

Е. А. АНКИНОВИЧ, И. И. ГЕХТ и Р. И. ЗАЙЦЕВА

НОВАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ ЦИАНОТРИХИТА — КАРБОНАТ-ЦИАНОТРИХИТ

Минералогическое изучение коры выветривания ванадиеносных сланцев среднего кембрия в северо-западном Каратау проводится с 1943 г., однако и до настоящего времени своеобразие геохимических условий ее приводят к находкам как новых минералов, так и новых их разновидностей. Изучение минеральных ассоциаций в поверхностных частях выходов ванадиеносных сланцев за последнее время позволило установить новую разновидность цианотрихита, названную нами по составу карбонат-цианотрихитом.

Впервые минерал был установлен и определен как обычный цианотрихит в 1944 г. на участке Баласаускандык (СЗ Каратау) одним из авторов данной статьи, а также С. В. Культиасовым и Р. П. Дубинкиной в 1945 г. Однако и тогда несколько странным казалось то обстоятельство, что цианотрихит указанного участка, несмотря на типичные свойства минерала (цвет, твердость, близость удельного веса, форма зерен и агрегатов), обладает повышенными показателями преломления. Последующие, более поздние оптические исследования, проведенные нами по ряду образцов цианотрихита с участков Курумсак, Ран, Талдык (СЗ Каратау), а также Джебаглы (Таласский Алатау) и Сарыджаса (Терский Алатау) приводили к тем же данным, казавшимся оптическими аномалиями.

Химические исследования одного из образцов минерала показали значительное отличие состава цианотрихита ванадиеносного горизонта от типового, выражающееся в замещении группы SO_4^{2-} группой CO_3^{2-} . По значительному вхождению группы CO_3^{2-} в состав минерала эта разновидность цианотрихита названа нами карбонат-цианотрихитом.

На всех перечисленных выше участках, за исключением Джебаглинского, карбонат-цианотрихит преимущественно развит в коре выветривания сланцев, не опускаясь ниже 25—30 м от поверхности (участок Курумсак, участок Баласаускандык и т. д.). В районе же Таласского Алатау, где резкое расчленение рельефа создает постоянный снос продуктов выветривания, минерал устанавливается только в самых верхних частях скальных выходов ванадиеносного горизонта (0.5—1.5 м).

Минерал преимущественно образует кристаллические корочки по плоскостям отдельности пород и в полостях выщелачивания, иногда же выполняет тонкие трещины или сетчатую породу сетью ветвящихся прожилков. Размеры прожилков и мощность корок не превышает 2—3 мм, пустоты же выщелачивания, полностью выполненные агрегатом карбонат-цианотрихита, нередко достигают диаметра 2—3 см.

Отдельные кристаллические индивиды, отчетливо наблюдаемые под биноклем, имеют вид уплощенных тончайших пластинок, вытянутых в одном направлении. Длина их местами достигает 4—5 мм. Отношение длины пластинок к ширине не менее 20 : 1. Пластиночки гибки и эластичны. Обычно они располагаются в форме радиальнолучистых сноповидных и параллельноволокнистых агрегатов, создавая впечатление блестящего шелковистого плюша. Иногда в пустотах минерал образует спутанноволокнистый агрегат (рис. 1). Плотное переплетение тончайших волоконца наблюдается также и в прожилках. В этом случае

агрегат карбонат-цианотрихита обладает большой вязкостью. Цвет минерала в спутанноволокнистых и радиальнолучистых агрегатах, выполняющих пустоты, нежно-голубой с синеватым оттенком, в более плотных кристаллических корочках — лазорево-синий, в скрытокристаллических скоплениях — бледно-голубой. Черта минерала бледно-голубая. Блеск в яснокристаллических агрегатах шелковистый, в неразлично зернистых — матовый. Твердость в связи с волокнистым сложением минерала не ясна, по-видимому, не более 2.0.

Удельный вес, определенный гидростатическим взвешиванием в спирте для двух образцов составил 2.65 и 2.67. Как видно по результатам взвешивания, удельный вес карбонат-цианотрихита значительно ниже

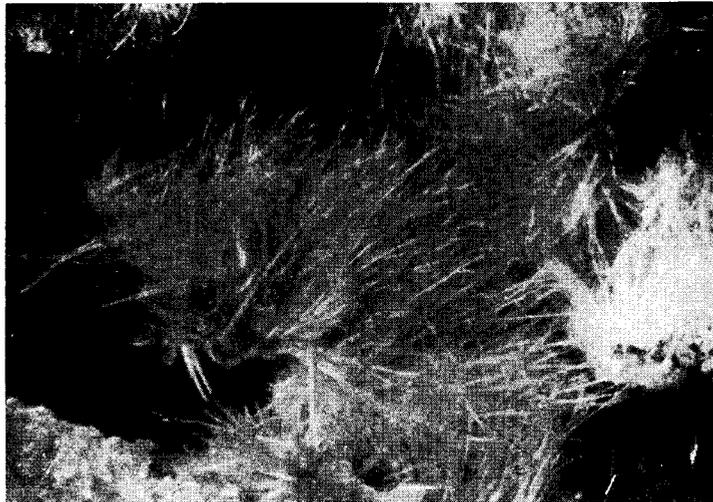


Рис. 1. Агрегат карбонат-цианотрихита, выполняющий пустоты выщелачивания. Обр. М-294, участок Баласаускандык. (Бинокляр, увел. 10).

такового цианотрихита, удельный вес которого, по имеющимся справочным литературным источникам, колеблется в пределах от 2.76 до 2.95 (Сумин, 1941).

Минерал значительно отличается от цианотрихита и по оптическим константам, приведенным в табл. 1.

Таблица 1

Оптические константы цианотрихита и карбонат-цианотрихита

Минерал	Оптический знак и величина $2V$	Знак удлинения	Показатели преломления			Δ
			N_g	N_m	N_p	
Цианотрихит, Меднорудяск	Двуосный положительный, $+2V$ 82° . *	Положительный,	1.654	1.620	1.591	0.063
Карбонат-цианотрихит, Баласаускандык, СЗ Каратау	Двуосный положительный, $+2V$ $55-60^\circ$. **	Отрицательный.	$1.677 \pm \pm 0.002$	—	$1.616 \pm \pm 0.002$	0.061

* Данные Н. Г. Сумина.

** Угол $2V$ определен приближенно, по методу Райта.

Погасание минерала прямое. Главное оптическое сечение его расположено по уплощению зерен, вследствие чего нам не удалось определить значение Nm в препарате иммерсии. Минерал обладает сильным плеохроизмом: по Ng ярко-голубой, по Np бесцветный. Характерна высокая дисперсия осей по схеме $r > v$.



Рис. 2. Электронная микрофотография карбонат-цианотрихита. Обр. М-294, участок Баласаускандык. (Увел. 20 000).

В кислотах минерал растворяется, как кальцит, быстро, с бурным выделением CO_2 . При нагревании в закрытой трубке наблюдается выделение обильной воды, имеющей кислую реакцию. Минерал при этом чернеет. При прокаливании кусочка карбонат-цианотрихита непосредственно над пламенем спиртовой горелки на плоскостях скола выступают мелкие округлые корольки самородной меди.

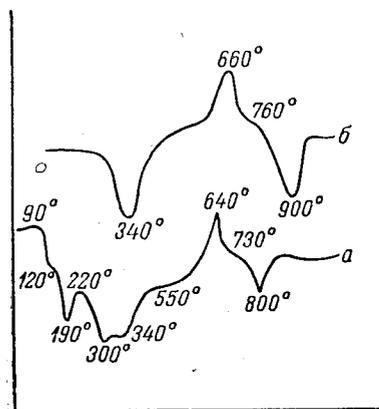


Рис. 3. Кривые нагревания карбонат-цианотрихита, обр. М-294 (а), и цианотрихита, обр. 1 (б).

Дифференциальная кривая нагревания рассматриваемого минерала близка к таковой цианотрихита из Лачин-Хана (Дунин-Барковская, 1961) с тем отличием, что для карбонат-цианотрихита устанавливается низкотемпературный эндотермический эффект с максимумом 190° . Несколько отличны температурные градиенты и для 3-го эндотермического эффекта, харак-

При наблюдении препарата карбонат-цианотрихита в электронном микроскопе (лаборатория электронной микроскопии Института геологических наук АН КазССР; Е. И. Соболева, З. Г. Зломанова) устанавливаются зерна минерала в виде вытянутых пластинок с рваными неровными краями поперек удлинения. В полупросвечивающих тонких сколах видно, что эти пластинки в свою очередь состоят из тончайших волоконцев, соединенных между собой в пучки (рис. 2).

Термическое исследование минерала проведено А. Д. Дара. На дифференциальной кривой нагревания устанавливаются 3 эндотермических и 1 экзотермический эффекты (рис. 3). По общей конфигурации

теризующегося более низкотемпературным максимумом. Экзотермический эффект, совпадающий с таковым цианотрихита, обязан распаду минерала, поскольку уже при этой температуре наблюдается спекание минерала и образование корольков меди. В отличие от цианотрихита этот эффект для карбонат-цианотрихита сопровождается потерей веса, что связано, по-видимому, с выделением CO_2 . Последнее демонстрируется таблицей потери веса карбонат-цианотрихита при нагревании (табл. 2) и кривой потери веса (рис. 4).

Таблица 2

Потеря веса карбонат-цианотрихита при нагревании

Температура (в °C)	Потеря веса (в вес. %)	Температура (в °C)	Потеря веса (в вес. %)	Температура (в °C)	Потеря веса (в вес. %)
50	1.00	300	4.00	590	1.00
100	0.45	350	5.00	640	1.00
150	4.55	400	3.00	730	1.00
200	2.00	450	1.00	770	1.00
250	4.00	550	1.00	910	1.00

Согласно приведенным данным, потеря веса карбонат-цианотрихита составляет 31%, что близко к сумме содержания воды и летучих компонентов в минерале (33.25%).

Рентгеновское исследование карбонат-цианотрихита из ванадиеносного горизонта проведено в рентгенографической лаборатории Института геологических наук Казахской Академии наук (П. Т. Тажимаева, В. Б. Макаров). Здесь же одновременно, в аналогичных условиях был подвергнут рентгеновскому изучению и цианотрихит из Коунрада. Съемка карбонат-цианотрихита и цианотрихита проводилась на дифрактометре УРС-50И без монохроматора. Условия съемки: Си-излучение, 10 мА, 20 кВ. Угловая скорость счетчика 1° в минуту, скорость движения диаграммной ленты 1200 мм в час, чувствительность 200 импульсов в секунду. Интенсивность оценена счетчиком Гейгера в 100-балльной шкале. В табл. 3 для сравнения с полученными дифрактограммами карбонат-цианотрихита и цианотрихита приводится дебаграмма цианотрихита из Лачин-Хана. Условия съемки его, по Э. А. Дунин-Барковской (Дунин-Барковская, 1960), следующие: Си-излучение, Ni-фильтр, $D=57.3$ мм, $d=0.6$ мм, оценка линий в 10-балльной шкале на глаз.

При полной неясности кристаллохимии этой минеральной группы данные табл. 3 указывают на заметные различия двух исследованных разновидностей, для которых, при некотором сходстве основного мотива дифракции, интенсивность отдельных линий отлична.

Химический анализ карбонат-цианотрихита проведен по образцу из участка Баласаускандык (обр. М-294). Результаты полного химического анализа минерала, выполненного химиком-аналитиком Р. И. Зайцевой в микрохимической лаборатории АН КазССР, приводятся в табл. 4. Здесь же дается и химический состав цианотрихита из Беркары (Чухров, 1950) и Лачин-Хана (Дунин-Барковская, 1961).

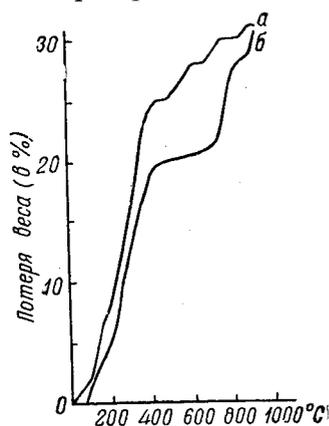


Рис. 4. Кривые потери веса карбонат-цианотрихита, обр. М-294 (а), и цианотрихита, обр. 1 из Лачин-Ханы (б).

Таблица 3

Межплоскостные расстояния карбонат-цианотрихита и цианотрихита

Карбонат-цианотрихит, обр. М-294, Баласаускандык, СЗ Каратау			Цианотрихит, Коунрад, Центральный Казахстан			Цианотрихит, Лачин-Хана, Узбекистан	
I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	$\frac{d_{\beta}}{n}$	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	$\frac{d_{\beta}}{n}$	I	$\frac{d}{n}$
57	(10.97)	9.91	28	(11.02)	9.96	—	—
93	10.13	(9.15)	100	9.98	(9.02)	—	—
43	5.63	(5.09)	18	5.62	(5.08)	10 ш	5.62
—	—	—	17	5.46	(4.93)	—	—
—	—	—	22	5.24	(4.74)	—	—
60	5.03	(4.55)	38	5.05	(4.56)	10 ш	5.14
—	—	—	—	—	—	5	4.89
22	(4.68)	4.23	3	(4.61)	4.17	—	—
100	4.21	(3.80)	26	4.18	(3.78)	7	4.14
—	—	—	—	—	—	2	4.03
5	3.89	(3.52)	31	3.87	(3.50)	8	3.86
15	3.65	(3.30)	1	(3.63)	3.28	1	3.66
—	—	—	—	—	—	1	3.51
58	3.33	(3.01)	42	3.37	(3.05)	5	3.36
—	—	—	—	—	—	4	3.17
13	(3.06)	2.77	15	3.03	(2.74)	4	3.03
2	2.93	(2.65)	1	2.92	(2.64)	1	2.86
45	2.77	(2.50)	11	(2.74)	(2.48)	6	2.76
52	2.51	(2.27)	18	2.53	(2.29)	3	2.54
43	2.45	(2.21)	8	2.39	(2.16)	10 ш	2.40
8	2.38	(2.15)	8	2.32	(2.10)	—	—
18	(2.22)	2.01	3	(2.23)	2.02	1	2.21
—	—	—	22	2.05	(1.85)	1	2.09
53	2.01	(1.82)	13	2.01	(1.82)	5	2.01
—	—	—	—	—	—	1	1.978
—	—	—	—	—	—	8 ш	1.869
—	—	—	—	—	—	1	1.736
1	1.670	(1.509)	—	—	—	1	1.692
1	1.529	(1.382)	—	—	—	7 ш	1.560
—	—	—	—	—	—	1	1.489
1	(1.441)	(1.302)	—	—	—	8	1.460
—	—	—	—	—	—	3	1.410

и т. д. еще
16 линий

Таблица 4

Химический состав цианотрихита и карбонат-цианотрихита

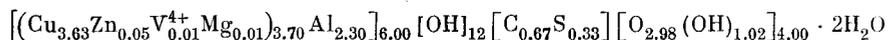
Компоненты	Цианотрихит, Беркара, Казахстан (в вес. %)	Цианотрихит, Лачин-Хана, Узбекистан (в вес. %)	Карбонат-цианотрихит, Баласаускандык, СЗ Каратау, Казахстан		
			в весовых %	в пересчете на 100% чистого вещества	молекулярное количество
MgO	0.00	0.10	0.26	0.07	0017
CaO	Сл.	0.80	0.55	—	—
PbO	—	0.29	—	—	—
ZnO	—	1.71	0.62	0.65	0089
CuO	48.30	46.86	44.40	46.48	5841
V ₂ O ₄	—	—	0.16	0.17	0010
Al ₂ O ₃	15.69	16.70	18.10	18.95	1853
SiO ₂	—	—	2.98	—	—
CO ₂	—	—	5.20	4.77	1083
SO ₃	12.25	11.80	4.05	4.46	0535
P ₂ O ₃	—	0.06	—	—	—
As ₂ O ₅	—	0.76	—	—	—
H ₂ O ⁺	22.05	18.80	22.90	23.97	—
H ₂ O ⁻	1.96	2.84	1.45	0.68	1.3694
Сумма	100.27	100.10	100.67	100.00	—

Примечание. Пересчет на 100% чистого карбонат-цианотрихита произведен за вычетом: 2.98% кварца, 0.88 доломита, 0.50% кальцита и 0.80% низкотемпературной воды.

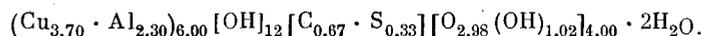
Спектральным анализом ряда образцов, кроме компонентов, перечисленных в табл. 4, установлено наличие в составе карбонат-цианотрихита (в %): никеля 0.01, молибдена 0.001, бария 0.001.

Согласно данным химического анализа карбонат-цианотрихита (табл. 4), кроме наличия в анионной группе CO_3^{2-} , изоморфно замещающей SO_4^{2-} , состав минерала отличается пониженным содержанием меди и более высоким количеством алюминия, что сближает его с цианотрихитом из Лачин-Хана. В отличие от последнего и типового цианотрихита из Беркары, карбонат-цианотрихит содержит повышенное количество воды.

Если не вводить в расчет формулы 0.80% низкотемпературной воды, теряющейся при нагревании до 105° , то коэффициент кристаллизационной воды будет равен числу 2. Кристаллохимическая формула карбонат-цианотрихита, рассчитанная И. Д. Борнеман-Старынкевич, имеет вид:



или упрощенно



Как уже было указано выше, карбонат-цианотрихит устанавливается в участках коры выветривания значительно переработанной поверхностными агентами. Образование его относится к более поздним стадиям гипергенного преобразования ванадиеносных сланцев. Как правило, карбонат-цианотрихит образуется значительно позднее таких сульфатов, как алунит, ярозит, гипс, брошантит; позднее поли- и метаванадатов, фосфатов железа и алюминия (какосенит, вашегит, варисцит и др.), аллофаноидов, развиваясь довольно часто по гиббситу. По тесному переплетению с основными карбонатами меди можно считать, что формирование его происходило в слабощелочной или нейтральной среде.

Последовательность минералообразования для ряда минеральных ассоциаций с карбонат-цианотрихитом устанавливается по образцам:

- Обр. М-294. Карбонат-цианотрихит → фольбортит → малахит.
- Обр. М-294а. Фольбортит → карбонат-цианотрихит → фольбортит → карбонат-цианотрихит → малахит.
- Обр. М-295. Элит → карбонат-цианотрихит → спанголит → малахит.
- Обр. М-527. Ферриаллофан → гиббсит → карбонат-цианотрихит.
- Обр. М-527. Фосфат состава $6(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ → гиббсит → карбонат-цианотрихит → азурит → малахит.
- Обр. М-153. Карбонат-цианотрихит → азурит → спанголит → малахит → аурихальцит.

Образование карбонат-цианотрихита, по-видимому, обязано воздействию сернокислых вод, несущих соединения меди на сильно разрушенные сланцы горизонта (алитные сиациты), где в условиях разлагающегося углистого вещества устанавливается высокое парциальное давление CO_2 . Не менее редко выделение минерала связано с переработкой медных фосфатов, карбонатов и сульфатов углекислыми водами, несущими также, по-видимому, ион SO_4^{2-} .

Образец карбонат-цианотрихита имеется в Горном музее, в Ленинграде.

Литература

Болгов Г. П., Вейц Б. И., Петровская и др. (1957). Минералогия полиметаллических месторождений Рудного Алтая. Изд. АН КазССР, т. 2, Алма-Ата.

Дунин-Барковская Э. А. (1961). Цианотрихит из Лачин-Ханы. Узбекск. геолог. журн., № 3, стр. 68—71. (Изд. АН УзбССР).

Сумин Н. Г. (1941). Цианотрихит Меднорудянского и Коунрадского месторождений. Изв. АН СССР, сер. геолог., № 6, стр. 77—83.

Чухров Ф. В. (1950). Зона окисления сульфидных месторождений стеной части Казахстана. Изд. АН СССР.