

Л. П. ЕРМИЛОВА и В. М. СЕНДЕРОВА

## БЕТПАКДАЛИТ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАОБА

В 1954 г. в зоне окисления вольфрамитового месторождения Караоба в Центральном Казахстане нами был обнаружен тонкокристаллический минерал яркого лимонно-желтого цвета. Изучение этого минерала показало, что он является до сих пор не известной в природе кислой кальциево-железистой солью мышьяково-молибденовой кислоты.

Месторождение Караоба представляет собой серию разновозрастных кварцевых жил с вольфрамовым и молибденовым оруденением. Жилы залегают в пределах штока аляскитовых гранитов и частично во вмещающих его эффузивных породах девонского возраста. Жилы сопровождаются зонами околожилных грейзенов. Ранние вольфрамитово-кварцевые жилы массивного сложения содержат вольфрамит, касситерит, молибденит, пирит, висмутин, козалит, топаз, мусковит, флюорит и др. Поздние гюбнеритово-кварцевые жилы полосчатого сложения содержат гюбнерит и сульфиды: пирит, арсенопирит, халькопирит, галенит, сфалерит. Зона окисления на месторождении Караоба линейного типа. Глубина ее измеряется первым десятком метров и только в отдельных, сильно трещиноватых участках жил она достигает 40 м. В верхней части зоны окисления главными минералами являются ярозит и лимонит; второстепенными — бедантит, скородит, ферримолибдит, англезит, бисмоклит, опал, измененный мусковит, кридит, геарксутит, галлуазит и др. В нижней части зоны гипергенеза в трещинах среди неизмененных руд встречаются галлуазит, кридит, геарксутит и лимонит.

Описываемый минерал распространен в верхней части зоны окисления. Минерал встречается на месторождении относительно часто, но в небольших количествах. Более крупные скопления его наблюдались в местах пересечения ранней вольфрамитово-кварцевой жилы с молибденитом более поздней гюбнеритово-кварцевой жилой с повышенным содержанием пирита, арсенопирита и других сульфидов. Размер скоплений минерала составляет обычно 1—4 мм в поперечнике.

Из большого числа гипергенных минералов, встречающихся в зоне окисления месторождения, в тесной ассоциации с описываемым минералом находятся только ярозит, ферримолибдит, опал, гидрослюда, лимонит и гипс. Минерал обычно заполняет трещинки и многочисленные пустоты от выщелоченного пирита в мусковито-кварцевом грейзене, реже выделяется в пустотках жильного кварца (рис. 1). Минерал нарастает обычно на измененный мусковит и пересекается тончайшими прожилками ярозита.

В рыхлых агрегатах минерала иногда встречаются корродированные реликты зерен свежего пирита. Наблюдающиеся ассоциации минерала указывают на устойчивость его в условиях кислой среды и образование его раньше ярозита.

Минерал наблюдается в виде порошковых и массивных тонкокристаллических агрегатов, состоящих из отдельных, часто хорошо образо-

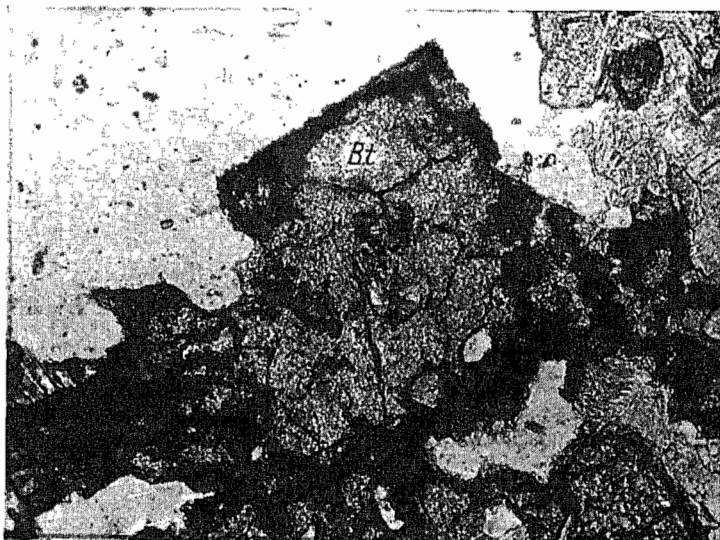


Рис. 1. Пустоты выщелачивания пирита в мусковито-кварцевом грейзене, заполненные бетпакдалитом (Bt). (Снято при одном пикеле; увел. 150).

ванных изометрических кристаллов величиной 0.005 мм, очень редко 0.025 мм. Судя по наблюдениям под микроскопом, кристаллы — коротко-

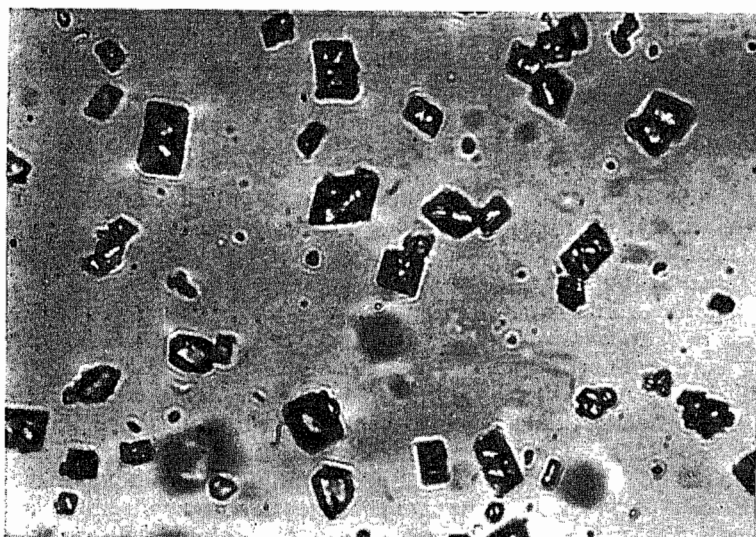


Рис. 2. Форма кристаллов бетпакдалита. (Снято под микроскопом в иммерсионном препарате; увел. 670).

призматические, конвертообразные с сильно развитыми гранями ( $hk0$ ) и  $(h0l)$ , преобладают ориентированные сростки двух, трех и более инди-

видов по (010) (рис. 2, 3). Для кристаллов минерала наиболее вероятна моноклинная сингония, класс  $L_2PC$  (?).

Цвет минерала яркий лимонно-желтый, с заметным слабым зеленоватым, реже буроватым оттенком. В массивных агрегатах минерал имеет матовый или восковидный блеск, а в порошковатых массах — сильный стеклянный. Твердость около 3. Полируется иглой. Удельный вес равен 2.98 (определен методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде из навески 250 мг) — 3.05 (определен в жидкости Клеричи). В пламени паяльной трубки очень легко сплавляется в черный пузыристый шлак. При прокаливании в закрытой кварцевой трубке выделяет воду, имеющую кислую реакцию. Легко растворяется в разбавленной HCl. pH суспензии минерала равна 5.2<sup>1</sup> (определена колориметрически по методу В. П. Карюкиной, 1953). В ультрафиолетовых лучах не люминесцирует.

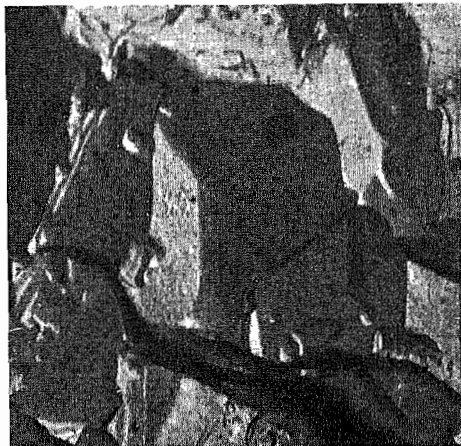


Рис. 3. Форма кристалла бетпақдалита. (Снято под электронным микроскопом методом угольных реплик; увел. 44 000).

Под микроскопом минерал зеленовато-желтоватый. Плеохроизм отчетливый в светлых тонах (наблюдается в шлифах с линзой Лазо):  $Ng$  — зеленоватый с синим оттенком,  $Nm$  — зеленовато-желтый,  $Np$  — светложелтый. Абсорбция  $Ng > Nm > Np$ . Двусный положительный.  $2V$  (вычисленный) =  $60^\circ$ . Удлинение отрицательное,  $Ng=1.857$ ,  $Nm=1.821$ ,  $Np=1.809$  (измерены в фосфорных жидкостях на ориентированных разрезах). Оптическую ориентировку минерала с полной достоверностью определить не удалось из-за малой величины кристаллов; по-видимому, плоскостью оптических осей является (010),  $cNp=12^\circ$ ,  $Nm=b$ .

На кривой нагревания минерала (рис. 4) особенно резко выделяется эндотермический эффект с максимумом при  $120^\circ$ . Слабее выражены экзотермические эффекты с максимумами при  $550$  и  $700^\circ$ . Выше  $700^\circ$  на кривой нагревания наблюдаются неправильные изгибы с несколько более четким эндотермическим эффектом при  $750^\circ$ . Это явление связано со спеканием минерала и удалением части молибдена (около 3% согласно кривой потери веса). При  $750-850^\circ$  минерал спекается в черный пористый шлак, при  $1000^\circ$  плавится.

Первый эндотермический эффект является результатом выделения воды, заключенной в минерале. Судя по перегибу на кривой потери веса, вода выделяется из минерала в две порции: первая составляет 16—17%, что соответствует потере всей кристаллизационной воды (16% по химическому анализу); вторая — около 3%, является более прочно связанной

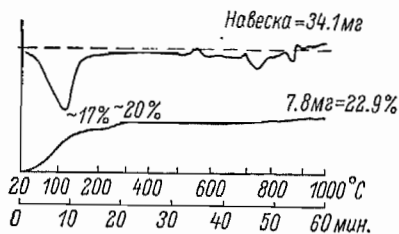


Рис. 4. Кривая нагревания и кривая потери веса бетпақдалита.

<sup>1</sup> pH суспензии ферримолибдита и ярозита, ассоциирующихся с описываемым минералом, составляет соответственно 5.2 и 5.2—5.6.

в структуре минерала, она выделяется в интервале 135—300°. Полученные результаты подтверждаются отдельными определениями воды прямым путем в трубке Пенфильда:

Температура (в °С) . . . . .	103	110	130—135	300
Вес. % . . . . .	4.00	13.24	16.19	19.00

С удалением воды из минерала структура его нарушается, он становится рентгеноаморфным. Экзотермический эффект при 550° вызван, по-видимому, раскристаллизацией вещества. Природа экзотермического эффекта при 700° неясна.

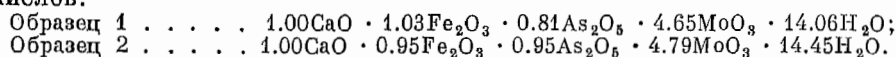
Из материала, тщательно отобранного под бинокулярной лупой из навесок 500 и 600 мг, В. М. Сендеровой были произведены два химических анализа минерала (табл. 1). Спектроскопическое исследование анализированных образцов показало присутствие в минерале примеси Mg, Mn, Sn, Cu, Ti, иногда Sr, Bi и Pb (линии слабой интенсивности и следы линий).

Таблица 1

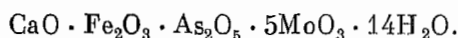
## Химический состав бетпакадалита

Компоненты	Образец 1			Образец 2			Теоретический состав из формулы $\text{CaFe}_2\text{H}_4[\text{As}_2\text{Mo}_6\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	весовые %	молекулярные количества	отношение молекулярных количеств	весовые %	молекулярные количества	отношение молекулярных количеств	
CaO . . . . .	4.18	0.075	1.00	4.10	0.073	1.00	3.96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12.30	0.077	1.03	11.10	0.069	0.95	11.26
MoO <sub>3</sub> . . . . .	50.26	0.349	4.65	50.22	0.349	4.79	50.79
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	13.94	0.061	0.81	15.78	0.069	0.95	16.21
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> . . . . .	15.80	0.877	11.70	19.00	1.055	14.45	17.78
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . . . .	3.20	0.177	2.36				
Нерастворимый остаток . . . . .	0.80	—	—	Следы	—	—	—
Сумма . . . . .	100.48			100.20			100.00
Уд. вес . . . . .	2.98			3.05			—

Пересчет результатов анализов минерала дает следующее отношение окислов:



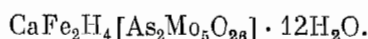
Эмпирическая формула минерала с некоторым приближением будет иметь следующий вид:



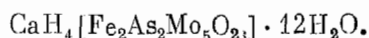
Вывод кристаллохимической формулы минерала требует специальных структурных исследований. Если исходить из предположения, что данное соединение является комплексным, и учесть, кроме того, различное положение воды в кристаллической решетке минерала,<sup>1</sup> то формулу ми-

<sup>1</sup> Количество воды, выделяющейся из минерала выше 135°, составляет 2.81% и соответствует 4 атомам водорода в катионной части соединения.

нерала можно представить как кислую соль кальция и железа мышьяково-молибденовой кислоты:



Не исключена возможность, что это соединение можно рассматривать и как кислую соль более сложной ферри-мышьяково-молибденовой кислоты, и тогда формула минерала может быть представлена в другом виде:



Искусственные кислые соли комплексных мышьяково-молибденовых кислот известны (Болдырев и др., 1937, 1939). Из них наиболее близкими по типу к нашему минералу являются:  $\text{R}_2\text{H}_4[\text{As}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{R} = \text{NH}_4$ ; Li; Na; K;  $n = 2, 12, 10, 3$ .

Подобного типа соединения с сложным комплексным анионом, в состав которого входит и молибден, описаны у Кеггина (Keggin, 1934), Гасселя (1936), Уоу, Шумекера, Паулинга (Waugh, Shoemaker, Pauling, 1954) и др., обзор некоторых из них приведен, в частности, в работе Е. А. Никитиной и Е. В. Бурис (1957).

Рентгеновские исследования минерала ограничились получением трех порошкограмм для разных образцов. Все порошкограммы обнаружили полное сходство в отношении интенсивностей линий и значений межплоскостных расстояний. Последние для одного из двух химически анализированных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Рентгенограмма бетпакалита

Бетпакалит						Бетпакалит, нагретый до 180°	Продукт, образовавшийся при нагревании бетпака- лита до 400°		
№ п/п	I	$d_{\alpha}$	№ п/п	I	$d_{\alpha}$		№ п/п	I	$d_{\alpha}$
1	3	11.08	26	3	1.692	Рентгено- аморфный	1	10	3.25
2	5	9.56	27	6 ш	1.639		2	1	2.01
3	10	8.75	28	3	1.567		3	1	1.766
4	3	7.16	29	8	1.532		4	1	1.657
5	2	5.46	30	1	1.504		5	1	1.306
6	2	4.85	31	8	1.480		6	1	1.258
7	2	4.36	32	3	1.456				
8	1	3.77	33	3	1.430				
9	9	3.63	34	6	1.402				
10	3	(3.26)	35	3	1.371				
11	7	2.95	36		1.337				
12	6	2.79	37		1.294				
13	6	2.64	38		1.265				
14	4	2.46	39	5	1.220				
15	3	2.24	40	2	1.208				
16	3	(2.28)	41	7	1.191				
17	3	2.19	42	3	1.169				
18	6	2.10	43	3	1.129				
19	5	2.04	44	2	1.117				
20	2	1.973	45	3	1.103				
21	5	1.908	46	2	1.088				
22	3	1.859	47	5 дв.	1.056				
23	2	1.830	48	6	1.041				
24	1	1.750	49	7	1.024				
25	7	1.723							

Примечание. Условия съемки: Fe-излучение, без фильтра и монохроматора;  $2R = 57$  мм,  $d = 0.6$  мм, 16 мА, 40 кВ, 1 час. Рентгенограммы сняты в рентгеновской лаборатории ИГЕМ АН СССР.

Описанный минерал является новым минеральным видом и новым типом природного химического соединения. Производные таких сложных кислот, как мышьяково-молибденовая или ферри-мышьяково-молибденовая, до сих пор среди минералогических образований не известны. По месту нахождения в пустыне Бет-Пак-Дала в Центральном Казахстане новый минерал назван нами «бетпакдалит» — «betpakdalite».

Образцы бетпакдалита переданы в Минералогический музей АН СССР.

#### Литература

- Б о л д ы р е в А. К., В. В. Д о л и в о - Д о б р о в о л ь с к и й, И. И. Ш а ф р а н о в с к и й и др. (1937, 1939). Определитель кристаллов, т. I, 1-я половина, стр. 242—243; т. II, 2-я половина, стр. 239—240.
- Г а с с е л ь О. (1936). Кристаллохимия. (С дополнениями Н. В. Белова). ОНТИ — Химтеорет., Л., стр. 131—133.
- К а р ю к и н а В. П. (1953). Определение pH суспензии минералов. Госгеолыздат.
- Н и к и т и н а Е. А., Е. В. Б у р и с. (1957). Координационная теория и рентгено-структурный анализ в вопросе изучения строения гетерополисоединений. Журн. неорг. хим., т. 2, вып. 3, стр. 510—514.
- К e g g i n J. F. (1934). Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid. Proc. Roy. Soc., A. v. 144, стр. 75.
- W a u g h J. L. T., D. P. S h o e m a k e r and L. P a u l i n g. (1954). On the structure of the Heteropoly Anion in Ammonium 9-Molybdomanganate  $(NH_4)_9MnMo_9O_{32} \cdot 8H_2O$ . Acta Cryst., v. 7, part 5, стр. 438—441.

Институт геологии рудных месторождений  
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР,  
Москва.