	26,44
H ₂ O	5,50	6,49	7,50	8,80	10,00	10,77
FeO	—	—	—	—	—	1,50
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

- 7 — либетенит — короткопризматические кристаллы ромбического вида в тонких корочках.
- 8 — дигидрит — кристаллы в виде ромбической призмы; корочки, покрывающие бугорчатые массы фосфорохальцита, разделены медной чернью.
- 9 — фосфорохальцит — трубчатые массы с радиально-лучистой структурой и плотной поверхностью.
- 10 — фосфорохальцит — пластинчатые массы, искривленные в отдельных участках.
- 11 — элит радиально-лучистый с плотной поверхностью.
- 12 — тагилит — налеты и корочки на лимоните, образующие губчатые и гроздевидные массы в виде бородавок и цветной капусты.

(в)

Оксиды	13	14	15	16	17	18
SnO	63,9	66,94	66,55	65,74	68,74	68,20
P ₂ O ₅	28,7	29,44	22,51	25,70	21,52	24,70
H ₂ O	7,4	4,01	9,03	8,56	8,62	5,97
FeO	—	—	2,11	—	—	—
	100,00	100,39	100,20	100,00	98,88	98,87

13 — либетенит из Либетена (Венгрия), аналитик Кюн (Kühn).

14 — либетенит из Либетена (Венгрия), аналитик Бертье (Bertier).

15 — псевдомалахит из Эля Рейнбрейтенбаха, крупнолучистый, травяно-зеленый в парагенезисе с кварцем, аналитик А. Е. Норденшильд

16 — элит из Рейнбрейтенбаха, аналитик Бергман (Bergman).

17 — фосфорохальцит из Рейнбрейтенбаха, аналитик Кюн (Kühn).

18 — дигидрит из Рейнбрейтенбаха, аналитик Арфведсон (Arfvedson).

Для спектрального анализа было отобрано 12 проб медных фосфатов, преимущественно из Меднорудянского месторождения; анализы были выполнены спектральной лабораторией Института геологических наук Академии Наук СССР научным сотрудником Л. Н. Индиченко (табл. 1).

Данные спектрального анализа показали, что характерными элементами-примесями для всех разновидностей фосфорных соединений, включая даже либетенит, являются мышьяк и ванадий.

Остальные элементы, как, например, кобальт, никель, цинк, барий и др., которые присутствуют не постоянно и не во всех образцах, относятся к механическим примесям других минералов.

Основные элементы — медь и фосфор — проявляют исключительно постоянную интенсивность линий, что указывает на значительное их содержание.

Количественно-химический анализ дигидрита показал, что средняя интенсивность спектральных линий мышьяка соответствует примерно содержанию его 0,3%, а сильная интенсивность линий ванадия — 0,93%.

Присутствие в фосфатах меди, мышьяка и ванадия, очевидно, обусловлено близкими ионными радиусами пентавалентных положительных соединений $Ri P = 0,35\text{Å}$; $Ri V = 0,40\text{Å}$; $Ri As = 0,3-0,4\text{Å}$; поэтому они могут изоморфно замещать друг друга. Аналогично тому, как в оливините фосфор замещает мышьяк, так и здесь, очевидно, мышьяк и ванадий могут замещать фосфор.

Наличие мышьяка в фосфорных соединениях меди и присутствие фосфорных солей в мышьяковистом минерале меди — оливините — указывает на возможное существование изоморфного ряда между арсенатом меди, оливинитом и фосфатом меди, либетенитом. Все остальные фосфорные соединения меди (элит, дигидрит, тагилит, фосфорохальцит и др.) и подобного типа арсенаты меди являются, по видимому, промежуточными соединениями, различающимися количественным содержанием воды, с одной стороны, и преобладанием в них одного из элементов фосфора или мышьяка — с другой.

Термическое исследование медных фосфатов было произведено в термической лаборатории Института геологических наук Академии Наук СССР А. И. Цветковым, а тензиметрические кривые обезвоживания — О. Карповой.

Результаты спектрального анализа фосфатов

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
As	Средняя	Средняя	Слабая	Слабая	Слабая	Слабая	Средняя	Выше средней	Средняя	Слабая	Слабая	Средняя
P	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная
Pb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Ничт. следы	Оч. слабая
Cu	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная	Оч. сильная
Zn	Следы	—	—	—	—	Следы	Слабая	Средняя	—	—	Слабая	—
Co	—	—	—	—	Оч. слабая	—	—	Оч. слабая	—	—	—	—
Ni	—	Ничт. следы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	Сильная	Сильная	Средняя	Средняя	Следы	Следы	Сильная	Выше средней	Выше средней	Средняя	Средняя	—
Ba	Средняя	Слабая	—	—	—	—	Выше средней	Слабая	—	Слабая	—	—
Ca	Сильная	Сильная	Средняя	Средняя	Сильная	Оч. слабая	Сильная	Выше средней	Сильная	Средняя	Выше средней	Выше средней
Al	Средняя	Слабая	Средняя	Оч. слабая	Слабая	Ничт. следы	Слабая	Оч. слабая	Средняя	Слабая	Следы	Слабая
Mg	Средняя	Средняя	Слабая	Оч. слабая	Слабая	Оч. слабая	Выше средней	Средняя	Слабая	Слабая	Слабая	Слабая
Mn	—	Оч. слабая	—	—	—	—	Средняя	Слабая	Ничт. следы	Слабая	Ничт. следы	Ничт. следы
Fe	Следы	Следы	Слабая	Оч. слабая	Оч. слабая	Следы	Выше средней	Слабая	Слабая	Оч. слабая	Средняя	Средняя
Ti	Оч. слабая	Оч. слабая	Ничт. следы	Оч. слабая	—	—	Ничт. следы	—	Слабая	Следы	—	Ничт. следы
Si	Средняя	Средняя	Выше средней	Слабая	Слабая	Следы	Средняя	Выше средней	Слабая	Выше средней	Средняя	Средняя

1 — элит (а). Внешняя оболочка гравелистой поверхности; обр. № 32926 (Меднорудянок). 2 — элит (б). Внутренняя оболочка, непосредственно лежащая на малахите; обр. № 32926 (Меднорудянок). 3 — элит — хорошо образованные лучистые кристаллы; обр. № 5245^а (Меднорудянок). 4 — элит на Турбинского рудника голубого цвета с полосчатой окраской, волокнистого сложения, не просвечивающий в изломе; обр. № 14725. 5 — фосфорохальцит, по внешнему виду очень похожий на элит; обр. № 30876 (Меднорудянок). 6 — фосфорохальцит из Рейнбейтенбаха в монокристаллах; обр. № 52455. 7 — дигидрит — кристаллическая корочка темнозавурдного цвета; обр. № 9589 м (Меднорудянок). 8 — дигидрит — кристаллы темнозеленого цвета; обр. № 24839 (Меднорудянок). 9 — дигидрит — кристаллические корочки с шероховатой поверхностью; обр. № 4751 (Меднорудянок). 10 — тапигит из колленций Гамильтона, соответствующий описанию Р. Германа, похож на вышлеченный малахит; обр. № 30883 (Меднорудянок). 11 — либегенит — хорошо образованные кристаллы; обр. № 34880 (Меднорудянок). 12 — либегенит — кристаллы из Либетена (Венгрия), обр. № 30886.

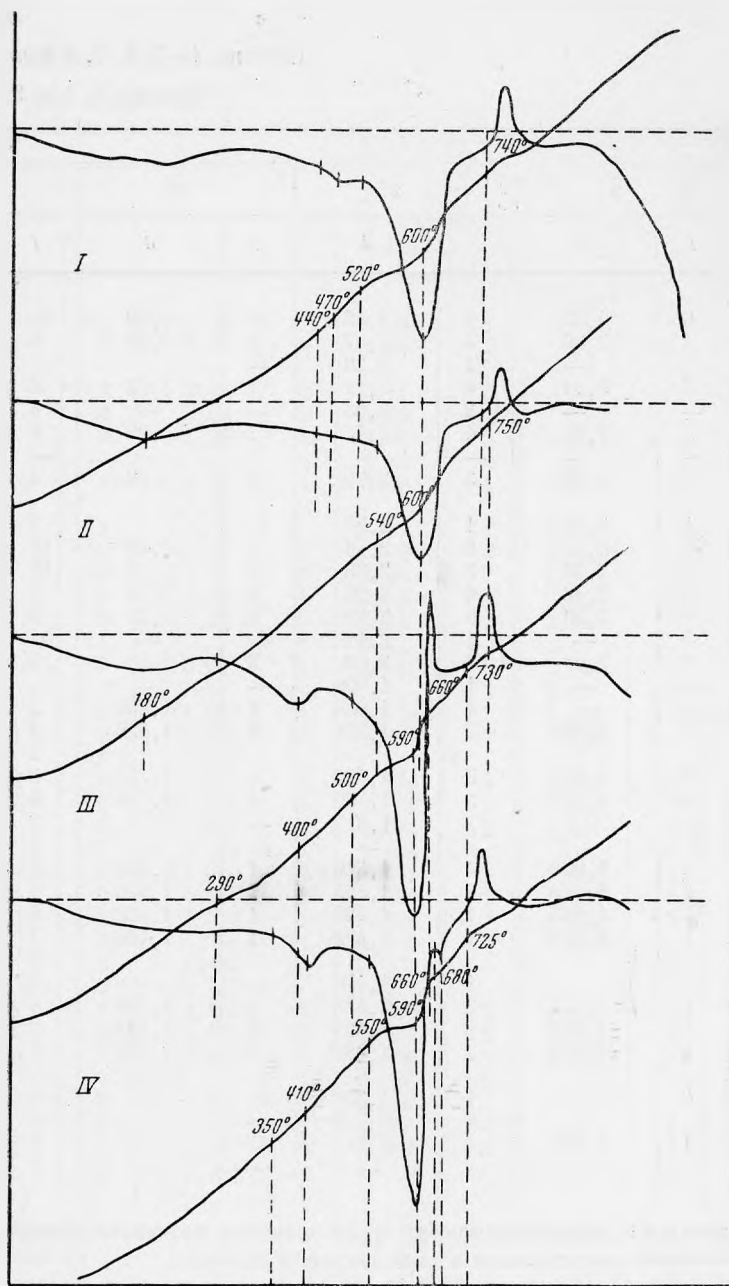


Рис. 1. Кривые нагревания фосфатов меди

I — элит зеленого цвета из Меднорудянска; *II* — элит голубого цвета из Турьинского рудника; *III* — элит (б) зеленого цвета из Меднорудянска; *IV* — догидрит в виде корки зеленого цвета из Меднорудянска.

Дебаграммы

Образцы 1—3, 5, 7, 8 были сняты при

Образцы 4, 6 и 9 при Сг-излу

№ линий	№ о б р а							
	1		2		3		4	
	I	d		d	I	d	I	d
1	6	4,42	7	4,48	6	4,48	10	4,39
2	4	3,36	5	3,47	3	3,47	6	3,42
3	—	—	1	3,28	—	—	—	—
4	3	3,41	4	3,11	1	3,12	6	3,10
5	—	—	2	3,04	—	—	6	3,03
6	2	2,95	4	2,95	1	2,95	6	2,94
7	—	—	—	—	—	—	—	—
8	2	2,70	3	2,70	2	2,72	4	2,69
9	1	2,55	1	2,56	—	—	1	2,53
10	7	2,42	8	2,43	7	2,43	10	2,41
11	7	2,38	8	2,38	7	2,38	10	2,37
12	5	2,32	6	2,32	5	2,32	8	2,30
13	5	2,23	6	2,23	5	2,24	9	2,21
14	—	—	1	2,11	—	—	—	—
15	1	2,09	2	2,08	3	2,09	3	2,07
16	—	—	1	1,999	—	—	—	—
17	—	—	1	1,944	1	1,959	2	1,923
18	2	1,854	2	1,854	1	1,856	1	1,890
19	2	1,757	5	1,757	3	1,759	1	1,837
20	3	1,727	5	1,730	4	1,739	8	1,752
21	—	—	2	1,672	—	—	8	1,721
22	—	—	—	—	—	—	1	1,663
23	2	1,600	—	—	—	—	2	1,613
24	2	1,555	4	1,596	1	1,601	4	1,586
25	1	1,525	4	1,555	1	1,556	9	1,548
26	1	1,491	1	1,523	1	1,526	9	1,521
27	—	—	2	1,493	1	1,496	2	1,499
28	—	—	1	1,458	—	—	2	1,481
29	1	1,432	3	1,433	—	—	3	1,458
30	1	1,420	1	1,433	1	1,433	4	1,427
31	1	1,386	3	1,419	1	1,422	3	1,410
32	—	—	2	1,389	1	1,389	7	1,385
33	—	—	—	—	—	—	—	—
34	—	—	1	1,350	—	—	4	1,341
35	—	—	1	1,332	—	—	8	1,326
	1	1,313	1	1,313	—	—	8	1,315
	—	—	—	—	—	—	9	1,305

Примечание. Фигурные скобки ({} обозначают, что линии межплоскостных расстояний представлены в виде широкой полосы.

1 — элит (а) — внешняя оболочка гроздевидной поверхности; обр. № 32926. (Меднорудянск).

2 — элит (б) — внутренняя оболочка, лежащая на малахите; элит зеленого цвета; обр. № 32926. (Меднорудянск).

3 — элит голубоватого цвета; обр. № 14725 (Турьинский рудник).

4 — элит — хорошо образованные лучистые кристаллы; обр. № 52459 (Меднорудянск).

Таблица 2

фосфатов меди

Fe-излучения; $2R = 57,9 \text{ \AA}$, $d = 0,6 \text{ см}$ чения; $2R = 57,4 \text{ \AA}$, $d = 0,6 \text{ см}$

в ц о в

5		6		7		8		9	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
6	4,63	10	4,42	7	4,48	7	4,45	10	4,39
4	3,42	6	3,41	4	3,44	5	3,43	1	3,41
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	3,12	6	3,11	4	3,11	5	3,12	—	—
—	—	6	3,04	3	3,04	—	—	2	3,12
2	2,96	6	2,95	4	2,96	5	2,97	—	—
—	—	—	—	4	2,83	—	—	—	—
2	2,69	4	2,69	1	2,70	4	2,71	1	2,64
—	—	—	2,63	—	—	—	—	—	—
—	—	1	2,53	—	—	1	2,55	—	—
7	2,42	10	2,42	7	2,43	7	2,43	—	—
7	2,37	10	2,37	7	2,38	7	2,38	8	2,39
6	2,31	8	2,31	5	2,32	2	2,32	5	2,30
6	2,24	9	2,22	6	2,22	7	2,24	9	2,21
—	—	—	—	1	2,12	—	—	—	—
4	2,06	3	2,08	1	2,08	3	2,09	2	2,07
—	—	—	—	—	—	2	2,01	—	—
—	—	2	1,923	1	1,944	2	1,931	2	1,932
1	1,851	1	1,889	1	1,854	2	1,858	—	—
—	—	1	1,837	—	—	—	—	—	—
4	1,757	8	1,753	3	1,759	4	1,761	7	1,757
4	1,727	8	1,722	4	1,730	5	1,736	7	1,722
—	—	1	1,664	1	1,674	2	1,671	1	1,669
—	—	2	1,612	1	1,624	—	—	1	1,614
1	1,574	4	1,585	2	1,598	3	1,596	4	1,590
3	1,555	9	1,548	3	1,556	2	1,555	9	1,547
1	1,525	9	1,522	2	1,525	1	1,527	8	1,521
1	1,490	2	1,498	1	1,495	1	1,492	—	—
—	—	2	1,481	—	—	—	—	9	1,481
—	—	3	1,457	—	—	—	—	1	1,459
1	1,424	4	1,425	2	1,433	2	1,434	1	1,429
2	1,401	3	1,409	2	1,417	2	1,419	1	1,411
2	1,385	7	1,385	2	1,386	3	1,388	9	1,387
—	—	—	—	1	1,366	—	—	1	1,361
—	—	4	1,341	1	1,350	—	—	1	1,345
—	—	8	1,327	1	1,330	—	—	1	1,332
1	1,311	8	1,314	1	1,312	—	—	10	1,319
—	—	9	1,304	—	—	—	—	10	1,306

5 — фосфорохальцит — внешне похож на элит (а) голубого цвета; обр. № 30876. (Меднорудянский).

6 — фосфорохальцит в монокристаллах; обр. № 52455 (из Рейнбрейтенбаха).

7 — дигидрит — кристаллическая корочка темноизумрудного цвета; обр. № 9589м (Меднорудянский).

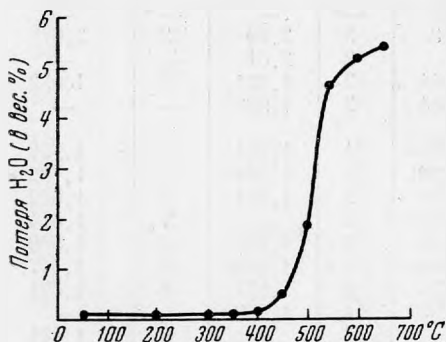
8 — дигидрит — кристаллы лучистого строения темвозеленого цвета; обр. № 24839.

9 — тагилит — из коллекции И. А. Гамильтова, внешне напоминает выветрелый малахит (Меднорудянский).

Кривые нагревания фосфатов меди (рис. 1) удалось получить только для тех образцов, которые были представлены более или менее значительными скоплениями, т. е. из элита, встречающегося в виде почковидных и гроздевидных образований с радиально-лучистым и слоистым строением (рис. 1, I и III). Хорошо образованные и полностью раскристаллизованные массы элита темнозеленого цвета часто принимаются за дигидрит, тагилит или фосфорохальцит (рис. 1, IV). Для сравнения мы привели кривые нагревания типичного элита из Турьинских медных рудников (рис. 1, II). Внешне турьинский элит очень похож на меднорудянский, но отличается от последнего по цвету. Меднорудянский элит обычно зеленого цвета, с блестящей поверхностью и концентрическим строением (рис. 1, I), а турьинский — с той же структурой, но голубоватого цвета (рис. 1, II).

Несмотря на резкие внешние отличия, кривые для них получились совершенно одинаковые. У остальных двух образцов: элита — обр. № 32926 (рис. 1, III) и дигидрита — обр. № 9589м (полностью раскристаллизованная разновидность элита; рис. 1, IV) кривые нагревания, за исключением одного экзотермического пика, также во многом оказались аналогичными первым кривым.

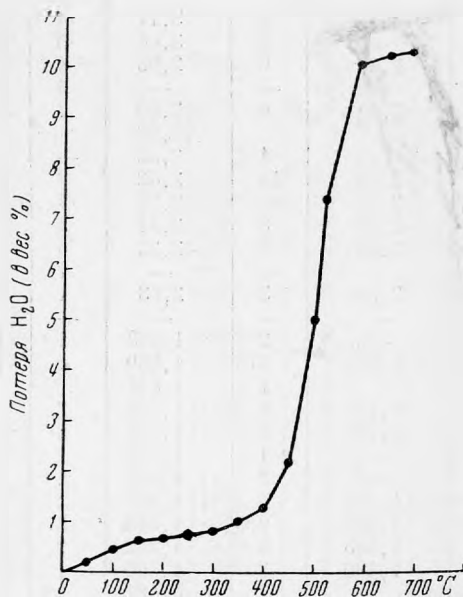
Из всего количества воды,



Температура (в $^{\circ}C$)	H_2O в %
50	0,03
200	0,03
300	0,01
350	0,03
400	0,05
450	0,40
500	1,17
550	2,93
600	0,46
650	0,14

5,25

Рис. 2. Тензиметрическая кривая выделения воды либетенита из Меднорудянска. Обр. № 34880.



Температура (в $^{\circ}C$)	H_2O в %
t_K	—
50	0,19
50	—
100	0,23
100	—
150	0,15
150	—
200	0,09
200	—
250	0,09
250	—
300	0,14
300	—
350	0,27
350	—
400	0,85
400	—
450	2,89
450	—
500	2,41
500	—
530	2,64
530	—
600	0,17
600	—
650	0,06
650	—

10,18

Рис. 3. Тензиметрическая кривая выделения воды дигидрита из Меднорудянска. Обр. № 24839.

содержащейся в фосфатах, значительная часть выделяется при температуре 590 — 600°. Эта эндотермическая реакция должна рассматриваться как выделение связанной кристаллизационной воды. Термографическое изображение выделения низкотемпературной адсорбционной воды наблюдается на всех дифференциальных кривых в виде пологого провисания.

На тензиметрических кривых обезвоживания либетенита (рис. 2) и дигидрита (рис. 3), содержащих неодинаковое количество воды, обнаруживается постепенная и незначительная отдача ее до 400°. При дальнейшем повышении температуры происходит быстрая отдача воды в интервале от 400 до 550°.

Отсутствие экспериментальных данных термографических исследований подобных фосфорных соединений меди не дает возможности делать

Таблица 3

Дебаграммы либетенита

Fe-излучение		$2R = 57,9 \text{ \AA}$		$d = 0,6 \text{ см}$		
№ линии	О б р а з ц ы					
	1		2		3	
	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
1	4	5,81	4	5,79	4	5,79
2	6	4,76	6	4,76	6	4,74
3	4	3,70	1	4,12	4	3,70
			9	3,69	—	—
4	1	3,20	1	3,20	2	3,19
5	7	2,90	7	2,89	7	2,90
6	8	2,62	8	2,62	8	2,62
7	4	2,55	4	2,53	4	2,54
8	4	2,38	4	2,37	4	2,37
9	4	2,31	4	2,30	4	2,29
10	2	2,06	1	2,05	3	2,06
11	3	1,915	2	1,909	3	1,915
12	3	1,860	2	1,858	2	1,858
13	5	1,712	5	1,710	6	1,712
14	4	1,663	4	1,667	5	1,663
15	5	1,616	5	1,612	6	1,616
16	5	1,578	5	1,572	6	1,578
17	5	1,545	5	1,543	6	1,546
18	5	1,478	4	1,473	5	1,470
19	5	1,455	4	1,452	5	1,456
20	1	1,339	2	1,339	1	1,343
21	2	1,313	2	1,314	2	1,315
22	3	1,279	3	1,280	3	1,280
23	3	1,263	3	1,261	3	1,265
24	1	1,236	1	1,236	2	1,236
25	3	1,097	2	1,096	4	1,097
26	4	1,056	4	1,057	4	1,058
27	4	1,034	4	1,034	—	—

1 — либетенит; обр. № 30886 (месторождение Либетен, Венгрия).

2 — либетенит; обр. № 34880 (Меднорудянский, Нижний Тагил).

3 — либетенит; обр. № 4751 (Меднорудянский). В коллекциях числился как дигидрит.

Физические свойства

Название минерала и его состав	N_g	N_m	N_p	$N_g - N_p$	Осность, знак	Угол оптических осей и дисперсия	Оптическая ориентировка
Дигидрит $5CuO \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$	1,805	1,762	1,719	0,086	Двуосный положительный и отрицательный	Почти 90° $r < v$ сильная $2V = 50^\circ$	$xc = 22^\circ$ z близка к b
То же	1,910	1,870	1,670	0,240	То же	$r > v$ сильная	То же
Псевдомалахит (фосфорохальцит) $6CuO \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$	1,807	1,807	1,73	0,077	Двуосный отрицательный и положительный	$2E = 95^\circ$	Почти прямое погасание
То же	1,845	1,835	1,789	0,056	Отрицательный	$2V = 50^\circ$	То же
Тагилит $4CuO \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$	1,850	1,840	1,690	0,16		Малый	Удлиненный
Элит — водный фосфат Cu	1,862	1,850	1,785	0,077		$2V = 50^\circ$	—
Элит $Cu_5[PO_4]_2[OH]_4H_2O$	1,864	1,857	1,805	0,059	Двуосный отрицательный	$2V = 45^\circ$	Погасание прямое
Либетенит $4CuO \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$	1,789	1,745	1,702	0,087		$2V = 85^\circ$ $r > v$ сильная	$x = b$ $y = c$

какие-либо сравнения и выводы. Однако можно сделать сопоставление данных кривых нагревания с данными тензиметрических кривых обезвоживания, которое показывает, что медные фосфаты, до сих пор известные как самостоятельные минералы — элит, тагилит, фосфорохальцит, псевдомалахит и др. — представляют собой чисто структурные (агрегатные) разновидности одного минерала, подобно малахиту, который по внешнему виду можно разделить на большое количество разновидностей.

Наиболее убедительно подтверждают высказанное нами предположение данные рентгено-структурного анализа, приведенные в табл. 2.

Таблица 4

ства фосфатов

Система и габитус	Спайность	Цвет	Другие свойства	Примечание
Моноклиная или триклиная. Кристаллы и корки, волокна	(010) несовершенная	Темный изумрудно-зеленый	Твердость 4,5—5; уд. вес 4,44; плавкость 2	Растворяется в HCl, плеохроизм: <i>x</i> — синевато-зеленый, <i>y</i> — желтовато-зеленый, <i>z</i> — темный синевато-зеленый
То же	То же	То же	То же	То же
Моноклиная, волокнистые массы	—	Зеленый	Твердость 4,5; уд. вес 3,6—4,1; плавкость 2	Растворяется в HNO ₃
То же	—		То же	То же
Моноклиная, конкреции	(010) ясная	Зеленый	Твердость 3—4; уд. вес 4,68; плавкость 2—2,5	Растворяется в кислотах
—	—		—	По Штрунцу, аналогичен псевдомалахиту и фосфорохальциту
Ромбическая. Почковидное концентрически зональное строение	В одном направлении весьма совершенная	Темнезеленый и голубой	Твердость 4—4,5; уд. вес 3,8—4,27	Перед паяльной трубкой сильно растрескивается, чернеет, сплавляется в коралек меди, в HNO ₃ растворяется
Ромбическая. Удлиненное строение	(100) (110) слабая	Оливково-зеленый	Твердость 4; уд. вес 3,7; плавкость 2—2,5	Растворяется в кислотах. Плеохроизм: <i>x</i> — бледно-зеленый до желтого, <i>y</i> — яркозеленый до зеленовато-желтого, <i>z</i> — желтый до желтовато-зеленого

Межплоскостные расстояния (дебаегранмы) различных фосфатов меди из Меднорудьянска месторождения выполнены и рассчитаны научным сотрудником П. Н. Слудской в рентгено-структурной лаборатории Института геологических наук Академии Наук СССР.

В порядке эксперимента исследованные образцы фосфатов были сняты частью при железном излучении, частью — при хромовом. При хромовом излучении получились более четкие изображения линий по всей дебаегранме, тогда как при железном излучении линии, все как правило, наблюдались с весьма слабой интенсивностью, а чаще все даже сливалось и не было заметно никаких линий.

Межплоскостные расстояния с достаточной убедительностью показывают, что разнообразные медные фосфаты Меднорудянского месторождения представляют собой единый минеральный вид. Полная аналогия в межплоскостных расстояниях девяти разных по внешности образцов вряд ли может быть случайностью. Таким образом, можно считать, что структуры приведенных выше образцов вполне одинаковы.

На рентгенограмме дигидрита (табл. 2, обр. 7) мы наблюдаем седьмую порядковую линию с интенсивностью 4 ($d = 2,83$), не характерную для остальных образцов. Наличие такой линии можно объяснить возможной незначительной примесью в дигидрите малахита, поскольку эта линия весьма характерна для последнего. Что касается тагилита, то на его рентгенограмме линии наблюдаются несколько расширенными и размытыми. Этот характер линий указывает на дисперсность вещества.

Для либетенита, несмотря на близость по химической формуле с разбираемыми нами фосфатами меди, полученные межплоскостные расстояния резко отличаются от таковых приведенных выше медных фосфатов (табл. 3). Это указывает на то, что либетенит является самостоятельным минеральным видом, имеющим собственную кристаллическую структуру, и, очевидно, отличается от других близких ему по парагенезису медных фосфатов отсутствием гигроскопической воды.

До сих пор главным признаком, по которому различались фосфаты меди между собой, были оптические свойства. Константы их приведены в табл. 4. Остальные физические свойства фосфатов в большинстве случаев аналогичны.

Цвет — от темнозеленого до светлоголубого, твердость — от 4 до 5, а для рыхлых разновидностей — 3—4. Удельный вес — в пределах от 3,8 до 4,44, причем характерно, что эти различия можно наблюдать в одном и том же минерале.

Спайность — от весьма совершенной до несовершенной. Система — от моноклинной, триклинной предположительно до ромбической. Оптические константы, как правило, не постоянны даже для одной и той же разновидности и колеблются, как и все вышеописанные свойства, в некоторых пределах.

Все это указывает на то, что оптически эта группа минералов изучена далеко недостаточно, и вряд ли только оптические данные могут служить критерием при их диагностике.

Особенно отчетливо это отмечается у дигидрита. Он двуосен, но может быть как положительным, так и отрицательным. Показатели преломления изменяются в очень широких пределах: N_g — колеблется от 1,805 до 1,910; N_p — от 1,670 до 1,719. В этот интервал колебаний входят показатели преломления почти всех остальных фосфатов меди.

Значительное колебание оптических констант характерно также для псевдомалахита (фосфорохальцита); более постоянны в этом отношении тагилит и элит.

Для тагилита известны более определенные константы, но, судя по характеристике образцов из Тагила и Моравии (Банат), по которым Ларсен (Larsen, 1921) определял оптические данные, тагилит описывается как тонковолокнистый, с удлиненными волокнами минерал, что далеко не соответствует подлинному описанию, сделанному Р. Германом и, особенно, тем образцам тагилита, которые имеются в Музее Академии Наук СССР. Это, по всей вероятности, образцы обычного элита. Ларсен, приводя константы для тагилита, в заключение высказал сомнение в существовании этого минерала, как самостоятельного вида.

ВЫВОДЫ

1. Все разнообразие медных фосфатов, известных в Меднорудянке под названиями: элит, псевдомалахит, фосфорохальцит, дигидрит и тагилит, — как можно заключить на основании проведенного нами исследования, представляют собой один минеральный вид, объединяемый под общим названием элита.

Этот вывод следует распространить на тот же тип минералов из других месторождений. По данным изучения структур этой группы минералов, Штрунц (Strunz, 1949) также отождествлял с дигидритом элит, псевдомалахит, фосфорохальцит, объединяя их под общим названием луннита и выделяя их в самостоятельную группу дигидрит — арсеноклазит триклинно-пинакоидального вида и псевдоромбической разновидности. Тагилит, очевидно, как сомнительный минерал, Штрунц под вопросом относит к тагилит-эвхроитовой группе моноклинной системы, т. е. к фосфатам со средними катионами и посторонними анионами. Однако он не проводил никаких исследований тагилита.

2. Оптические данные не могут служить критерием в диагностике медных фосфатов. Разнообразие оптических констант, часто весьма неодинаковых даже для одной и той же разновидности фосфата, пока еще трудно объяснить. Но судя по данным большого количества спектральных анализов, указывающих на присутствие в них мышьяка и ванадия, можно высказать предположение, что изменение оптических констант в фосфатах обусловлено именно большим или меньшим содержанием этих элементов.

3. Наличие в фосфатах существенных примесей мышьяка и в арсенатах фосфора указывает на возможное существование ограниченного изоморфного ряда, крайними членами которого являются оливинит (арсенат) и либетенит (фосфат), а фосфаты в виде элита и арсенаты, типа деревянистой медной руды, очевидно, являются промежуточными соединениями этого изоморфного ряда.

ЛИТЕРАТУРА

- [Герман Р.] H e r m a n n R. Ueber die natürliche Verbindungen der Arsensäure mit Kupferoxyd [О природных соединениях мышьяковой кислоты с окислами меди].
[Герман Р.] H e r m a n n R. Untersuchungen Russischen Mineralien. Ueber die Zusammensetzung der phosphorsauren Kupfererze. Journ. für prakt. Chemie, XXXI, S. 175, 1846. [Исследование русских минералов. О совместном нахождении фосфорнокислых медных руд].
[Герман Р.] H e r m a n n R. Bemerkungen ueber Phosphorochalcit und Ehlit. Journ. für prakt. Chemie, LXXIII, S. 215, 1858. [О фосфорохальците и элите].
Н о р д е н ш и л ь д А. Е. Исследования некоторых соединений меди, встречающихся в Нижнетагильских рудниках. Горный журнал, № 10, стр. 23, 1857.
D o e l t e r C. Handbuch der Mineralchemie. Bd. III, S. 436—441, 1918.
L a r s e n E. S. The Microscopic determination of the non opaque minerals. U. S. Geological Survey Bull., 679, p. 140, 1921.
S t r u n z H. Mineralogische Tabellen, zweite Auflage, S. 162, 1949.