УДК 549.755.224

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ, *д. чл. Р. А. ВИНОГРАДОВА, * Н. В. ЧУКАНОВ, ** И. М. КУЛИКОВА ***

О МАГНЕЗИАЛЬНЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ АРСЕНАТАХ ГРУПП ФАЙРФИЛДИТА И РОЗЕЛИТА

I. V. PEKOV, R. A. VINOGRADOVA, N. V. CHUKANOV, I. M. KULIKOVA. ON MAGNESIAN AND COBALT ARSENATES OF THE FAIRFIELDITE AND ROSELITE GROUPS

* Московский университет, геологический ф-т, 119899, Москва, Воробьевы горы ** Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., п. Черноголовка *** Институт минералогии, геохимии, кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) РАН, 121357, Москва, ул. Вересаева, 15

The newly obtained data on triclinic arsenates from the talmessite — roselite-beta series of the fairfieldite group have been generalized, together with previously published information about them, and compared with data on their monoclinic analogues—minerals—members of the roselite group. In the whole, there were studied minerals of the talmessite — roselite-beta series from ore deposits of Morocco (Bou-Azzer, Ambed-3, Irtem) and Ni-Co deposit Khovu-Aksy (Tuva, Russia), roselite and wendwilsonite from Co-Fe deposit Dashkesan (Azerbaidzhan). Reliable criteria for diagnostics of triclinic and monoclinic arsenates of these groups, in their mixtures also, have been elaborated on the base of analyzed experimental and theoretical X-ray powder diagrams. For the first time, IR spectroscopic study has been also carried out for these minerals. Chemical composition of arsenates of both groups shows the continuous isomorphism between roselite-beta and talmessite. The Ni-rich roselite-beta has been discovered for the first time. For magnesian and cobalt-bearing arsenates of fairfieldite and roselite groups questions of their genesis are discussed.

Арсенаты групп розелита и файрфилдита имеют общую формулу Ca_2M^{2+} (AsO₄)₂ · 2H₂O, где M²⁺ — Со, Mg, Mn, Zn. Группа розелита объединяет моноклинные розелит, вендвилсонит (уэндуилсонит), брандтит и цинкрозелит, группа файрфилдита триклинные розелит-бета, талмессит, парабрандтит и гейтит (табл. 1). Таким образом, мы видим четыре пары диморфных соединений. Кобальтовые и магнезиальные представители встречены на целом ряде месторождений, остальные минералы очень редки. Арсенаты обеих групп, особенно триклинные, изучены недостаточно, определенную сложность представляет их диагностика. Для некоторых из них известны только старые анализы, выполненные методами мокрой химии, ИК-спектроскопические данные по большинству их этих минералов отсутствуют, развернутый сравнительный анализ моноклинных и триклинных арсенатов групп файрфилдита и розелита не проводился. Эти очевидные пробелы и побудили нас к выполнению данной работы, в которой сделана попытка обобщить опубликованные сведения по арсенатам серии талмессит-розелит-бета и, дополнив эти материалы новыми данными, охарактеризовать триклинные минералы в сравнении с их моноклинными аналогами, предложить надежные критерии диагностики представителей обеих групп. В какой-то мере интересным представляется и описание новых находок магнезиальных и кобальтовых членов групп файрфилдита и розелита.

История исследования. Из восьми арсенатов групп файрфилдита и розелита два моноклинных минерала известны с прошлого века — это розелит, первое описание которого датировано 1824 г., и брандтит, открытый в 1888 г. (Дэна и др., 1954). В 1955 г. К. Фрондель охарактеризовал первый триклинный арсенат, принадлежащий

Таблица 1

Сравнительная характеристика арсенатов групп розелита и файрфилдита Comparative characteristics of arsenates from the roselite and fairfieldite groups

Характеристика	·	Группа ро	озелита		Группа файрфилдита				
Симметрия, Z		Моноклинная,	$P2_1/c, Z=2$		Триклинная, <i>Р</i> –1, <i>Z</i> =1				
Минерал Формула	Розелит Ca ₂ Co(AsO ₄) ₂ · 2H ₂ O	Вендвилсонит Ca ₂ Mg(AsO ₄) ₂ · 2H ₂ O	Брандтит Ca2Mn(AsO4)2 2H2O	Цинкрозелит Ca ₂ Zn(AsO ₄) ₂ · 2H ₂ O	Розелит-бета Ca ₂ Co(AsO ₄) ₂ · 2H ₂ O	Талмессит Ca ₂ Mg(AsO ₄) ₂ - 2H ₂ O	Парабрандтит Са2Mn(AsO4)2 2H2O	Гейтит [*] Ca ₂ Zn(AsO ₄) ₂ · 2H ₂ O	
Параметры элементарной ячейки a, Å b, Å c, Å c, град β, град γ, град	5.801 12.989 5.617 107.42	5.806 12.912 5.623 107.40	5.899 12.968 5.684 108.05	5.832. 12.889 5.644 107.72	5.87 6.97 5.52 97.4 108.6 108.1	5.91 6.99 5.56 97.3 108.8 108.2	5.89 7.03 5.64 96.77 109.32 108.47	5.90 7.61 5.57 111.67 70.83 119.47	
Оптические свойства <i>Np</i> <i>Nm</i> <i>Ng</i> 2 <i>V</i> , град	1.725 1.728 1.735 +60	1.694 1.703 1.717 +87	1.709 1.711 1.724 +23	1.707 1.710 1.720 +50	 1.723 1.737 1.756 +80-90	1.6721.675 1.6851.688 1.6981.704 ±90	1.701 1.721 1.751 +80	1.713 1.730 1.730 +88	
Окраска	Красный до розового	Розовый до красного	Бесцветный до белого	Бесцветный	Розовый до красного	Бесцветный белый, розо- вый, светло- зеленый	Бесцветный	Белый до бесцветного	
Местонахождение**	Шнееберг, Германия; Молвиза, Испания; Дашкесан, Азербайджан и др.	Стерлинг Хилл, Нью Джерси, США; Бу-Аззер, Марокко; Коауи- ла, Мексика; Дашкесан, Азербайджан	Харстие и Лонг- бан, Швеция; Стерлинг Хилл, Нью-Джерси, США; Шнее- берг, Германия и др.	Цумеб, Намибия	Шнееберг, Германия; Бу-Аззер и Амбед-3, Марок- ко; другие наход- ки требуют под- тверждения	Хову-Аксы, Тува; Талмесси, Иран; м-ния района Бу-Аззер, Марокко и др.	Стерлинг Хилл, Нью-Джерси, США	Цумеб, Намибия	
Основные источники	Дэна и др., 1954; Наміотпе, Ferguson, 1977 г.; Dana's, 1997; наши данные	Dunn e. a., 19876; наши данные	Дэна и др., 1954; Dana's, 1997	Keller e. a., 1986	Frondel, 1955; наши данные	Яхонтова, Сидо- ренко, 1956; Bariand, Herpin, 1960; Pierrot, 1964; наши данные	Dunn e. a., 1987a	Sturman, Dunn, 1980	

Примечание. Параметры элементарной ячейки для розелита-бета и талмессита приведены в соответствии с нашими данными (ан. 2 и 5 соответственно в табл. 5); * — элементарная ячейка для гейтита выбрана в оригинальном описании (Sturman, Dunn, 1980) иначе, чем для остальных арсенатов группы файрфилдита; ** — курсивом даны первоначальные местонахождения.

Компо-		Анализ образца												
нент	1	2	3	4	55	6	7	8	9					
CaO	26.29	27.20	28.11	26.08	26.97	29.5	26.7	27.3	26.6					
MgO	0.92	9.39	10.53	9.07	8.81	7.5	9.5	8.6	4.9					
FeO	0.32		-		_		_		_					
CoO	13.28	0.00	0.64	Следы	_	_	_	8.6	0.3					
NiO	1.43	0.00	0.00	0.75	_	0.8	_	-	7.3					
As ₂ O ₅	49.66	52.51	50.91	51.85	54.76	47.7	54.9	55.9	51.3					
H_2O^+	8.41	7.93	7.75	8.18	9.55	6.70	_	-	8.2					
F		1.12	1.08	1.38	-	-	-	_	_					
-0=F2	-	-0.47	-0.46	-0.58	_	_	-	_	_					
Сумма	100.31	99.76*	100.58*	100.24*	100.09	95.4*	91.3*	100.4**	99.6					

Химический состав (мас. %) розелита-бета и талмессита (литературные данные) Chemical composition (wt %) of roselite-beta and talmessite (after published data)

Примечание. Ан. 1 — розелит-бета; 2—9 — талмессит; ан. 7 выполнен электронно-зондовым методом, остальные — методами мокрой химии; ан. 1 — Шнееберг, Германия (Frondel, 1955); ан. 2—5 — Хову-Аксы, Тува (ан. 2—4 — Яхонтова, Сидоренко, 1956; ан. 5 — Ріегтот, 1964; образец Е. И. Нефедова); ан. 6, 7 — Талмесси, Иран (6 — Вагіалd, Негріп, 1960); 7 — Ріегтот, 1964); ан. 8, 9 — Агбар, рудный район Бу-Аззер, Марокко (8 — Вагіалd, Негріп, 1960); 7 — Севтоп е. а., 1972); * — в сумму анализа входят также (мас. %): SrO 0.2 (ан. 7); ВаО 3.2 (ан. 6); Мпо 0.03 (ан. 2); Аl2O3 0.44 (ан. 2), 0.12 (ан. 3), 1.83 (ан. 4); Fe₂O3 0.21 (ан. 2), 0.91 (ан. 4); SiO2 0.14 (ан. 2), 0.08 (ан. 3), 0.33 (ан. 4); CO₂ 1.0 (ан. 9); H₂O 1.26 (ан. 2), 1.82 (ан. 3), 0.44 (ан. 4); ** — по данным анализа обезвоженной пробы. Прочерк означает, что в оригинальной работе сведений о содержании данного компонента не приводится.

к структурному типу файрфилдита, — розелит-бета (Frondel, 1955). В 50-х годах развернулась и сложная история идентификации и изучения талмессита. Остальные четыре арсената из этих групп описаны в 80-х годах (табл. 1).

Розелит-бета был открыт в Шнееберге, Саксония, Германия (Frondel, 1955). Позже он кратко описывался в рудном районе Бу-Аззер в Марокко: в жиле 7 месторождения Бу-Аззер (Permingeat, 1956) и в месторождении Агбар (Gaudefroy, de Trey, 1963), но, как справедливо замечает Ж. Палли, обе находки не подтверждены определениями состава и вполне могут относиться к кобальтистой разновидности талмессита (Pallix, 1978). Это же касается и упоминаний о находках розелита-бета в Кокимбо, Чили (Bariand, Herpin, 1960) и Цумебе, Намибия (Gebhard, 1991). В месторождении Хову-Аксы в Туве отмечен розелит-бета с 10.5 % СоО и 2.65 % МgO (Боришанская и др., 1981). Однако химический состав, приведенный в первоначальном описании розелита-бета (Frondel, 1955), до сих пор оставался единственным опубликованным для этого минерала.

Минерал, позже названный талмесситом, впервые был описан как «беловит» в 1953 г. Е. И. Нефедовым, обнаружившим его в зоне окисления месторождения Хову-Аксы. В кратком сообщении (Нефедов, Мокиевский, 1953) были приведены только идеализированная формула $Ca_2Mg(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$, физические свойства и оптические константы. По сходству типа химической формулы Е. И. Нефедов включил свой новый минерал в группу розелита — вместе с розелитом и брандтитом. Годом позже была опубликована статья Л. С. Бородина и М. Е. Казаковой (1954) о новом REE-Na-Sr-фосфате из группы апатита, который эти исследователи независимо тоже назвали беловитом. В 1956 г. Л. К. Яхонтова и Г. А. Сидоренко, подробно изучившие минерал Е. И. Нефедова из Хову-Аксы, предложили называть его «арсенат-беловитом», чтобы отделять от «фосфат-беловита» Л. С. Бородина и М. Е. Казаковой. Для «арсенат-беловита» приведены три химических анализа (табл. 2), порошкограмма без индексов hkl, термические и оптические данные (Яхонтова, Сидоренко, 1956). Позже Л. К. Яхонтова и генетическую характеристику минерал из Хову-Аксы.

В 1960 г. П. Бариан и П. Херпин описали новый минеральный вид из месторождения Талмесси в Центральном Иране, назвав его талмесситом. Эти исследователи определили триклинную симметрию своего минерала, проиндицировали рентгенограмму, вычислили параметры элементарной ячейки и указали на то, что он изоструктурен с розелитом-бета. Опираясь на приведенный здесь же анализ высококобальтистой разновидности талмессита из Бу-Аззера, они предположили существование изоморфного ряда между новым минералом и розелитом-бета (Bariand, Herpin, 1960). В 1964 г. Р. Пьерро, переизучив «арсенат-беловит» из Хову-Аксы, талмессит из Талмесси, розелит-бета из Шнееберга и розелит из Бу-Аззера, показал, что «арсенат-беловит» и талмессит являются одним и тем же минералом, изоструктурным розелиту-бета, а не розелиту, как это предполагал Е. И. Нефедов (Pierrot, 1964). Решением Комиссии по новым минералам и названиям минералов ММА за триклинным арсенатом состава Ca₂Mg(AsO₄)₂ · 2H₂O было закреплено название талмессит, а термин «беловит» — за REE-Ba-Sr-фосфатом из группы апатита, открытым Л. С. Бородиным и М. Е. Казаковой. Позже талмессит был установлен и в ряде других месторождений (Bonnicci, Pierrot, 1965; Cesbron e. a., 1972; Лузгин, 1975; Feraud e. a., 1976; Dana's., 1997). Кристаллическая структура талмессита решена для высококобальтистой разновидности на образце П. Бариана и П. Херпина из Бу-Аззера (Catti e. a., 1977) (см. ан. 8 в табл. 2), структура розелита-бета не исследовалась.

Новый материал. Нами детально изучены минералы ряда талмессит—розелитбета из трех никель-кобальтовых месторождений рудного района Бу-Аззер в Марокко (жила 2 Восточная месторождения Бу-Аззер, Амбед-3, Иртем), проведено ревизионное исследование талмессита из Хову-Аксы, а также кратко охарактеризованы розелит и вендвилсонит из зоны окисления кобальтоносных скарнов Дашкесана, Азербайджан. В образцах из Марокко установлен практически весь ряд составов от талмессита до розелита-бета (табл. 3).

Материал из жилы 2 Восточной месторождения Бу-Аззер, любезно предоставленный Б. В. Образцовым (обр. 1, 2, 2/1 и 3), — это штуфы массивного крупнозернистого розовато-кремового жильного доломита состава Ca_{0.99}(Mg_{0.95}Mn_{0.03}Fe_{0.02})_{1.01} (СО₃)₂, содержащего вкрапленность скуттерудита и саффлорита и множество каверн, стенки которых выстланы щетками доломита, реже кварца. В этих полостях развит комплекс гипергенных минералов, самыми ранними из которых являются оксиды гематит и гетерогенит, а уже на них нарастают арсенаты. Среди последних наиболее распространен бурый охристый минерал типа смольяниновита, нередок ярко-вишневый эритрин, а самыми поздними являются члены серии талмессит-розелит-бета: они нарастают на все перечисленные минералы. В четырех изученных образцах арсенаты группы файрфилдита различаются по окраске, но практически идентичны по формам обособления и размерам индивидов. Обычно они дают сплошные параллельно-шестоватые и сферолитовые корки, сложенные упрощенно-призматическими кристаллами до 0.5 мм, реже до 1 мм, нередко расщепленными. Реже встречаются отдельные кристаллы такого же размера, имеющие призматический, таблитчатый или клиновидный облик, их сростки (рис. 1, а), пучки, сферолиты диаметром до 2 мм. Талмессит и розелит-бета водяно-прозрачные, со стеклянным блеском; хорошо видна совершенная спайность. В обр. 1 минерал вишневый до бледно-розового, в обр. 2 — розовый, в обр. 2/1 — бесцветный. В обр. 3 обнаружены три разноокрашенные разновидности — бесцветная, розовая и яркая вишнево-красная, причем в некоторых корках наблюдается зональность: в основании лежит густоокрашенная зона, промежуточные части кристаллов розовые, а периферические — бесцветные (см. табл. 3).

В обр. 3/11 из месторождения Амбед-3 скопления розелита-бета до 1 см в поперечнике, ассоциирующие с агрегатами гетерогенита, аннабергита и минерала типа смольяниновита, находятся среди частично оталькованного серпентинита. Некоторые каверны целиком заполнены мелкозернистым агрегатом розелита-бета, в других этот минерал выстилает стенки и слагает перегородки, поверхность которых представляет собой щеточки призматических кристаллов, достигающих 0.05—0.1 мм в

Таблица З

	Анализ образца																
Компо- нент		1			2		2/1		3			311	<u>*</u>	4	X-A	,	д
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
CaO	25 34	26.18	26 77	26.84	26.04	25.96	26 31	24 32	26 14	26 39	26 33	24.86	24.00	25 70	26.66	24.98	26.46
MgO	4.99	6.88	7.07	4.61	8.86	5.26	8.67	1.00	7.44	9.29	2.12	0.57	2.59	6.86	9.40	3.32	8.31
MnO	0.30	H. o.	Н. о.	H. o.	Н. о.	H. o.	0.19	Н. о.	Н. о.	0.02	0.32	Н. о.	Н. о.	0.09	Н. о.	Н. о.	H. o.
FeO	0.05	0.06	0.05	0.13	**	» »	0.03	**	**	Н. о.	Н. о.	* *	**	0.81	* *	0.03	0.01
CoO	6.15	3.54	2.16	6.55	1.16	5.45	0.37	13.13	2.77	0.06	9.61	8.80	8.11	3.66	0.01	10.22	2.24
NiO	0.93	0.63	0.66	1.23	0.67	1.35	0.57	0.72	0.58	0.15	1.96	5.96	3.75	0.33	H. o.	0.09	0.03
ZnO	H. o.	0.01	0.02	H. o.	H. o.	H. o.	0.03	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	H. o.	Н. о.	0.06	0.01	Н. о.	H. o.
As ₂ O ₅	51.95	52.58	51.59	51.12	52.72	51.78	53.55	49.77	52.71	53.57	50.50	49.93	50.24	53.32	54.99	51.68	53.55
Сумма	89.71	89.88	88.32	90.48	89.45	89.80	89.72	88.94	89.64	89.48	90.84	89.85	88.69	90.83	91.07	90.32	90.60
						Формуль	ьные коэ	ффициен	ны, расч	ет на 2 ат	гома As						
Ca	2.01	2.03	2.13	2.15	2.02	2.13	2.01	2.00	2.03	2.02	2.14	2.04	1.96	1.99	2.00	2.00	2.02
Mg	0.55	0.74	0.78	0.51	0.95	0.58	0.92	0.11	0.80	0.98	0.24	0.07	0.29	0.73	0.98	0.37	0.88
Mn	0.02	- 1	-	-	-	_	0.01	_		-	0.02	-	-	- 1	- 1		
Co	0.36	0.21	0.13	0.39	0.07	0.32	0.02	0.81	0.16	_	0.58	0.54	0.49	0.21	-	0.60	0.13
Ni	0.06	0.04	0.04	0.07	0.04	0.08	0.03	0.05	0.03	0.01	0.12	0.35	0.23	0.02	-	_	
ΣΜ	0.99	0.99	0.95	0.97	1.06	0.98	0.98	0.97	0.99	0.99	0.96	0.96	1.01	1.01*	0.98	0.97	1.01
								Цвет ми	нерала								
	Виш- нс- вый	Блед- но- розо- вый	Розо- вый	Розо- вый	Розо- вый	Розо- вый	Бесцв.	Крас- ный	Розо- вый	Бесцв.	Ярко- розо- вый	Блед- но-ро- зовый	Блед- но-ро- зовый	Розо- вый	Белый	Розо- вый	Бесцв.

Химический состав (мас. %) Mg-Co-арсенатов групп файрфилдита и розелита (наши данные) Chemical composition of Mg-Co-arsenates of the fairfieldite and roselite and roselite groups (our data)

Примечание. Ан. 1—15 — минералы ряда талмессит—розелит-бета; ан. 16 — розелит; ан. 17 — вендвилсонит; обр. 1, 2, 2/1, 3 — жила 2 Восточная, Бу-Аззер; обр. 3/11 — Амбед-3; обр. 44 — Иртем (все — рудный район Бу-Аззер; Марокко); обр. Х-А — Хову-Аксы, Тува; Д — Дашкесан, Азербайджан; ΣM = Mg+Mn+Co+Ni; * — в сумму входит также 0.05 форм. ед. Fe; н. о. — компонент не обнаружен.



Рис. 1. Сростки кристаллов минералов ряда талмессит—розелит-бета из месторождений Марокко (РЭМфото).

а — талмессит, жила 2 Восточная месторождения Бу-Аззер (обр. 2/1), увел. 100; б — розелит-бета. Амбед-3 (хорошо видны двойники, обр. 3/11), увел. 200.

Fig. 1. Crystal growths of minerals of talmessite-roselite-beta series from Morocco (SEM-photo).

длину (рис. 1, б). Минерал прозрачный или полупрозрачный, бледно-розовый до ярко-розового.

В обр. 44 из месторождения Иртем корочки Со-содержащего талмессита инкрустируют стенки мелких полостей непосредственно в агрегатах массивного скуттерудита. Особенно много талмессита в кавернах на контакте скуттерудитовой руды с мелкозернистым жильным доломитом. В состав гипергенной ассоциации входят также гетерогенит, эритрин, бурый охристый Со-арсенат. Талмессит образует корочки, состоящие из мелких (до 0.5 мм) сферолитов, в некоторых полостях развиваются его «ящичные» агрегаты. Минерал окрашен в разные тона розового цвета — от почти белого до лососевого и ярко-розового с фиолетовым оттенком.

В обр. Х-А из Хову-Аксы, любезно предоставленном Л. К. Яхонтовой, прожилки белого талмессита секут карбонатную матрицу с гнездами арсенатов, заместивших Fe-Co-Ni-арсениды. В полостях наблюдаются почки талмессита диаметром до 5 мм. Фотография этого штуфа приведена на рис. 4 в статье Л. К. Яхонтовой (1968).

Представители моноклинного ряда розелит—вендвилсонит установлены в материале из Верхне-Дашкесанского месторождения в Азербайджане (обр. Д). Скопления гипергенных кобальтовых минералов наблюдаются здесь вместе с кальцитом и гипсом в трещине магнетитового скарна. Розовые до бесцветных корочки розелита—вендвилсонита, состоящие из сферолитов до 0.5 мм в диаметре, нарастают на агрегаты эритрина и смольяниновита и ассоциируют со сферокобальтитом.

Таблица 4

Диагностические рефлексы порошковых рентгенограмм Mg-Co-арсенатов групп файрфилдита и розелита

Diagnostic reflections in X-ray powder diagrams of Mg-Co-arsenates from the fairfieldite and roselite groups

	Анализ											
	1		2		3		1		5			
I	<i>d</i> , Å	I	<i>d</i> , Å	I	<i>d</i> , Å	Ι	d, Å	Ι	<i>d</i> , Å			
_	_	17	4.95		_	10	4.95	_	_			
28	4.60	_	_	9	4.639	_	_	6	4.619			
_		12	4.33	-	-	10	4.34		- 1			
	—	9	4.20	—	-	10	4.20	2	4.193			
13	3.94	-		6	3.972		-	4	3.957			
_	- 1	19	3.74		_	15	3.75	_	_			
38	3.56*	_		19	3.587	·	—	22	3.569			
31	3.56*	· '					-					
	-	31	3.40	—	— ·	35	3.40	6	3.387			
100	3.08**		-	25	3.088	-		30	3.075			
33	3.07**		_				_					
	-	100	2.99	—	-	100	2.99	10	2.993			

Примечание. Ан. 1 — фрагмент теоретической рентгенограммы кобальтсодержащего талмессита, рассчитанной нами из структурных данных (Catti e. a., 1977) для состава Ca2(Mg0.65C00.35)(AsO4)2 · 2H2O); ан. 2 фрагмент теоретической рентгенограммы высокомагнезиального розелита, рассчитанной нами из структурных данных (Hawtorne, Ferguson, 1977) для состава Ca2(Co0.515Mg485)(AsO4)2 · 2H2O); ан. 3 — фрагмент дифрактограммы талмессита из XoBy-Aксы, Тува (наши данные), обр. X-A); ан. 4 — фрагмент дифрактограммы розелита из Шнееберга, Германия (Hawtorne, Ferguson, 1977); ан. 5 — фрагмент дифрактограммы образца кобальтсодержащего талмессита, содержащего вростки моноклинного минерала ряда розелит—вендвилсонит, из Бу-Аззера, Марокко (наши данные, обр. 3); *, ** — пары рефлексов, которые на экспериментальных порошкограммах, как правило, сливаются в одну линию.

Рентгеновские данные. Порошковые рентгенограммы арсенатов групп файрфилдита и розелита, в том числе кобальтовых и магнезиальных, приведены во многих работах (Яхонтова, Сидоренко, 1956; Bariand, Herpin, 1960; Pierrot, 1964; Hawtorne, Ferguson, 1977; Dunn e. a., 1987). Расшифрованы и кристаллические структуры некоторых представителей групп файрфилдита и розелита, в том числе талмессита (Catti e. a., 1977) и розелита (Мустафаев и др., 1964; Hawtorne, Ferguson, 1977).

Между собой порошкограммы моноклинных и триклинных минералов различаются, и на этом основании можно уверенно отнести исследуемый арсенат к одной из групп. Однако здесь приходится сталкиваться с рядом затруднений, которые вызваны следующими обстоятельствами: 1) низкой симметрией, приводящей к появлению большого числа отражений; 2) присутствием ряда общих черт в рентгеновских картинах моноклинных и триклинных минералов, а также заметным перераспределением интенсивностей рефлексов от образца к образцу; 3) нередко встречающимися микросрастаниями диморфных моноклинных и триклинных минералов.

Важной задачей приведенного нами рентгеновского исследования явилось установление надежных критериев отнесения минерала к одной из двух групп. На основе наборов координат атомов, опубликованных для талмессита (Catti e. a., 1977) и розелита (Hawtorne, Ferguson, 1977) — представителей разных структурных типов, — нами рассчитаны теоретические рентгенограммы и проведено их сопоставление как между собой, так и с экспериментальными рентгенограммами (литературными и нашими) арсенатов обеих групп. Сравнительный анализ позволил выявить для каждой группы набор надежных диагностических отражений (табл. 4). Выбранные рефлексы отвечают следующим требованиям: 1) достаточно высокая и устойчивая интенсивность; 2) отсутствие поблизости отражений диморфного минерала. Все эти рефлексы лежат в интервале от 5.0 до 2.9 Å. Диагностика по отражениям с меньшими значениями межплоскостных расстояний представляется ненадежной изза множественных перекрытий линий моноклинных и триклинных минералов. Анализ литературных данных показывает, что предположенные наборы рефлексов можно с соответствующими поправками на сдвиги величин d/n, вызываемые катионным изоморфизмом, использовать для определения симметрии не только магнезиальных и кобальтовых, но и других арсенатов групп файрфилдита и розелита.

Рентгеновское исследование нашего материала из месторождений Марокко показало, что в обр. 1, 2, 2/1 и 44 арсенаты представлены только триклинными минералами, а в обр. 3 и 3/11 наряду с преобладающими триклинными присутствуют и моноклинные минералы (табл. 5).

Инфракрасная спектроскопия. Ни в одной из работ, посвященных арсенатам групп файрфилдита и розелита, не приведено данных по ИК-спектроскопии. Между тем наши исследования показывают, что для определения симметрии этих минералов ИК-спектроскопический метод не менее эффективен, чем рентгеновский. На рис. 2 и в табл. 6 видно, что ИК-спектры моноклинных и триклинных арсенатов образуют две обособленные группы. Наиболее наглядно различия между арсенатами групп файрфилдита и розелита проявлены в областях валентных и деформационных колебаний AsO₂-тетраэдров — 780—1000 и 400—500 см⁻¹ соответственно. В обеих областях ИК-спектры моноклинных минералов отличаются более сложной картиной расщеплений полос (рис. 2, табл. 6). Так, на месте одиночного интенсивного максимума при 430—435 см⁻¹, наблюдаемого у минералов ряда талмессит—розелит-бета, спектры моноклинных аналогов содержат хорошо разрешенный триплет. Различаются минералы этих двух групп и по положению главных полос см⁻¹ (табл. 6).

В ИК-спектрах талмессита и розелита-бета присутствуют сильные полосы О— Н-валентных (2880—2940 см⁻¹) и деформационных (1530—1540 см⁻¹) колебаний молекул воды, образующих весьма прочные водородные связи, и слабые полосы, отвечающие еще более прочным водородным связям, образуемым кислотными группами As—OH (2270—2450 см⁻¹). Можно предположить существование в этих минералах равновесия H—O—H⁺⁸...O—AsO₃ \leftrightarrow HO⁻...HO—AsO₃. В ИК-спектре розелита в области О—H-валентных колебаний наблюдаются только полосы с частотами выше 3000 см⁻¹, относящиеся к относительно слабым водородным связям. В ИК-спектрах арсенатов группы файрфилдита интенсивность полосы Аз—O-валентных колебаний при 868 см⁻¹ положительно коррелирует с содержанием кобальта: для Со-содержащего талмессита наблюдается лишь плечо при 870 см⁻¹, а в спектре чистого талмессита эта полоса не наблюдается вовсе.

Химический состав наших образцов изучен с помощью электронно-зондового микроанализатора Camebax micro beam, результаты приведены в табл. 3. Кратко охарактеризуем основные особенности состава исследованных арсенатов.

1. Все эти минералы имеют устойчивую стехиометрию. Соотношения катионов в них таковы: Са : $\Sigma(Mg + Mn + Fe + Co + Ni)$: Аs $\approx 2 : 1 : 2$. Дефицит суммы анализов варьирует от 0 до 11 мас.%. Прямое определение содержания воды (метод Пенфильда, аналитик С. П. Пурусова) для обр. 3 (усредненная проба, включавшая разноокрашенные кристаллы) показало цифру 8.6 мас.%, что приблизительно соответствует 2.1 H₂O при расчете формулы на два атома мышьяка. Фосфор, ванадий, хлор и фтор не обнаружены.

2. Среди мелких двухвалентных катионов (изоморфные Mg, Co, Ni, Mn, Fe, Zn) видообразующими являются Mg и Co, иногда наблюдается существенная примесь Ni, а содержания Mn, Fe и Zn во всех образцах весьма малы, или же эти компоненты не обнаруживаются вовсе. Соотношение Mg и Co колеблется в очень широких пределах.

Суммируя химические, рентгеновские и ИК-спектроскопические данные, можно сделать вывод, что марокканские образцы сложены минералами серии талмессит розелит-бета (иногда с вростками моноклинных минералов), образец из Хову-Аксы

Таблица 5

					Анали	3				
<u> </u>	1		2 3				4	· <u>·</u> ····	5	1.1.1
Ι	d, Å	Ι	<i>d</i> , Å	1	<i>d</i> , Å	Ι	<i>d</i> , Å	1	<i>d</i> , Å	
2 1	6.40 5.66*	22	6.41	21	6.41	13	6.43	20	6.386	010
				6	5.14			11	5.160	100
3	5.12	100	5.06	21	5.06	11	5.09	32	5.076	
1	4.68	7	4.62	• 6	4.62	9	4.64	28	4.603	101
								8	4.574	011
				2	4.193**					
4	3.98	4	3.949	4	3.957	6	3.972	13	3.936	111
6	3.59	26	3.569	22	3.569	19	3.587	38	3.561	
			2 425		2 420		2447	31	3.560	
		4	3.425	4	3.430	4	3.387**	3	3.435	110
3	3.38	63	3.344	40	3.344	23	3.345	42	3.329	120
		8	3.303					10	3.300	111
4	3.22	48	3.204	100	3.204	100	3.213	58	3.193	020
				3	3.138**				-	
9	3.08	40	3.079	30	3.075	25	3.088	100	3.078	
	5	5	2.993**	10	2.993**			33	3.074	021
		26	2014	20	2.014	16	2.014	5	2.824	211
		20	2.814	20	2.814	· 10	2.814	52	2.805	210
10	2.75	47	2 774	37	2 774	30	2 785	0 74	2.761	210
	2.75	15	2.739	15	2.739	12	2.749	36	2.764	$1\overline{2}\overline{1}$
								62	2.727	102
2	2.61	7	2.605	12	2.592	5	2.586	20	2.593	012
'		11	2.580					18	2.580	200
		5	2.529	1	2.544			3	2.538	002
1	2.52	7	2.515	7	2.515	8	2.521	13	2.503	121
1	2.45	10	2.445	7	2.442	7	2.450	18	2.432	221
	0.00	3	2.354	2	2.359	2	2.359	3	2.350	120
1	2.33	2	2.327	4	2.329	2	2.339	13	2.324	211
1	2.12	5	2.305	6	2.305	3	2.310	ر 27	2.294	130
1	2.15		2.105	0	2.105	9	2.1/1	21	2.155	210
		4	2.130	1	2.150	2	2.142	3	2.151	270
2	2.08	23	2.073	9	2.073	5	2 075	15	2.115	230
_		5	2.022	6	2.026	7	2.026	12	2.034	131
1	2.02	3	2.010	5	2.011	5	2.015	9	2.015	131
								18	2.003	$1\overline{2}\overline{2}$
								4	1.968	2 2 2 2
4	1.89	10	1.891	9	1.891	9	1.894	21	1.890	121
								5	1.882	3 2 1
1	1.87	5	1.865	5	1.867	7	1.871	15	1.862	221
			1 0 2 0	_	1.000	~	1.007	3	1.828	103
		9	1.830	2	1.828	2	1.835	10	1.826	320
		4	1.005	3	1.001	3	1.802	IU	1./93	132

Результаты расчета порошковых рентегограмм и параметры элементарных ячеек минералов ряда талмессит—розелит-бета X-ray powder data and unit cell parameters of minerals of the talmessite—roselite-beta series

	1		2		3			4			5	44
Ι	<i>d</i> , Å	I	<i>d</i> , Å	1	d, i	4	Ι	<i>d</i> ,	Å	I	<i>d</i> , Å	
		4	1.786	5	1.78	35	4	1.7	92	12	1.781	022
S.	ļ			1					/-	5	1.780	222
						ł				3	1.773	302
4	1.71	15	1.718	10	1.71	19	7	1.7	22	18	1.720	300
				[[(9	1.717	220
				9	1.71	l4	8	1.7	14	9	1.709	$3\overline{2}\overline{2}$
	ĺ	6	1.701	ł						15	1.703	141
3	1.70			7	1.69	96				22	1.692	003
			. (00	}						8	1.691	123
		4	1.688		Ì					10	1.680	023
	1					ļ			~	5	1.650	222
			1.00.	10		<u> </u>	1	1.0	36	2	1.623	312
		S	1.604	10	1.60	ן מ	/	1.0	07	8	1.59/	040
	1.0	5	1 502		1.50	.	7	1.5	05	0	1.591	321
I	1.00	2	1.583	ð	1.50	55	2	1.5	80 40	10	1.5/4	241
	1	5	1.539		1.54	+3	2	1.5	40 40	7	1.545	223
				5	1.55	"	4	1.5	40	6	1.539	202
	}			.		ļ				4	1.534	202
										5	1.504	225
		4	1 521	1 2	1 1 51	18				5	1 518	331
			1.521		1 40	7				25	1 499	173
	1			1	1.42	~				2.5	1.497	237
	1	5	1 4 8 4	3	1 48	24	1	14	84	4	1 480	122
	ļ		1.101			~	•		01	4	1 478	340
	1			1						2	1 463	221
				ł					·	2	1.460	032
	İ	5	1.463	4	1.40	51				5	1.458	$4\overline{2}\overline{1}$
				2	1.45	54				5	1.455	411
				1						2	1.444	3 2 3
	ł									5	1.428	322
	1	2	1.432	4	1.43	32				9	1.424	142
	Į					1		ļ		3	1.412	422
		3	1.409	4	1.40)8				13	1.402	242
			Па	араметрі	ы трик	лин	ной яче	йки				
<i>n</i>	a I	5 87(3)	1	5.87(2)	ł	4	5 88(1)	l	5	91(2)	1. 55	374(7)
ц, 1 h	a	7 01(3)		6 97(3)		Ē	597(2)		6	99(3)	60	043(11)
с, г с л	å	5 55(3)		5 52(2)		4	5 54(1)		5	56(2)	5.4	37(6)
α. rr	ал	97,0(2)		97.4(1)		97	7.4(1)		97	.3(1)	97 2	
6. rr	ал	108.7(2)	1	08.6(1)		108	3.9(1)	1	108	.8(1)	108.7	(1)
v. m	ал	108.6(1)		08.1(1)		108	8.1(1)		108	2(1)	108	(2)
V, 2	13	198.8	1	97.0		197	7.6		199	.7	196.8	

-

Таблица 5 (продолжение)

Примечание. Ан. 1 — розелит-бета, Шнееберг, Германия: дебаеграмма, Fe-антикатод (Frondel, 1955); ан. 2--4 — наши данные (дифрактометр ДРОН УМ-1, Соқ_с-излучение, Fe-фильтр): ан. 2 — розелит-бета, м-ние Амбед-3, Марокко (обр. 3/11); ан. 3 — розовый кобальтсодержащий талмессит, м-ние Бу-Аззер, Марокко (обр. 3); ан. 4 — талмессит без примесей, Хову-Аксы, Тува (обр. Х-А); ан. 5 — теоретическая рентгенограмма (для Соқ_с-излучения), рассчитанная нами из структурных данных М. Катти с соавт. (Catti e. a., 1977), исследовавшей кобальтсодержащий талмессит состава Ca2(Mg0.65Co0.35)(ASO4)2 · 2H2O; в интервале d > 1.5 А даны все рефлексы с интенсивностью >3 %, в интервале 1.5-1.4 Å — с интенсивностью >2%; * — рефлекс с d = 5.66 Å рентгенограммы розелит-бета, опубликованной К. Фронделем, не индицируется в ячейках арсенатов групп файрфилдита и розелита; возможно, это β-линия, соответствующая рефлексу с d = 5.12 Å розелита-бета, или же рефлекс, относящийся к механической примеси другого минерала; ** — рефлексы, относящийся к механической примеси моноклинного минерала серии розелит-вендвилсонит.

Таблица б

Частоты (см⁻¹) основных полос поглощения в ИК-спектрах талмессита (1),

розелита-бета (2) и розелита (3) Frequencies (cm⁻¹) of main bands in IR spectra of talmessite (1), roselite-beta (2), and roselite (3)

Частота, см ⁻¹									
1	2	3							
		3682							
		3638							
3400		3444							
		3175							
		3030							
2940	2880								
2450	2425								
	2270								
		1675							
		1625							
<u>1530</u>	<u>1540</u>	<u>1583</u>							
1360									
		1083							
<u>968</u>	<u>986</u>	<u>948</u>							
912		892							
870	868								
847	843	837							
<u>805</u>	<u>796</u>	<u>783</u>							
		700							
		601							
533		567							
		<u>451</u>							
<u>433</u>	<u>432</u>	<u>436</u>							
		419							



Примечание. Подчеркнуты главные максимумы.

Рис. 2. ИК-спектры розелита-бета (1), высококобальтистого талмессита (2), беспримесного талмессита (3), розелита (4) и брандтита (5).

Fig. 2. IR spectra of roselite-beta (1), Co-rich talmessite (2), endmember talmessite (3), roselite (4) and brandtite (5).

состоит из талмессита, имеющего состав, близкий к идеальному, а в дашкесанском материале присутствуют розелит и вендвилсонит.

Все составы наших триклинных арсенатов из месторождений Марокко лежат в полях талмессита и розелита-бета. Существование изоморфного ряда между этими минералами предполагалось и ранее на основании находки в Бу-Аззере кобальтсодержащего талмессита с составом Ca₂(Mg_{0.65}Co_{0.35})(AsO₄)₂ · 2H₂O (Bariand, Herpin, 1960). Новые данные по составу талмессита и розелита-бета вкупе с ранее опубликованными (табл. 2 и 3, рис. 3) на сегодняшний день свидетельствуют о том, что изоморфный ряд между этими минералами протягивается от конечного магнезиального члена (талмессит из Хову-Аксы и из Талмесси) до розелита-бета с соотношением Co : Mg ≈ 8 как минимум (Шнееберг; Бу-Аззер). Таким образом, непрерывный изоморфизм между Ca₂Mg(AsO₄)₂ · 2H₂O и Ca₂Co(AsO₄)₂ · 2H₂O, ранее установленный для природной моноклинной серии вендвилсонит—розелит (Dunn e. a., 1987)



Рис. 3. Соотношения Mg, Со и Ni в магнезиальных и кобальтовых арсенатах групп файрфилдита и розелита. *a*, *a*, *d* — наши данные; *б*, *e*, *e*, *ж*, *з*, *u* — литературные данные; 1—17 соответствуют номерам в табл. 3, 2/1—2/9 — в табл. 2: *a*, *d* — рудный район Бу-Аззер, Марокко; *a*, *e* — Хову-Аксы, Тува; *d* — Дашкесан, Азербайджан; *e* — Шнееберг, Германия; *ж* — Талмесси; *з* — розелит, Шнееберг (Дэна и др., 1954); *u* — минералы ряда розелит—вендвилсонит из разных месторождений (Dunn e. a., 1987a, 6).

Fig. 3. Correlation of Mg, Co and Ni in magnesian and cobalt arsenates of fairfieldite and roselite groups.

(рис. 3), оказался характерен и для триклинной; члены ряда с Mg > Со встречаются чаще.

Для всех образцов талмессита и розелита-бета из месторождений Марокко характерна примесь никеля. Минералы из жилы 2 Восточной месторождения Бу-Аззер и из Иртема бедны этим элементом (0.1-1.4 % NiO), а розелит-бета из Амбеда-3 содержит до 6 % NiO (атомное отношение Ni/Co = 0.65) — табл. 3, рис. 3. Еще более высокое содержание никеля — 7.3 % NiO (Ni/Mg = 0.80) было зафиксировано ранее в талмессите из месторождения Агбар (Cesbron e. a., 1972) (ан. 9 в табл. 2). Существование высоконикелистых разновидностей талмессита и розелита-бета и расположение точек, соответствующих составам этих образцов, на диаграмме Mg-Со-Ni у границ с полем гипотетического минерала Ca2Ni(AsO4)2 · 2H2O (рис. 3) говорит о достаточно широком изоморфизме между Mg, Co и Ni в арсенатах группы файрфилдита. Весьма вероятно, что в природе будет найден и никель-доминантный член этой изоморфной системы — такое предположение уже высказывалось (Cesbron e. a., 1972; Pallix, 1978). Отметим, что для членов ряда розелит-вендвилсонит П. Данн с соавторами не приводит сведений о содержании никеля и вообще не обсуждает этот вопрос (Dunn e. a., 1987), хотя в изученной им коллекции присутствуют и образцы из классических никель-кобальтовых месторождений — Шнееберга и Бу-Аззера. Точки составов моноклинных минералов, нанесенные в соответствии с данными этих исследователей на диаграмму Mg-Co-Ni, оказываются лежащими на прямой линии, соединяющей точки магнезиального и кобальтового конечных членов (рис. 3). Таким образом, остается пока неясным, действительно ли арсенаты группы розелита не содержат никеля, и это — их специфическая особенность в

отличие от триклинных аналогов, или же данный компонент при изучении минералов ряда розелит—вендвилсонит ранее просто не определялся.

Отметим вполне закономерную связь состава минералов серии талмессит—розелит-бета с их окраской (рис. 3). Так, бесцветные и белые разновидности содержат наименьшее количество кобальта и характеризуются составом, максимально приближенным к магнезиальному конечному члену (ан. 7, 10, 15 в табл. 3). Наиболее обогащенные кобальтом кристаллы окрашены в густой вишнево-красный цвет (ан. 8 в табл. 3). Для промежуточных членов ряда характерен розовый цвет разных оттенков. К сожалению, даже приблизительно оценивать по этим оттенкам соотношение Со и Mg не представляется возможным: в табл. 3 видно, что минерал приобретает розовый цвет уже при содержании 1—2 % СоО и сохраняет его вплоть до составов с Со > Mg. Примесь никеля сильно понижает интенсивность розовой окраски: обогащенный этим элементом розелит-бета даже при очень низком содержании магния все равно остается бледноокрашенным (ан. 12 в табл. 3).

Генетические особенности. Арсенаты групп розелита и файрфилдита в большинстве своем являются гипергенными минералами, лишь марганцевые члены --брандтит и парабрандтит — чаще связаны со специфической скарноидной формацией, характеризующейся дефицитом серы и повышенным окислительным потенциалом, что приводит к появлению здесь скоплений эндогенных арсенатов. Примерами таких объектов являются Лонгбан, Якобсберг и Харстиг в Швеции, Франклин и Стерлинг Хилл в Нью-Джерси (США), Ушкатын-3 в Центральном Казахстане. Магнезиальные и кобальтовые арсенаты обеих групп формируются в зоне окисления рудных тел, содержащих первичную мышьяковую минерализацию (исключение составляет, может быть, лишь вендвилсонит из Стерлинг Хилл, для которого не исключено гидротермальное происхождение). Очевидно, эти минералы, особенно магнезиальные, распространены шире, чем это представляется сейчас, но пропускаются из-за сложности диагностики. Анализ литературных и наших данных показывает, что наиболее характерны они для зоны гипергенеза месторождений, где арсениды кобальта приурочены к доломитовым жилам или же ассоциируют с водными магнезиальными силикатами — серпентином, тальком (Бу-Аззер, Хову-Аксы, Шнееберг). Талмессит без кобальта возникает там, где отсутствуют первичные минералы этого элемента: например, в одном из мышьяково-ртутных рудопроявлений России (Лузгин, 1975), в карстованных доломитизированных известняках с реальгаром и аурипигментом во Французских Альпах (Feraud e. a., 1976). В целом, соотношение кобальта и магния в этих арсенатах может очень сильно варьировать не только внутри месторождения, но даже в пределах одного образца (табл. 3): очевидно, изоморфизм между Co²⁺ и Mg²⁺ здесь осуществляется очень легко, вследствие чего состав минералов оказывается крайне чувствительным к локальным колебаниям химизма среды.

Л. К. Яхонтова (1968) отмечает, что в окисляющихся рудах Хову-Аксы талмессит («арсенат-беловит») замещает жильные карбонаты, а одновременно с ним или позже образуются другие арсенаты — эритрин, аннабергит и пикрофармаколит. В наших образцах из Бу-Аззера и Дашкесана наблюдается обратная картина: розелит-бета и талмессит, розелит и вендвилсонит кристаллизовались последними, завершая формирование ансамбля гипергенных минералов. Они нарастают не только на другие арсенаты Co²⁺ (эритрин), но и на оксиды Co³⁺ и Fe³⁺ (гетерогенит, гематит). Такая последовательность представляется закономерной при эволюции гипергенных минеральных ассоциаций: простые по составу минералы сменяются более сложными по мере вовлечения в процесс все новых компонентов.

Авторы признательны Б. В. Образцову и Л. К. Яхонтовой, предоставившим часть материала, а также В. Г. Шлыкову и Л. А. Паутову за помощь.

Список литературы

Боришанская С. С., Виноградова Р. А., Крутов Г. А. Минералы никеля и кобальта. М., 1981. 222 с. Бородин Л. С., Казакова М. Е. Беловит — новый минерал из щелочных пегматитов // Докл. АН СССР. 1954. T. 96. № 3. C. 613-616.

Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч. и др. Система минералогии. Т. П. Полутом 2, М., 1954. 590 с.

Лузгин Б. Н. Арсенат-беловит и мансфилдит из рудопроявления ртути и мышьяка // ЗВМО. 1975. Вып. 1. $C_{101} - 106$

Мустафаев Н. М., Илюхин В., Белов Н. В. Кристаллическая структура розелита Ca₂Co(AsO₄)₂ · 2H₂O # Докл. АН СССР. 1964. Т. 155. № 2. С. 353—356.

Нефедов Е. И., Мокиевский В. А. Сообщение об открытии новых минералов на научной сессии Федоровского института совместно с Всесоюзным минералогическим обществом // ЗВМО. 1953. Вып. 4. С. 311-317.

Яхонтова Л. К. Магний-кальциевые и кальциевые арсенаты из зоны окисления арсенидного месторождения // Тр. Минер. музея АН СССР. 1968. № 18. С. 154-167.

Яхонтова Л. К., Сидоренко Г. А. О новом минерале арсенат-беловите // ЗВМО. 1956. Вып. 3. С. 297-302. Bariand P., Herpin P. Un arseniate de calcium et de magnesium isomorphe de la ß roselite // Bull. Soc. franc. Miner. Crist. 1960. T. 83. P. 118-121.

Bunnicci J. P., Pierrot R. Belovite et vladimirite d'Irthem: in Description provisoire des especes minerales du Maroc, XIII // Notes Serv. geol. Maroc. 1965. T. 24. N 183. P. 103.

Catti M., Ferraris G., Ivaldi G. Hydrogen bonding in the crystalline state. Structure of talmessite, Ca2(Mg, Co)(AsO4)2 · 2H2O and crystal chemistry of related minerals // Bull. Soc. franc. Miner. Crist. 1977. T. 100. P. 230-236.

Cesbron F., Pallix G., Permingeat F., Vachey H. Une nouvelle variete de talmessite: la talmessite nickelifere d'Arhbar (district de Bou-Azzer, Anti-Atlas) // Notes Serv. geol. Maroc. **1972.** T. 32. N 241. P. 67-72. Dana's New Mineralogy. Eight Edition (by Caines R. V. e. a.). New York, **1997.** 1819 p.

Dunn P. J., Peacor D. R., Su S.-C. e. a. Parabranditie, the manganese analogue of talmessite, from Sterling Hill, Ogdensburg, New Jersey # N. Jb. Miner. Abh. **1987a.** Vol. 157. N 2. P. 113–119.

Dunn P. J., Sturman B. D., Nelen J. A. Wendwilsonite, the Mg analogue of roselite, from Morocco, New Jersey, and Mexico, and new on roselite // Amer. Miner. 19876. Vol. 72. N 1/2. P. 217-221.

Feraud J., Pillard F., Vernet J. La talmessite Ca₂Mg(AsO₄)₂ · 2H₂O du karst antre — albien a barytine de Luceram (Alpes Maritimes) // Bull. Soc. franc. Miner. Crist. **1976.** T. 99. P. 331—333.

Frondel C. Neomesselite and beta-roselite: two new minerals of the fairfieldite group // Amer. Miner. 1955. Vol. 40. N 9/10. P. 828-833.

Gaudefroy C., de Trey M. Description de mineraux d'Arhbar, region de Bou-Azzer: cobalto-calcite, roselitebeta, conichalcite, lavendulanite et une dizaine d'autres mineraux // Notes Serv. geol. Maroc. 1963. T. 22. N 170. P. 108-109.

Gebhard G. Tsumeb: eine deutsch-afrikanische Geschichte. Obenwehnrath, 1991. 239 p.

Hawtorne F. C., Ferguson R. B. The crystal structure of roselite // Canad. Miner. 1977. Vol. 15. Pt 1. P. 36-42. Keller P., Innes J., Dunn P. J. Zincroselite, Ca2Zn(AsO4)2 · 2H2O, a new mineral from Tsumeb, Namibia // N. Jb. Miner. Mh. 1986. H. 11. P. 523-527.

Pallix G. Famous mineral localities: Bou-Azzer, Morocco // Miner. Record. 1978. Vol. 9. N 2. P. 69-73.

Permingeat F. Beta-roselite de Bou-Azzer // Notes Serv. geol. Maroc. 1956. T. 14. N. 133. P. 141-142.

Pierrot R. Contribution a la mineralogie des arseniates calciques et calciomagnesiens naturels // Bull. Soc. franc. Miner. Crist. 1964. T. 87, P. 169-211.

Sturman B. D., Dunn P. J. Gaitite, H₂Ca₂Zn(AsO₄)₂(OH)₂, a new mineral from Tsumeb, Namibia (South West Africa) // Canad. Miner. 1980. Vol. 18. Pt 2. P. 197-200.

> Поступила в редакцию 18 июля 2000 r.