

УДК 549.623.92

Яхонтовит — новый медьсодержащий смектит *

В. П. Постникова, С. И. Ципурский, Г. А. Сидоренко, А. В. Мохов

Яхонтовит $(Ca, Na, K)_{0,1-0,3}(Cu_{0,6-1,0}Fe_{0,5-0,9}^{3+}Mg_{0,2-1,2})_{2,2-2,4}[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot 3H_2O$ — слоистый силикат группы смектита. Обнаружен в виде прожилков в окисленных сульфидно-касситеритовых рудах Комсомольского района (Дальний Восток). Ассоциирует с малахитом, псевдомалахитом, хризokolлой, гидроксидами железа и кварцем. Агрегаты тонкодисперсные, с приполировывающейся поверхностью, влагопоглощающие, твердость 2—3, окраска фисташково-зеленая. Под микроскопом зерна микроагрегатного сложения, слегка удлиненные, $cNg = 12-14^\circ$, $N_g' = 1,560 \div 1,575$, $N_p' = 1,530 \div 1,545$. Параметры элементарной ячейки: $a = 0,526$ нм, $b = 0,9108$, $c \cdot \sin \beta = 1,389$ нм. Химический состав (мас. %): SiO_2 — 43,60—54,83; Al_2O_3 — 0,08—0,38; Fe_2O_3 — 8,48—15,03; MgO — 1,25—9,25; CaO — 1,40—3,15; CuO — 15,20—23,31; TiO_2 — 0,10—0,17; MnO — 0,04—0,05; ZnO — 0,40; Na_2O около 0,05; K_2O — 0,05—0,15; CO_2 — 1,69—1,77; P_2O_5 — 0,34—0,58; $\pm H_2O$ — 14,55—14,68. ИК-спектр и кривая ДТА наиболее близки к этим данным для нонтронита.

Новый минерал распространен в глубоко окисленных сульфидно-касситеритовых рудах Комсомольского района (Дальний Восток) в виде прожилков мощностью до 0,5 см и корочек в пустотах выщелачивания сульфидов (пирротин, халькопирит, пирит, станнин и др.), в которых он ассоциирует с малахитом, псевдомалахитом, хризokolлой, гидроксидами железа и кварцем.

Назван в честь известного минералога, специалиста в области гипергенной минералогии, доктора геолого-минералогических наук Л. К. Яхонтовой.

Яхонтовит представлен компактными, тонкодисперсными фисташково-зелеными агрегатами твердостью 2—3, с раковистым изломом. Кусочки минерала легко приполировываются ножом, прилипают к мокрой поверхности, легко диспергируются, образуя устойчивые суспензии в воде, и уже по способности поглощать влагу имеют сходство с силикатами смектитовой группы.

Под микроскопом в иммерсионных препаратах минерал представляет собой слегка удлиненные зерна микроагрегатного сложения, плеохроирующие в сине-зеленых тонах. Удлинение зерен положительное, угол погасания cNg близок к $12-14^\circ$. Величина N_g' колеблется в пределах $1,560-1,575$, $N_p' = 1,530-1,545$. При изучении минерала в просвечивающем электронном микроскопе видно, что его агрегаты (размером до 0,1 мм) имеют хлопьевидный характер, а отдельные частицы размером 0,1—10 мкм обладают изометричным габитусом (рис. 1).

На рентгеновских дифрактограммах ориентированного препарата (рис. 2) в природном состоянии фиксируются характерные для смектитового минерала уширенные базальные отражения, среди которых наиболее сильное по интенсивности с межплоскостным расстоянием $d(001) = 1,39$ нм и более слабые отражения с межплоскостными расстояниями $d(002) = 0,730$, $d(003, 020) = 0,45$, $d(004) = 0,32$ и $d(005) = 0,288$ нм. После насыщения образца глицирином и этиленгликолем минерал разбухает и межплоскостное расстояние $d(001)$ увеличивается соответственно до 1,79 и 1,76 нм. Последняя величина свидетельствует о высокой дисперсности частиц смектита, чем также объясняется и завышенное значение $d(001) = 0,994$ нм (вместо 0,96 нм) после прокалки образца при $650^\circ C$ [1].

Дифрактограмма разориентированного препарата позволила дополнительно к базальным отражениям определить отражение 060 с межплоскостным расстоянием $d(060) = 0,1518$ нм.

* Минерал рассмотрен и утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО АН СССР 1 марта 1983 г. и Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 28 августа 1985 г.

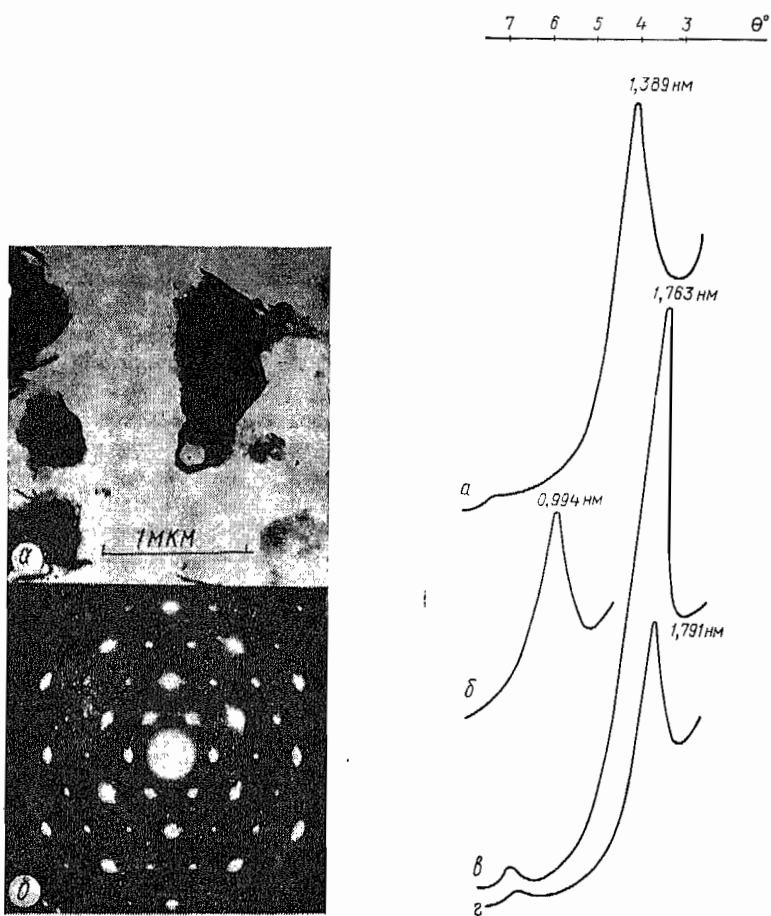


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение (а) и микродифракционная картина (б) медьсодержащего смектита.

Рис. 2. Рентгеновские дифракционные кривые (FeK) ориентированного препарата медьсодержащего смектита: а — природный образец; б — прокален до 550 °C; в — насыщен этиленгликолем; г — насыщен глицерином.

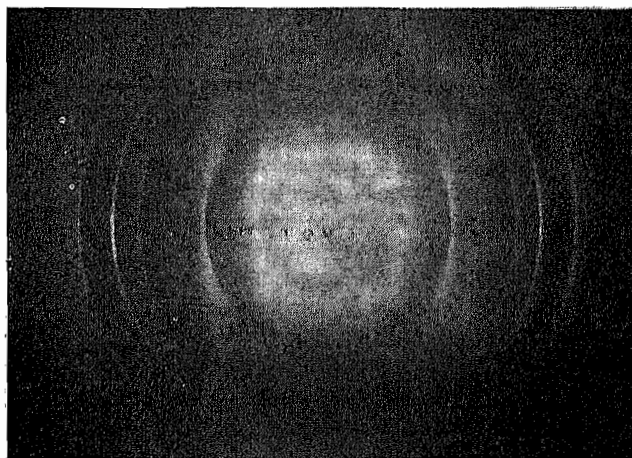


Рис. 3. Электронограмма крестовой текстуры ($\phi=60^\circ$) медьсодержащего смектита.

Результаты химического и микрозондового анализов образцов яхонтовита

Оксиды	Содержание, мас. %		
	1	2	3
SiO ₂	44,50	43,60	54,83
TiO ₂	0,10	0,17	Не обн.
Al ₂ O ₃	0,27	0,38	0,08
Fe ₂ O ₃	8,48	12,77	15,03
FeO	Не обн.	Не обн.	Не обн.
MgO	9,25	1,25	6,21
CaO	3,15	1,40	2,62
CuO	16,94	23,31	15,20
MnO	0,04	0,05	Не обн.
ZnO	—	—	0,40
Na ₂ O	0,05	Не обн.	Не обн.
K ₂ O	0,11	0,05	—
CO ₂	1,69	1,77	—
P ₂ O ₅	0,34	0,58	—
± H ₂ O	14,55	14,68	—
С у м м а	99,47	100,01	94,52

Примечания: 1, 2 — результаты химического анализа обр. 1, 2; 3 — результаты микрозондового количественного анализа. Аналитики Р. Н. Грицай (ДВГИ АН СССР) и Л. С. Дубакина (ВИМС).

хита, псевдомалахита, опала, гидроксида железа и хризоколла, достичь этого трудно. Рентгеновский контроль пробы обнаружил лишь два очень слабых отражения с межплоскостными расстояниями 0,282 и 0,250 нм (дополнительно к указанным выше и характерных для малахита). При этом одно из них (0,282 нм) близко к d (005) смектита. В таблице приведены данные химического состава двух проб смектита.

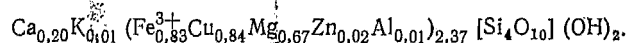
Результаты химических анализов свидетельствуют о высокой концентрации в минерале меди, о присутствии железа исключительно в трехвалентной форме и о резко переменном и скорее обратном по отношению к меди и железу содержании магния. Химическим анализам отвечают следующие кристаллохимические формулы, рассчитанные по методу «22 зарядов»:

Обр. 1. $[(Ca_{0,30}Na_{0,01}K_{0,01}) \cdot 2,8H_2O] [Cu_{0,64}Mg_{1,2}Fe_{0,49}^{3+}Ti_{0,01}]_{2,34} (Si_{3,90}Al_{0,03}Fe_{0,07}^{+3})_4 \times [O_{9,7}(OH)_{0,3}(OH)_2]$.

Обр. 2. $[(Ca_{0,13}K_{0,01}) \cdot 3H_2O] [Cu_{1,04}Mg_{0,17}Al_{0,04}Fe_{0,88}^{3+}Ti_{0,01}]_{2,14} (Si)_4 [O_{9,5}(OH)_{0,5}(OH)_2]$.

При расчете формул исключены в пробах примеси малахита (по CO₂) и псевдомалахита (по P₂O₅), содержание которых составило соответственно 4—8 и 2 %. К сожалению, невозможно было отбросить часть SiO₂ и CuO, связанных с несомненным присутствием в образцах незначительного количества опала и хризоколла. Представляется также, что наличие в пробах тончайших пленок рентгеноаморфных гидроксидов железа могло быть причиной несколько завышенного количества октаэдрических катионов.

В таблице приведены также данные микрозондового количественного химического анализа, усредненного по 15 частицам слоистого силиката. Анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ. Кристаллохимическая формула медьсодержащего смектита, рассчитанная на основе этих данных на «22 анионных заряда», имеет вид



Для выявления характера распределения меди в пробе минерала, проведено рентгеноспектральное зондовое исследование на приборе «Сатебах» при напряжении 20 кВ и токе 10—15 мА. Порошки образцов наклеивали на стекло, грубо полировали и капляли алюминием. Анализ характеристического излучения выявил полную корре-

Для нового минерала получена электронограмма косых текстур (ЭКТ). Из рис. 3 видно, что ЭКТ яхонтовита характерна для слоистого силиката — смектита с трехмерно неупорядоченной структурой. Об этом свидетельствует отсутствие отражений с пространственными рефлексами hkl . Рефлексы фиксируются лишь на малой оси эллипсов ЭКТ. Общий слабый фон диффузного рассеяния на ЭКТ обусловлен возможным содержанием в пробах небольшого количества аморфной примеси (опал, малахит, псевдомалахит или хризоколла). Межплоскостное расстояние d (060) = 0,1518 нм, оцененное по эталону (Al), совпадает с полученным d (060) в рентгеновской дифракции и позволяет оценить параметр элементарной ячейки минерала b = 0,9108 нм. Из-за отсутствия пространственных рефлексов на ЭКТ невозможно оценить пространственную группу симметрии. Предположительная группа симметрии 2:1 слоя смектита может быть $C2/m$.

Для химического анализа минерала подготовлены две близкие по внешнему виду пробы массой 0,2—0,25 г. каждая. Хотя отборка проб и предполагает полное извлечение из них механических примесей мала-

ляцию в пробах между медью, железом и магнием. Лишь в отдельных зернах обнаружены незначительные включения фаз без кремния, содержащие железо, и принадлежащие, очевидно, к механической примеси железистых гидроксидов.

С целью определения химического состава непосредственно (без примеси) медьсодержащего смектитового минерала, предпринято его изучение с помощью электронного микроскопа 4 «JEM-100C», оснащенного растровым блоком «ASIP-4D» и энергодисперсионным спектрометром с полупроводниковым детектором «Kevex-5100». Для устранения влияния медной подложки исследование проводилось на нейлоновой

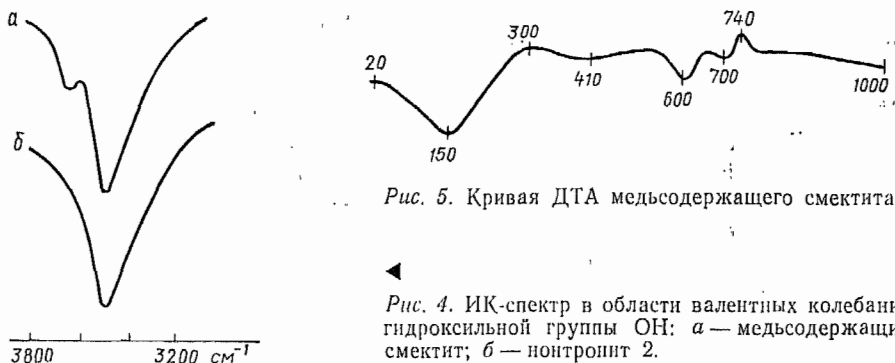


Рис. 4. ИК-спектр в области валентных колебаний гидроксильной группы OH: а — медьсодержащий смектит; б — нонтронит 2.

сеточке. Изображение частиц смектита в просвечивающем электронном микроскопе, которые имеют изометричные очертания, и их микродифракционные картины (рис. 1) с гексагональной сеткой hk рефлексов, характерной для слоистых силикатов, позволили произвести тщательный отбор и контроль частиц нового минерала.

Для подтверждения того, что катионы меди находятся не в межслоевых позициях слоистой структуры минерала, а в октаэдрических сетках его 2:1 слоев, проведено дополнительное исследование. Межслоевые катионы замещались на NH_4^+ и обменные ионы определялись методом атомной абсорбции. Обменных катионов меди, магния и железа не обнаружено (аналитики В. С. Суханцева и Н. Ф. Пчелинцева, МГУ).

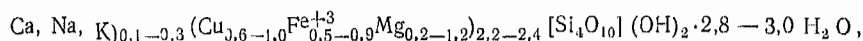
Рассчитанная плотность яхонтовита в обезвоженном состоянии на основе последней кристаллохимической формулы и параметров элементарной ячейки: $a=0,526$ нм, $b=0,9108$, $c \cdot \sin \beta=1,4$ нм составляет $2,14$ г/см³.

Инфракрасный спектр медьсодержащего смектита (рис. 4) близок к ИК-спектру нонтронита [2, 3]. Обращает на себя внимание то, что в области валентных колебаний гидроксильной группы OH наряду с полосой поглощения с частотой 3550 см⁻¹, свойственной нонтрониту, присутствует дополнительная полоса поглощения с частотой 3705 см⁻¹, характерная для триоктаэдрических минералов (сапонит, биотит и др.). Ее появление, очевидно, свидетельствует о том, что исследуемый минерал — не чисто диоктаэдрический смектит. Это подтверждается и кристаллохимической формулой силиката.

Дифференциальная кривая медьсодержащего смектита (рис. 5) в основном сходна с кривой ДТА нонтронита. Основное различие заключается в несколько заниженных по температуре дегидратационных эндозффектах термокривой яхонтовита, что может быть следствием высокого содержания меди в новом минерале и практическом отсутствии алюминия, который, как известно, оказывает повышающее температурное воздействие на указанные эндозффекты.

Проведенный комплекс исследований позволил детально изучить новый минерал. Дифракционные, ИК-спектроскопические, ДТА- и оптические характеристики однозначно указывают на принадлежность яхонтовита к смектитовым минералам. Однако катионный состав этого смектита не обычен. Главное отличие яхонтовита от известных диоктаэдрических минералов смектитовой группы — чрезвычайно высокое содержание катионов меди в октаэдрических позициях его 2:1 слоев. Кроме того, отсутствует замещение катионов кремния в тетраэдрах, что приводит к локализации слоевого заряда в октаэдрических сетках (как в монтмориллоните). Латеральные размеры элементарной ячейки ($b=0,9108$ нм) яхонтовита отвечают катионному составу минерала.

Идеальную формулу яхонтовита можно представить в виде



а сам силикат охарактеризовать как тетракремниевый диоктаэдрический медьсодержащий смектит. Безусловно, следует ожидать, что изоморфно замещая друг друга, медь, железо и магний могут варьировать в широких пределах, образуя железистые и магниевые разновидности яхонтовита.

По совокупности полученных данных можно заключить, что яхонтовит представляет собой новую высокомедистую разновидность в группе смектитовых минералов.

Образец яхонтовита в виде магниевой разновидности хранится в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана АН СССР.

SUMMARY. Yakhontovite $(\text{Ca, Na, K})_{0.1-0.3} (\text{Cu}_{0.6-1.0} \text{Fe}_{0.5-0.9}^{+3} \text{Mg}_{0.2-1.2})_{2.2-2.4} [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ — is a layered silicate of the smectite group. The mineral occurs as veinlets in the oxidized sulphide-cassiterite ores of the Komsomolsk region (the Soviet Far East). It is associated with malachite, pseudomalachite, chrysocolla, ferric and quartz hydroxides. The aggregates are fine-dispersed with polishable surface, absorb moisture, the hardness is 2-3, yellowish-green colour. The microscopic study of the grains has revealed their microaggregate composition and slight elongation $c/N_g = 12-14^\circ$, $N_g' = 1.560-1.575$, $N_p' = 1.530-1.545$. Parameters of an elementary cell are as follows: $a = 0.526$ nm, $b = 0.9108$ nm, $c \cdot \sin \beta = 1.389$ nm. Chemical composition (wt. %): SiO_2 — 43.60—54.83; Al_2O_3 — 0.08—0.38; Fe_2O_3 — 8.48—15.03; MgO — 1.25—9.25; CaO — 1.40—3.15; CuO — 15.20—23.31; TiO_2 — 0.10—0.17; Mn — 0.04—0.05; ZnO — 0.40; Na_2O about 0.05; K_2O — 0.05—0.15; CO_2 — 1.69—1.77; P_2O_5 — 0.34—0.58; $\pm \text{H}_2\text{O}$ — 14.55—14.68. The IR-spectrum and DTA curve are the most similar to these data for nontronite.

1. Дриц В. А., Сахаров Б. А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. — М.: Наука, 1976. — 256 с.
2. Плюснина И. И., Грибина И. А. Инфракрасные спектры каолинита и монтмориillonита в области валентных колебаний OH-группы и воды // Связ. вода в дисперс. системах. — 1970. — Вып. 1. — С. 25—40.
3. Farmer V. C. The layer silicates: The IR-spectra of minerals. London: Miner. Soc. — 1974. — Ch 15. — P. 331—363.

Дальневосточ. геол. ин-т
Дальневосточ. науч. центра АН СССР, Владивосток
Геол. ин-т АН СССР
Ин-т геологии руд, месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии АН СССР
ВНИИ минер. сырья М-ва геологии СССР, Москва

Поступила 23.01.86