

Л. К. ЯХОНТОВА, Г. А. СИДОРЕНКО

**МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОХР  
ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ АРСЕНИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

Академик С. С. Смирнов (1951) в свое время указывал на необходимость изучения «несульфидного» лимонита — охр, свойственных конечному этапу формирования зоны окисления рудных месторождений с несульфидной первичной минерализацией. Эта потребность, к сожалению, остается на сегодняшний день и является особенно острой, когда речь идет о первичных рудах железистого сульфоарсенидного (арсенопиритового), арсенидного (леллингитового, саффоритового) и смешанного сульфоарсенидно-арсенидного состава. Именно в этих случаях охры из зоны окисления обладают внешними признаками, сходными с «сульфидным» лимонитом, природу которого, как известно, определяют гидроокисно-железистый (гётит, гидрогётит) и сульфатный (ярозит) компоненты.

Понятно, что макроскопическое сходство охр на месторождениях с различной первичной минерализацией затрудняет их использование в качестве индикатора на характер оруденения и тем самым дезориентирует в вопросах оценки последнего при поисковой работе по окисленным выходам.<sup>1</sup>

Лимонитоподобные охры из зоны окисления арсенопиритовых руд сравнительно недавно были детально изучены В. Н. Дубининой (1966). Для них был показан преимущественно скородитовый, т. е. железисто-мышьяковый состав. Эти данные являются первыми в исследовании минеральной природы «сульфоарсенидного» лимонита.

В настоящей работе приведены данные по изучению охр, развитых в зоне окисления Ховуаксинского месторождения (Тува), где они связаны с конечным этапом окисления железистых и железосодержащих никель-кобальтовых арсенидов — леллингита, саффорита (до 10% Fe) и шмальтина (до 5% Fe) и, следовательно, служат примером «арсенидного» лимонита.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ПРИРОДЫ ОХР**

В литературе отмечалось (Яхонтова, 1961; Яхонтова, Сергеева, 1972), что образование охр в зоне окисления арсенидных никель-кобальтовых месторождений, в том числе и на Ховуаксинском связано с дальнейшим преобразованием более раннего продукта окисления арсенидов — ховахита, являющегося метастабильным по химизму и свойствам арсенатным образованием, близким к гелевым системам.

Среди охр в ховуаксинской зоне окисления широким распространением пользуются два их типа: 1) «структурные» охры, представленные псевдоморфозами по изолированным (в карбонате) кристаллам и зернам арсени-

дов (в основном, шмальтина), наследующими псевдоморфную же природу более раннего ховахсита, и 2) «неструктурные» охры в виде гнезд, корок и неправильных скоплений, которые развиваются на месте ховахсита, образуящегося по саффориту и смешанным шмальтин-саффоритовым агрегатам.

«Структурные» охры. В составе «структурных» охр месторождения главная роль принадлежит смольяниновиту, нами открытому и детально исследованному (Яхонтова, 1956; Яхонтова, Сергеева, 1972; Яхонтова и др., 1973). Этот арсенат был также описан из Карагемского и Владимировского рудопроявлений Горного Алтая (Баженев, 1958; Шишкин, 1958).

Как показали проведенные исследования, кристаллохимическая формула смольяниновита  $Fe_2^{III}CaR_3^{II}[AsO_4]_4 + 0 \cdot 11H_2O$ , где R — Ni, Co, Mg, характеризуется переменным содержанием отмеченных трех элементов, изоморфно замещающих друг друга. По общему химическому составу  $Fe_2O_3 \cdot CaO \cdot 3RO \cdot 2As_2O_5 \cdot 11H_2O$  смольяниновит близок к арсениосидериту —  $2Fe_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 2As_2O_5 \cdot 8H_2O$  и к его разности — юкониту  $3Fe_2O_3 \cdot 2,5 CaO \cdot 2As_2O_5 \cdot 16H_2O$ , являясь возможным никель-кобальтовым аналогом этих арсенатов (табл. 1).

Таблица 1

Химические анализы типичных охр, арсениосидерита и юконита (в вес.%)

| Компоненты                     | «Неструктурные» охры |                    | «Структурные» охры | Арсениосидерит (Дана и др., 1954) | Юконит (Traill, 1970) |
|--------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------------|
|                                | порошковатая, мягкая | комковатая, грубая | смольяниновит      |                                   |                       |
| SiO <sub>2</sub>               | 10,9                 | 10,2               | Не обн.            | —                                 | —                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,6                  | 2,3                | 1,2                | —                                 | —                     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13,4                 | 24,5               | 9,8                | 30                                | 36                    |
| CaO                            | 9,2                  | 11,3               | 3,4                | 16                                | 10                    |
| MgO                            | 4,3                  | 0,8                | 3,2                | —                                 | —                     |
| CoO                            | 3,6                  | 1,6                | 8,6                | —                                 | —                     |
| NiO                            | 3,9                  | 0,9                | 9,1                | —                                 | —                     |
| CO <sub>2</sub>                | 1,1                  | 1,0                | Не обн.            | —                                 | —                     |
| As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 35,2                 | 30,5               | 38,5               | 42                                | 34                    |
| H <sub>2</sub> O ±             | 15,2                 | 17,4               | 23,7               | 12                                | 20                    |
| Нер. ост.                      | Не обн.              | Не обн.            | 2,6                | —                                 | —                     |
| Сумма                          | 99,4                 | 100,5              | 100,1              | 100                               | 100                   |

Аналитик Г. А. Арапова (ИГЕМ АН СССР).

В упомянутой выше работе (Яхонтов и др., 1973) показано не только химическое, но и рентгенографическое родство между смольяниновитом и арсениосидеритом. Для минерала допущена слоистая, упорядоченная только в слое структура с параметрами ромбической ячейки  $a_0$  6,4,  $b_0$  11,7 и  $c_0$  21,9 Å (табл. 2).

Смольяниновиту свойственны псевдоморфозы по кристаллам и зернам хлоантит-шмальтина или по отдельным хлоантит-шмальтиновым зонам в саффорит-шмальтиновых зональных агрегатах, предварительно ховахситизированных. В псевдоморфозах арсенат охряно-желтый тонко пластинчатый. Каждая пластинка, отвечающая отдельной микрозоне зонального кристалла арсенида, имеет волокнистое строение. Длина волоконцев кристаллов составляет доли микрона.

## Рентгеновская характеристика охр и арсениосидерита

| hkl             | Арсениосидерит<br>(Михеев, 1957) |    | «неструктурные охры» |    |                    |    | Смоляниновит<br>(Яхонтова и др.,<br>1973) |    |
|-----------------|----------------------------------|----|----------------------|----|--------------------|----|---|----|
|                 |                                  |    | комковатая, грубая   |    | мягкая, порошковая |    |   |    |
|                 |                                  | I  | d/n                  | I  | d/n                | I  | d/n                                       | I  |
| 001             | 8,95                             | 10 | 15,13                | 5ш | 21,94              | 5ш | 21,94                                     | 10 |
| 010             | —                                | —  | —                    | —  | 11,90              | 4ш | 11,58                                     | 8  |
| —               | 7,11                             | 2  | —                    | —  | —                  | —  | —   | —  |
| 100             | —                                | —  | —                    | —  | 6,68               | 5ш | —   | —  |
| 020             | 5,64                             | 7  | 5,57                 | 5  | —                  | —  | —   | —  |
| —               | (3,55)                           | 4  | (3,54)               | 1  | —                  | —  | (3,51)                                    | 2  |
| —               | —                                | —  | —                    | —  | 3,35               | 5  | —   | —  |
| 200             | 3,261                            | 7  | 3,25                 | 5  | 3,25               | 2  | 3,20                                      | 6  |
| 003             | 2,953                            | 8  | —                    | —  | —                  | —  | —   | —  |
| 040             | 2,768                            | 10 | 2,778                | 4ш | 2,80               | 2  | 2,92                                      | 5  |
| —               | 2,644                            | 8  | —                    | —  | —                  | —  | —   | —  |
| —               | 2,608                            | 5  | —                    | —  | —                  | —  | 2,59                                      | 1  |
| 006             | —                                | —  | 2,581                | 1  | —                  | —  | —   | —  |
| —               | 2,502                            | 9  | —                    | —  | —                  | —  | —   | —  |
| 050             | —                                | —  | 2,246                | 1  | —                  | —  | —   | —  |
| 004             | 2,202                            | 7  | —                    | —  | —                  | —  | —   | —  |
| —               | 1,835                            | 5  | —                    | —  | —                  | —  | —   | —  |
| —               | —                                | —  | (1,794)              | 1  | —                  | —  | (1,797)                                   | 1  |
| —               | 1,761                            | 7  | —                    | —  | —                  | —  | —   | —  |
| —               | 1,693                            | 8  | —                    | —  | —                  | —  | —   | —  |
| 400             | 1,636                            | 7  | 1,632                | 3  | —                  | —  | 1,642                                     | 5  |
| —               | 1,486                            | 10 | —                    | —  | —                  | —  | —   | —  |
| 080             | 1,447                            | 10 | —                    | —  | —                  | —  | 1,486                                     | 2  |
| 0010            | —                                | —  | 1,507                | 1  | —                  | —  | —   | —  |
| $a_0, \text{Å}$ | 6,54                             |    | 6,52                 |    | 6,68               |    | 6,40                                      |    |
| $b_0, \text{Å}$ | 11,18                            |    | 11,18                |    | 11,12              |    | 11,72                                     |    |
| $c_0, \text{Å}$ | 8,45                             |    | 15,25                |    | 22,2               |    | 21,9                                      |    |

По причине генетической связи с арсенидами и внешнему сходству с обычным («сульфидным») лимонитом смоляниновитовые охры были названы «арсенидным» лимонитом. Морфологические особенности этих охр позволили их отнести к типу «структурных» охр зоны окисления.

Практический интерес к «структурным» охрам заключается в высокой концентрации в их составе главных рудных элементов месторождения — Co и Ni (до 9% каждого).

*«Неструктурные» охры.* Этот тип охр значительно шире распространен в зоне окисления Ховуаксинского месторождения. Их образования в виде неправильных гнезд и скоплений тонкого порошкового или грубого комковатого сложения в еще большей степени проявляют сходство с лимонитом из «железных шляп» сульфидных и железорудных месторождений.

В «неструктурных» охрах всегда содержатся видимые глазом механические примеси таких минералов, как кварц, эритрин, остаточный ховахсит, кальцит, арсенат — беловит. Предварительно из образцов была выделена пелитовая фракция (метод простого отмучивания в воде), составившая 85% от исходного веса пробы в тонких мягких охрах и 70% в грубых ком-

коватых. В дальнейшем эта фракция, однообразная под лупой и микроскопом, детально исследовалась.

При микроскопическом исследовании в пробах обнаружены неправильные тонкозернистые агрегаты желтой окраски без плеохроизма с очень низким двупреломлением ( $ng - nr = 0,002 - 0,006$  и колеблющимся средним (агрегатным) показателем преломления ( $n = 1,635 - 1,670$ ). Установлено также присутствие редких зерен халцедоновидного кварца. Под электронным микроскопом (метод суспензии) видно, что охры сложены неправильными слабо просвечивающими зернами размером в  $0,1 - 0,5 \text{ мк}$ .

Спектральным анализом в образцах определены такие главные элементы, как Si, Al, Ca, Mg, As, Fe, Co, Ni (целые %), а также разнообразные примеси: Ba, Sr, V, Ti, Cr (от десятых до сотых долей %), Cu и Bi (до 0,1 %), Ag (0,01—0,001), Pb, Mo, Sb, Sc (следы). Эти данные интересны в том отношении, что показывают наличие в составе «неструктурных» охр примесей рудогенных (Co, Ni, Fe, Pb, Cu, Sb, Bi и др.) и литогенных (Ba, Sr, V, Cr и др.) элементов, что свидетельствует о формировании охр в условиях одновременного глубокого окисления рудных минералов и выветривания вмещающих оруделение пород.

Восемь полных химических анализов пелитовой фракции охр, выполненных нами, разделились на две группы в соответствии с их морфологическими разностями. В табл. 1 приведены два типичных анализа, характеризующих мягкие порошковатые и грубые комковатые «неструктурные» охры.

Результаты химических анализов оказались близкими между собой и уложились в общую формулу  $(0,7-1,7)Fe_2O_3 \cdot (1-1,5)CaO \cdot (1,3-0,3) \cdot [(Mg, Ni, Co)O] \cdot As_2O_5 \cdot (6-7)H_2O$  с дробными переменными коэффициентами. При этом формулы с левыми коэффициентами характеризуют химический состав мягких охр, а с правыми — грубокомковатых.

Согласно химическим данным основа «неструктурных» охр принадлежит кальций-железистому арсенатному веществу, приближающемуся по составу к таким образованиям зоны окисления, как смольяниновит, арсениосидерит, юконит (табл. 1). При расчете анализов на формулы  $SiO_2$ ,  $CO_2$  и часть  $CaO$  отнесены на примесь кварца и кальцита.

Различия в составе охр заключаются в заметном колебании количества  $Fe_2O_3$  (16—30%),  $CoO$  (0,2—4%) и  $NiO$  (0,8—4%), т. е. главных рудных элементов. Характерно всегда высокое и более постоянное содержание в них  $As_2O_5$  (до 40%),  $CaO$  (9—13%) и  $H_2O$  (18—20%). Мягкие порошковатые охры оказались более близкими к смольяниновиту и служат, как и этот арсенат, высокими концентраторами Co и Ni. Грубые комковатые «неструктурные» охры, наоборот, имеют химическое родство с арсениосидеритом — юконитом. Содержание Co и Ni в их составе ограничено 1—1,5%.

Химизм «неструктурных» охр находится под контролем обстановки их формирования — минеральным составом первичных рудных агрегатов (сочетание шмальтина, сафлорита и леллингита) и вмещающих пород (карбонатизированные скарны и карбонатное выполнение жил), а также характером ховахситизации арсенидов. Большое значение имеет конечная стадия развития зоны окисления, когда совершается выравнивание составов первичных минеральных комплексов. Отсюда сложилась химическая однотипность охр, возник единый уровень их карбонатизации (по расчету 2—3%  $CaCO_3$ ) и кремнеземистости ( $SiO_2$  около 10%).

Для выяснения природы «неструктурных» охр и определения в них возможных минеральных примесей были выполнены ИК-спектроскопические, термические и рентгенографические исследования пелитовых фракций типовых образцов.

Инфракрасные спектры (рис. 1) были записаны с помощью спектрофотометра UR-10 в диапазоне  $3000 - 400 \text{ см}^{-1}$  (аналитик Л. С. Солнцева, ВИМС). Они отразили несомненно арсенатную основу охр (колебания

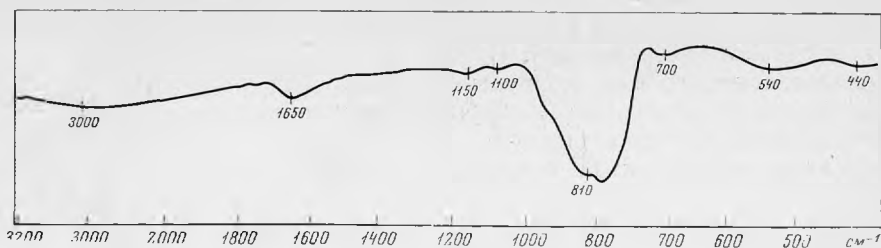


Рис. 1. ИК-спектры «неструктурных» охр

440 и 810  $\text{см}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям арсенатного аниона) и наличие в них воды молекулярного типа (деформационное колебание 1650  $\text{см}^{-1}$ ). Характер спектра, наличие в нем дополнительных слабых колебаний 1150, 1100, 700 и 540  $\text{см}^{-1}$  позволяют предполагать содержание в пробах примеси аморфизированного «кварцевого» опала (Плюснина и др., 1970). Общая диффузность спектра и слабое расщепление главной (арсенатной) полосы поглощения свидетельствуют о тонкодисперсной природе охр и слабой упорядоченности их структурной основы.

Типичная термограмма описываемых охр, полученная из навески 10—15 мг на пирографе Сыромятникова со скоростью нагревания 66°/мин. (аналитик Л. И. Рыбакова, ВИМС), приведена на рис. 2. Она содержит

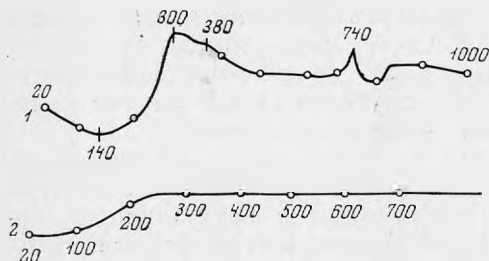


Рис. 2. Термограмма (1) и дегидратационная кривая (2) «неструктурных» охр

широкий эндотермический эффект при 140° С (потеря воды, соответствующая весовой потере на дегидратационной кривой) и два эндотермических эффекта (300—380 и около 740° С), первый из которых соответствует гелевым частям или полностью аморфизированным системам (Maskenzie, 1957), а второй — арсенатам и связан с разрушением их кристаллической решетки. Таким образом, результаты термического и ИК-спектроскопического исследований «неструктурных» охр оказались в полном согласии.

Осталось проанализировать рентгеновские данные, представленные в табл. 2. Рентгенограммы получены с использованием рентгеновской камеры типа РКГ. Съемка проводилась с применением нефильтрованного излучения железного антиматода. Рассмотрение результатов этого исследования показывает:

1 Все образцы «неструктурных» охр принадлежат к очень тонкодисперсной плохо раскристаллизованной, но одной фазе — многие линии на порошкограммах широкие, диффузные, а вся дифракционная картина очень слабая.

2 Индексирование порошкограмм выявило только базальные отражения, что свойственно двумерно упорядоченным слоистым веществам. Возможна ромбическая сингония. Параметры «*a*» и «*b*» во всех случаях оказались одни и те же, но «толщина слоя» у мягких порошковатых охр составила около 22, а у грубых — около 15 Å, т. е. была различной.

3) «Неструктурные» охры по характеру рентгенограмм легко сопоставляются с арсениосидеритом, в порошкограмме которого их отражения определяют «нулевые» линии. Возникает представление скорее о ромби-

ческой, а не тетрагональной или гексагональной сингонии арсениосидерита и о трехмерно упорядоченной слоистой структуре этого минерала с теми же, что и у охр, базальными параметрами (6,5 и 11 Å), но с межслоевым расстоянием, уменьшенным до 9 Å.

4) Мягкие порошковатые охры проявили особо большое сходство со смольяниновитом, который, по-видимому, составляет их основу. Грубокомковатые разности «неструктурных» охр по общей рентгеновской картине и по «толщине слоя» (15 Å), наоборот, заметно приближены к собственно арсениосидериту.

## ВЫВОДЫ

1) Охры из зоны окисления арсенидных никель-кобальтовых месторождений, так называемый «арсенидный лимонит», представлены «структурными» (псевдоморфозы по кристаллам и зернам арсенидов, и «неструктурными» (неправильные скопления, гнезда) разностями.

2) «Структурные» охры сложены смольяниновитом — водным арсенатом  $Fe^{3+}$ , Ca, Co и Ni.

3) «Неструктурные» охры имеют также кальций-железисто-арсенатный, но переменный химический состав. При этом более однородные порошковатые охры проявили химическое и рентгеновское родство со смольяниновитом, а грубокомковатые разности их — с арсениосидеритом.

4) Смольяниновитовый тип охр представляет собой высокий концентрат Co и Ni.

## Литература

- Баженов А. И. Смольяниновит из Горного Алтая. Изв. Томского политехн. инст. 1958, 90.
- Дубинина В. Н. Мышьяковые руды зоны окисления месторождений Восточного Забайкалья. — В сб. «Вопросы генезиса и закономерности размещения эндотенных месторождений». М., «Недра», 1966.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. Т. II, полутом 2, М., ИЛ, 1954.
- Милеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Плюсина И. И., Малеев М. Н., Ефимова Г. А. Исследование скрытокристаллических разновидностей кремнезема методом ИК-спектроскопии. — Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 9.
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1951.
- Шишкин Н. Н. Минералогическое изучение Владимирского кобальтового месторождения. — Сборник техн. информ. Гипроникель, 1958, № 1—2.
- Яхонтова Л. К. Новый минерал — смольяниновит. Труды МГРИ, 1956, 29.
- Яхонтова Л. К. Бурые и желтые продукты окисления шмальтина и саффорита. — Труды Минер. музея АН СССР, 1961, вып. 12.
- Яхонтова Л. К., Сергеева Н. Е. Электронномикроскопическое изучение ховахита и смольяниновита. — Труды Минер. музея АН СССР, 1972, вып. 21.
- Яхонтова Л. К., Сидоренко Г. А., Сергеева Н. Е., Рыбакова Л. И. Новые данные для смольяниновита. — В сб. «Конституция и свойства минералов», т. 7. Киев, «Наукова думка», 1973.
- Mackenzie R. C. The differential thermal investigation of clays. London, 1957.
- Truill R. A catalogue of canadian minerals. Ottawa, Ed. Geol. Surv. of Canada, 1970.