

УДК 551.311.231

## ПСЕВДОМАЛАХИТ ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ МЕДНОРУДЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

*В.С. Пономарев*

*Институт геологии и геохимии УрО РАН*

Псевдомалахит был впервые открыт Клаптором в 1801 году [3], он указывает его под названием “зеленая медь”. Само название псевдомалахит минерал получил в 1813 году от Хаусмана. Слово “псевдо” (греч.) означает ложный, “малахит” – минерал малахит. Назван минерал из-за близости агрегатов псевдомалахита с малахитом. Многие минералоги, изучавшие минералогию Меднорудянского месторождения в прошлом, называли псевдомалахит разными названиями такими, как: “тагилит”, “элит”, “дигидрит”. Они считали, что они представляют различные минеральные виды так, как форма выделения и получаемые химические анализы того времени не соответствовали ранее найденному псевдомалахиту. Таким образом “тагилит” был описан Германом в 1846 году. Он получил следующую химическую формулу  $Cu_5(PO_4)(OH)xH_2O$  и был назван по месту первой находки на Меднорудянском месторождении в районе г. Н. Тагила. Соловьев [4] отмечал, что “тагилит” на Меднорудянском месторождении встречается в виде мелких кристалликов и почковидных или шаровидных землистых агрегатов, выросших на бурый железняк. Позднее он был отмечен [2] в ассоциации с асперолитом на натеках “серого камня” в охряно-желтых глинах у контакта с известняками в выработках Авроринской шахты. Соловьев так же отмечал, что в некоторых полированных образцах пористого бурого железняка он наблюдал тагилит в виде тонкокристаллических выполняющих полости в куприте. Он описывал радиально-лучистое строение агрегатов тагилита и изумрудно-зеленую окраску. Отдельные индивиды имеют ясную спайность (010). Иногда на корочках тагилита развивается тонкий слой лучистого малахита или скопления самородной меди, покрытые в свою очередь так же малахитом.

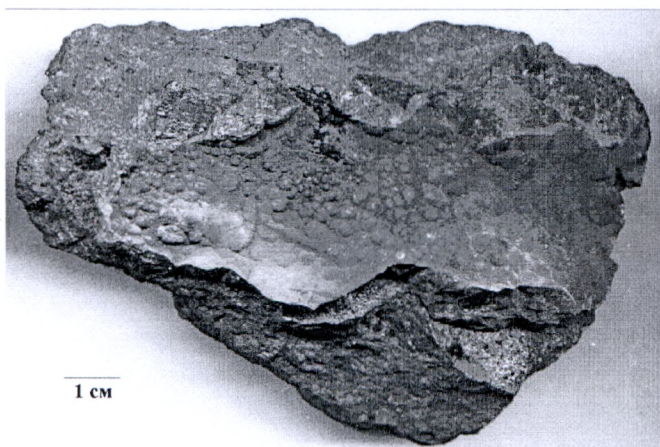
В том же 1846 году на Меднорудянском месторождении Герман описал другой “похожий” на псевдомалахит и тагилит минерал дигидрит с химической формулой  $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ . Он описал плотные агрегаты дигидрита, тонкокристаллические корочки, реже друзы, состоящие из мелких таблитчатых кристаллов, развивающихся на натеках малахита в полостях бурого железняка. Герман отмечал, что псевдомалахит имеет



моноклинную сингонию, но кристаллы для измерения были очень мелкие (до 2 мм), которые в большинстве случаев были представлены сростками. Цвет кристаллов изумрудно-зеленый, черта - "ярьмедянка", блеск сильный стеклянный. Ю.С. Соловьев отмечает, что исследуемые им кристаллы дигидрита были размером до 1 мм, блеск кристаллов алмазный, твердость 5 по шкале Мооса. Некоторые изученные Соловьевым кристаллы агрегаты были покрыты тонким слоем лучистого малахита.

После изучения структуры дигидрита и тагилита Нордельшейдом А.Е. [6], Берри, Сумину Н.Г. и Лощевой Н.К. эти минералы были дискредитированы так, как идентичны псевдомалахиту. Непосредственно псевдомалахит, как отдельный минерал Ю.С. Соловьев описывает в виде почковидных агрегатов, корок натечного или тонкокристаллического строения на лимоните и малахите. Мощность корочек описываемого Ю.С. Соловьевым псевдомалахита варьирует от 0,005 до нескольких миллиметров. Еремеев П.В., описывал, штуф с псевдомалахитом из Меднорудянского месторождения указывает, что минерал имеет желковато-скорлуповатые слои, и сопровождаются красным железняком, мелкими таблитчатыми кристаллами гематита и скоплениями тенорита.

Автором псевдомалахит был найден в северной, северо-западной части Меднорудянского карьера, а так же на дне карьера в шурфе. Некоторые из изучаемых образцов были переданы частным коллекционером г. Н.Тагила и Шмаковым Ю.М.



**Рис. 1.** Натечный агрегат псевдомалахита на лимоните, Меднорудянского м-е, 5 x 7 x 4 см.

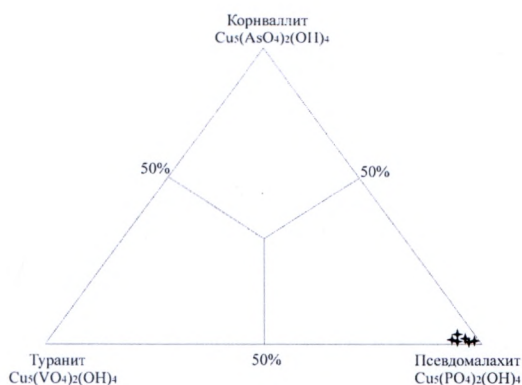
Выделения псевдомалахита можно разделить на два морфологических типа:

1. Кристаллический псевдомалахит: А.) Радиально-лучистые агрегаты зональной окраски различных оттенков зеленого цвета, размером от 1.0 до 7.0 мм (рис.4).

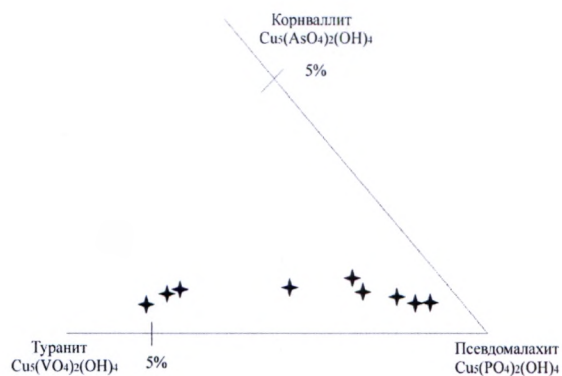
Б.) отдельные таблитчатые кристаллы или сростки кристаллов изумрудно-зеленого, до черно-зеленого цвета размером до 1 мм. Часто кристаллы расщеплены.

2. Натечные агрегаты (рис.1): мощность таких агрегатов от 0,5 до первых см. Цвет светло-зеленый, голубовато-зеленый, серо-зеленый.





**Рис. 2.** Диаграмма трехкомпонентной изоморфной смеси псевдомалахита, корнваллита и туранита.



**Рис. 3.** Фрагмент диаграммы трехкомпонентной изоморфной смеси псевдомалахита, корнваллита и туранита.

Минерал имеет стеклянный блеск, твердость 4,5-5 по шкале Мооса.

Химический состав псевдомалахита был определен на кафедре минералогии геологического факультета МГУ, аналитик Н.Н. Кононкова на приборе Camebax SX 50.

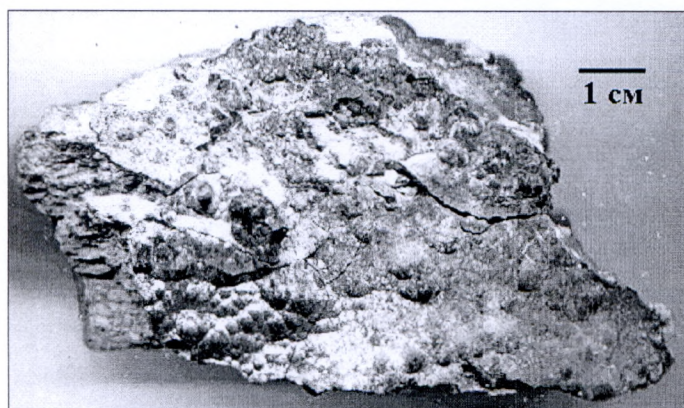
После обработки полученных микрозондовых анализов были рассчитаны следующие кристаллохимические формулы:

1.  $(\text{Cu}_{4.96}\text{Ni}_{0.01}\text{Ca}_{0.01})_{4.98}[(\text{PO}_4)_{1.97}(\text{AsO}_4)_{0.01}(\text{VO}_4)_{0.01}]_{1.99}(\text{OH})_{3.99}$
2.  $(\text{Cu}_{4.94}\text{Zn}_{0.02}\text{Ni}_{0.01})_{4.97}[(\text{PO}_4)_{1.93}(\text{AsO}_4)_{0.03}(\text{VO}_4)_{0.02}]_{1.98}(\text{OH})_{3.96}$
3.  $(\text{Cu}_{5.07}\text{Zn}_{0.02})_{5.09}[(\text{PO}_4)_{1.89}(\text{AsO}_4)_{0.02}(\text{VO}_4)_{0.02}]_{1.93}(\text{OH})_{4.02}$
4.  $(\text{Cu}_{4.96}\text{Ca}_{0.01})_{4.97}[(\text{PO}_4)_{1.91}(\text{VO}_4)_{0.04}(\text{AsO}_4)_{0.02}]_{1.97}(\text{OH})_{4.04}$
5.  $(\text{Cu}_{4.81}\text{Zn}_{0.02}\text{Ca}_{0.01})_{4.84}[(\text{PO}_4)_{2.02}(\text{VO}_4)_{0.03}(\text{AsO}_4)_{0.01}]_{2.06}(\text{OH})_{3.86}$
6.  $(\text{Cu}_{4.92}\text{Ni}_{0.01})_{4.93}[(\text{PO}_4)_{1.86}(\text{VO}_4)_{0.07}(\text{AsO}_4)_{0.05}]_{1.98}(\text{OH})_{4.03}$
7.  $(\text{Cu}_{4.99}\text{Ni}_{0.01})_{5.00}[(\text{PO}_4)_{1.83}(\text{VO}_4)_{0.10}(\text{AsO}_4)_{0.02}]_{1.95}(\text{OH})_{4.06}$
8.  $(\text{Cu}_{4.92}\text{Fe}_{0.01})_{5.04}[(\text{PO}_4)_{1.83}(\text{VO}_4)_{0.08}(\text{AsO}_4)_{0.03}]_{1.94}(\text{OH})_{4.04}$
9.  $(\text{Cu}_{4.66}\text{Fe}_{0.07}\text{Ca}_{0.01}\text{Zn}_{0.01})_{4.75}[(\text{PO}_4)_{2.05}(\text{VO}_4)_{0.08}(\text{AsO}_4)_{0.02}]_{2.15}(\text{OH})_{3.77}$

Полученные анализы псевдомалахита из зоны окисления Меднорудянского месторождения отличаются от анализов псевдомалахита встречающихся в литературе. Почти во всех анализах указанных в литературе отмечается повышенное содержание меди. Так же в химических анализах псевдомалахита из литературных источников наблюдается повышенное относительно теоретического содержание воды, до 8,64 масс. %.

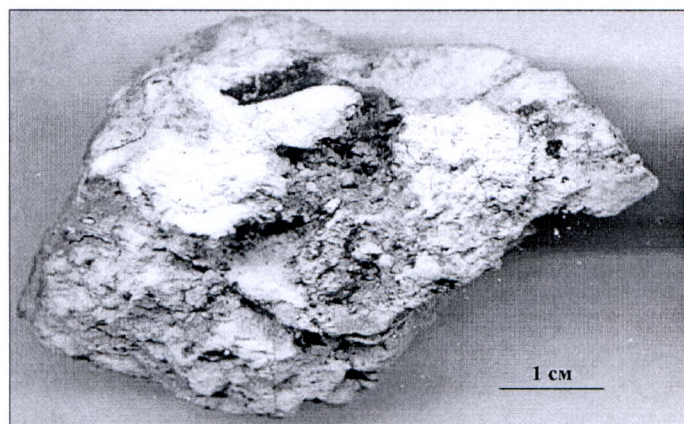


После получения кристаллохимических формул псевдомалахита можно отметить, что кроме меди в состав катионной части входят: цинк, кальций, никель и железо. Сумма всех примесей не превышает 0,09 ф.е. Содержание ванадия в кристаллохимической формуле 7 (проба 1, 4) достигает 0,10 ф.е., а содержание мышьяка колеблется от тысячных долей до 0,05 ф.е. В полученных анализах наблюдается примесь  $(\text{SiO}_2)^{4-}$ . Так как вхождение в структуру псевдомалахита кремнезема неизвестно ее можно объяснить присутствием механической примеси кварца или хризоколлы, поэтому группировка  $(\text{SiO}_2)^{4-}$  не учитывалась при расчете кристаллохимических формул.



**Рис. 4.** Радиально-лучистый агрегат псевдомалахита на породе, Меднорудянское м-е, 7 x 5 x 4 см.

После обработки кристаллохимических формул была построена треугольная диаграмма трехкомпонентной изоморфной смеси псевдомалахита, корнваллита и туранита на которой звездочками отмечена область исследуемого псевдомалахита (рис. 2). На рисунке 3 показан фрагмент этой диаграммы. По содержанию  $(\text{VO}_4)^{3-}$  шесть точек лежат в области до 3 мол. % и 3 точки (формулы 5,6,7) находятся в области 5 мол. %. Так как в анализах 5, 6 и 7 отмечено повышенное содержание  $(\text{VO}_4)^{3-}$  (от 4,12 до 5,13 мол. %) и доказана возможность вхождения ванадия в структуру минерала, была выделена на месторождении ванадий содержащая разновидность псевдомалахита (рис. 5).



**Рис. 5.** Корочка ванадийсодержащего псевдомалахита (темно-зеленый) на хризоколле, Меднорудянское м-е, 4 x 3 x 3 см.



Таблица 1

**Литературные данные химического состава псевдомалахита [1]**

Компоненты	1	2	3	4	5	6
CuO	71,44	69,02	69,25	71,73	68,74	69,10
FeO	-	-	0,19	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,00	23,23	23,86	20,87	21,52	24,65
H <sub>2</sub> O	8,20	8,09	6,76	7,40	8,64	6,25
Сумма	99,64	100,34	100,06	100,00	98,90	100,00

*Примечание:* 1 – Рудник Лас-Косте, Тарн, Франция; 2 – Н. Тагил; 3 – Рейнбрейтбах, Германия; 4 – Гиншберг, Германия, аналитик Кун; 5 – Рейнбрейтбах, Германия, аналитик Кун; 6 – теоретический состав псевдомалахита с химической формулой Cu<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub> [5].

Таблица 2

**Химический состав псевдомалахита из зоны окисления Меднорудянского месторождения**

Компонент	1	2	3	4	5	6(M70)	7(M1,4)	8	9
CuO	68,40	69,23	69,57	67,79	68,85	67,41	67,70	68,59	68,20
SO <sub>3</sub>	0	0	0,04	0,11	0,09	0,08	0,06	0,08	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24,36	24,04	23,15	23,33	25,77	22,69	22,18	22,29	26,78
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,29	0,61	0,36	0,45	0,22	0,99	0,49	0,51	0,46
SiO <sub>2</sub>	0,18	0,36	0,32	0,18	0,28	0,41	0,31	0,36	0,76
FeO	0,04	0	0,02	0,02	0	0	0,05	0,07	0,98
ZnO	0,05	0,29	0,23	0,07	0,22	0,07	0	0	0,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,03	0	0,01	0	0,01	0,01	0	0,32
CaO	0,06	0,03	0,06	0,10	0,07	0,02	0,04	0,05	0,14
NiO	0,15	0,08	0	0	0	0,12	0,12	0,01	0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	0,31	0,25	0,66	0,52	1,04	1,54	1,24	0,13
CrO <sub>3</sub>	0,07	0,03	0	0	0,07	0,06	0	0,06	0,07
H <sub>2</sub> O	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25
Сумма	100,02	101,25	100,25	98,96	102,34	99,16	98,74	99,25	104,23

*Примечание:* Содержание H<sub>2</sub>O было рассчитано из теоретической формулы псевдомалахита.

Рентгенограмма порошка псевдомалахита из Меднорудянского месторождения была снята в рентгеноструктурной лаборатории УГГГА на приборе ДРОН-2,0, аналитик Сапожникова Н.Г. Полученные рентгенограммы почти полностью совпадают с эталоном из картотеки ASTM (карточка 13-28). Межплоскостные расстояния псевдомалахита из зоны окисления Меднорудянского месторождения приведены в сравнении с межплоскостными расстояниями псевдомалахита из картотеки ASTM (табл. 3). После получения данных о межплоскостных расстояниях с помощью программы «Krist» были рассчитаны параметры элементарной ячейки псевдомалахита, которые приводятся в сравнении с параметрами из литературных источников (табл. 4).



Таблица 3

## Рентгенограмма псевдомалахита из Меднорудянского месторождения

Эталон из картотеки ASTM (карточка 13-28)			Меднорудянское м-е Проба 1, 4		Меднорудянское м-е Проба М70	
d, Å	I	hkl	d, Å	I*	d, Å	I*
8,51	<10	200	-	-	-	-
4,78	10	210	4,76	1	4,82	2
4,49*	100	001	4,48*	10	4,56*	10
3,46*	50	410	3,48*	4	3,47*	5
3,34	<10	111	-	-	3,32	<1
3,256	<10	211	3,27	1	3,28	1
3,11*	40	-401	3,12*	3	3,12*	4
3,05	30	401	3,06	2	3,07	4
3,02	<10	-311	-	-	-	-
2,95*	40	311	2,97*	2	2,99*	4
2,92	30	510	2,93	2	2,94	2
2,867	10	020	2,88	1	2,88	1
2,832	10	120	2,83	1	2,85	1
2,724*	30	-411	2,71*	2	2,73*	2
2,70	10	411	-	-	2,70	1
2,561	20	320	2,56	1	2,56	1
2,468*	30	-511	2,45*	1	2,48*	2
2,443*	60	511	2,43*	4	2,43*	6
2,418*	60	-601	-	-	2,42*	4
2,386*	70	601	2,39*	4	2,39*	5
2,324*	50	-221	2,32*	3	2,33*	3
2,234*	40	321	2,23*	5	2,34*	4
2,190	10	611	-	-	2,19	1
2,129	10	-421	2,11	1	2,13	1
2,094	20	421	2,09	1	2,10	2
2,018	10	620	-	-	2,02	1
1,993	10	810	1,992	1	1,999	1
1,961	10	521	-	-	1,971	1

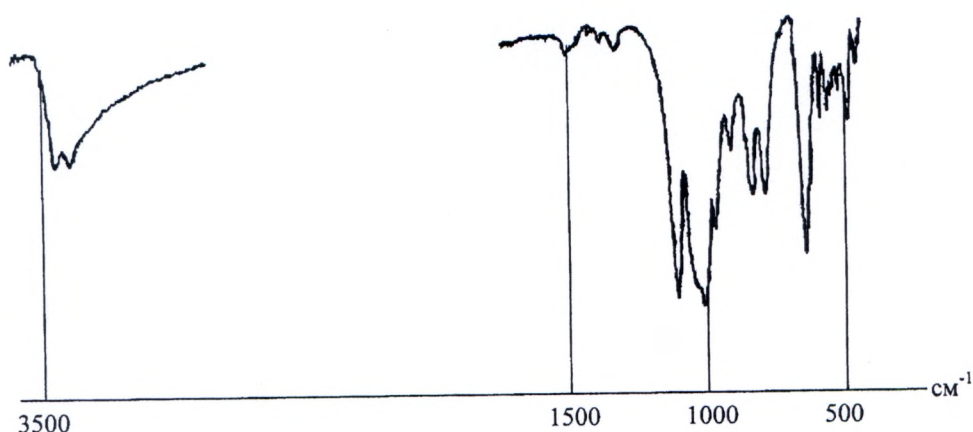
Примечание: \*- межплоскостные расстояния, по которым рассчитывались параметры элементарной ячейки псевдомалахита.

Таблица 4.

## Межплоскостные расстояния псевдомалахита из Меднорудянского месторождения.

Параметр	Месторождения				
	Рейнбрейтбах, Германия [1]	Эль, Германия [1]	Эталон из ASTM	Меднорудянское	
				Обр. 1, 4	Обр. М70
a <sub>0</sub>	17.00±0.1	17.07±0.05	16.25±0.002	16.02±0.003	16.66±0.001
b <sub>0</sub>	5.75±0.03	5.75±0.02	5.79±0.001	5.89±0.001	5.83±0.001
c <sub>0</sub>	4.48±0.03	4.48±0.02	4.66±0.001	4.62±0.002	4.76±0.01
β	90±1 <sup>0</sup>	90.57±0.15 <sup>0</sup>	90.50±0.009 <sup>0</sup>	91.14±0.01 <sup>0</sup>	91.20±0.01 <sup>0</sup>

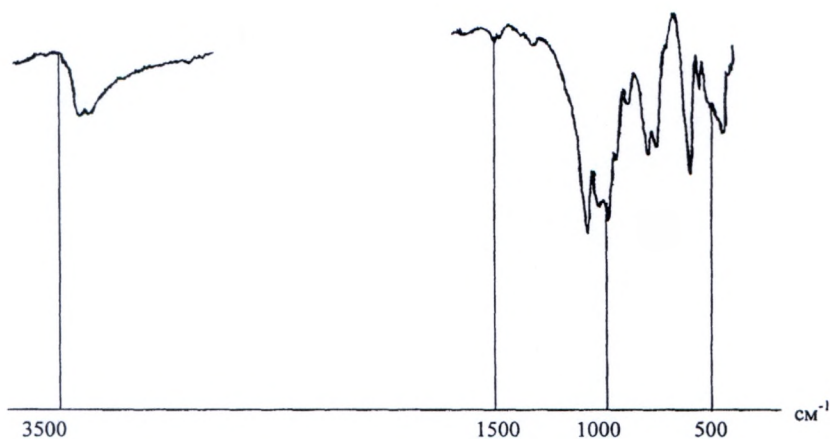
Полученные данные несколько расходятся с литературными данными. Так параметр  $a_0$  в псевдомалахите из Меднорудянского месторождения несколько занижен по сравнению с псевдомахитом из других месторождений, это видно из таблицы 4. Параметры  $b_0$ ,  $c_0$  и угол  $\beta$  – имеют большие значения, чем в литературном источнике. Это может объясниться вхождением в структуру псевдомалахита атома с атомным радиусом большей величины, чем у фосфора, что так же может указывать на изоморфное замещение атомов фосфора атомами ванадия.



**Рис. 6.** ИК-спектр псевдомалахита из Меднорудянского месторождения.

Инфракрасный спектр псевдомалахита из Меднорудянского месторождения был снят в лаборатории ИХФ РАН п. Черноголовка (Московская область) на спектрофотометре Spеcord 75-IR, аналитик Чуканов Н.В. (рис.6). Он характеризуется валентными колебаниями P-O в тетраэдре  $(PO_4)^{3-}$  с частотой: 999, 1042, 1098  $cm^{-1}$ , а также деформационными колебаниями с частотой: 550 и 609  $cm^{-1}$ . По мнению аналитика, инфракрасный спектр порошка псевдомалахита с образца 1, 4 (рис. 7) отличается от ИК-спектров псевдомалахита из других месторождений. Сдвиг полосы в диапазоне 809-812  $cm^{-1}$ , очевидно явление резонанса с валентными колебаниями V-O и появление новой полосы при 697  $cm^{-1}$  могут свидетельствовать об изоморфном замещении фосфора на ванадий. О том, что ванадий входит в структуру псевдомалахита в виде изоморфной примеси, а не механической примеси какого либо ванадата указывает искажение ИК-спектра в области 400-1505  $cm^{-1}$ . Уширение всех полос характерно при неупорядоченном вхождении в структуру минерала изоморфной примеси.





**Рис. 7.** Ик-спектр ванадийсодержащего псевдомалахита из Меднорудянского месторождения.

В ИК-спектрах псевдомалахита также присутствуют полосы колебаний в диапазоне 1300-1505  $\text{см}^{-1}$ . Ширина расщепления полос в этой области спектра характерна для основных карбонатов меди, но в этой же области могут проявляться колебания Н-О.

В образцах из Меднорудянского месторождения псевдомалахит ассоциирует с либетенитом, на друзы кристаллов которого часто нарастает. А также с гипсом, который образует налет на псевдомалахите; гетитом, в полостях которого образуется радиально-лучистый агрегат, а так же отдельные кристаллы псевдомалахита.

Ванадийсодержащий псевдомалахит ассоциирует с хризоколлой, на которой образует тонкие корочки мощностью от 0,5 до 1,0 мм. В последствии на него нарастает тонкая корочка гипергенного кварца. Скорее всего, ванадий в зоне окисления Меднорудянского месторождения привносился из вмещающих пород при мартитизации магнетита.

Автор выражает глубокую благодарность старшему научному сотруднику Уральского геологического музея при УГГГА канд. геол.-мин. наук Д.А. Клейменову за помощь при выполнении работы.

*Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ (грант Ведущие научные школы, № НШ-85.2003.5).*



### Литература

1. *Дэна Дж. и др.* Система минералогии. Т. II, полутом 2. М., 1954. 590 с.
2. *Майер Г.* О месторождении медной руды Рудянского рудника // Горн. журн. 1876. Т. 3. Кн. 9. С. 290-299.
3. *Митчелл Р.С.* Названия минералов. М.: Мир, 1982. 248 с.
4. *Соловьев Ю.С.* К минералогии зоны окисления Меднорудянского месторождения // Тр. Горн-геол. ин-та УФАН СССР. 1953. Вып. 20. С. 87-106.
5. *Флейшер М.* Словарь минеральных видов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. 206 с.
6. *Юшкин Н.П., Иванов О.К., Попов В.А.* Введение в топоминералогию Урала. М.: Недра, 1986. 294 с.