

УДК 549.766.352+553.252

А. П. БОЛЬШАКОВ и Л. И. ПТУШКО

ПРОДУКТЫ ИЗМЕНЕНИЯ МЕЛАНТЕРИТА ИЗ НИКИТОВСКОГО
РТУТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

На Никитовском месторождении мелантерит обычно встречается в сырых, слабо проветриваемых выработках. Он был описан В. А. Карницким и О. И. Некрасовой (1930) как шестиводный сульфат закиси железа, позднее Ф. И. Абрамовым и др. (1930), а также Е. Е. Захаровым и Н. И. Королевым (1940) как мелантерит.

Данные химического анализа показывают некоторое содержание в мелантерите Mg и Ca. Кристаллохимическая формула минерала следующая:

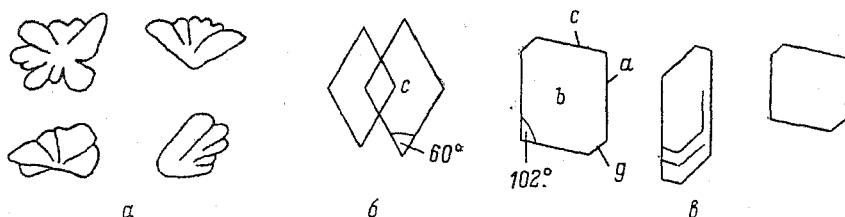
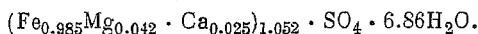


Рис. 1. Форма зерен ссомольнокита (а, увел. 60), ромбоклаза (б, увел. 120) и кyanита (в, увел. 200).

Спектральными анализами в мелантерите обнаружены: Al, Si, Co, Zn, As — до сотых долей процента; Cu, Hg — тысячные доли и Ba, Ti, Bi, Sb, Ga — «следы».

Разрушаясь, мелантерит покрывается белым налетом и превращается в зеленовато-белый агрегат других минералов, сохраняющий форму выделений мелантерита. На поверхности таких агрегатов с течением времени появляются точечные постепенно разрастающиеся образования новых минералов.

Продукты изменения мелантерита вообще изучены очень слабо (Сидоренко, 1955; Власов, Кузнецов, 1962). Продукты изменения мелантерита из Никитовского месторождения ранее не изучались. Нами в иммерсионных препаратах установлен следующий минералогический состав зеленовато-белого агрегата, образовавшегося за счет мелантерита: сидерит 50—68%, ссомольнокит 20—26%, ромбоклаз 12—14%.

Сидеритил — $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ * — представлен неправильными остроугольными зернами размером 0.04—0.1 мм. В некоторых из них наблюдаются заполненные жидкостью пустоты. Минерал бесцветный. Двусосный, отрицательный. $Np=1.528$, $Nm=1.533$, $Ng=1.539$.**

Ссомольнокит ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) образует тонкозернистые агрегаты по сидериту, а также лепестковидные и розетковидные выделения размером

* Теоретические формулы по А. Г. Бетехтину (1950).

** Точность замеров показателей преломления ± 0.002 .

до 0.25 мм (рис. 1, а). Бесцветный. Из показателей преломления удалось замерить $N_p=1.594$ и $N_g=1.666$.

Ромбоклаз — $(\text{HFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ — представлен ромбовидными табличками. Некоторые из них имеют форму правильного ромба с углами при вершинах 60 и 120 град. Нередко таблички налегают одна на другую, образуя пачки (рис. 1, б). Размер табличек составляет 0.08—0.05 мм, чаще меньше. Бесцветен. $N_m=1.549$, $N_g=1.633$.

Мономинеральные пробы сидеротила, ссомольнокита и ромбоклаза отобрать невозможно. Химический анализ агрегата следующий (в %): Fe_2O_3 0.78, FeO 33.55, CaO 0.38, SO_3 40.80, H_2O 24.30 (сумма 99.81). В пересчете на минералогический состав получаем примерно те же данные, что и при минералогическом подсчете (табл. 1).

Таблица 1

Минералогический состав зеленоватого-белого агрегата минералов, подсчитанный по данным химического анализа

Минералы	Содержание, в %		
	молекулярных	весовых	объемных
Сидеротил . . .	39.6	47.3	55.0
Ссомольнокит . . .	54.7	44.0	34.9
Ромбоклаз . . .	5.7	8.6	10.1

Примечание. Объемный вес принимается равным удельному: сидеротил — 2.2; ссомольнокит — 3.2 (Ларсен, Берман, 1956); ромбоклаз — 2.23 (Дэна и др., 1953).

Термограмма смеси трех минералов, как и следовало ожидать, обнаруживает аналогично с таковой для мелантерита начиная от второго эндотермического эффекта (рис. 2). Следовательно, реакции, происходящие при нагревании смеси трех минералов, в принципе те же, что и при нагревании мелантерита выше 90° С. Следует только отметить, что все реакции, исключая последнюю, происходят при более высоких температурах, что свидетельствует о повышенной стойкости минералов, входящих в смесь, по сравнению с мелантеритом. В отношении сидеротила это отмечалось ранее Ю. Ю. Юрком и др. (1960).

На рентгенограмме агрегата исследуемых трех минералов отмечается 65 линий. Характерно, что аналогичную рентгенограмму имеет также белый налет на поверхности разрушенного мелантерита (табл. 2). На основании этого можно предположить, что этот налет, не определяемый оптическими методами, также представлен сидеротилом, ссомольнокитом и ромбоклазом.

В справочной литературе рентгенограммы сидеротила и ромбоклаза отсутствуют, в связи с чем интерпретация полученных рентгенограмм

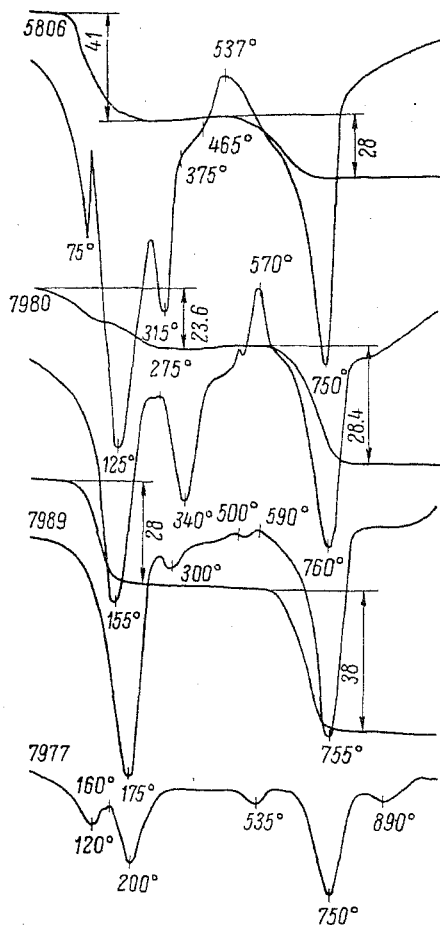


Рис. 2. Термограммы некоторых сульфатов железа.

5806 — мелантерит; 7980 — смесь сидеротила, ссомольнокита и ромбоклаза; 7989 — сидеротил; 7977 — копияпит.

Таблица 2

Рентгенограммы некоторых сульфатов железа

7980		5806-1		1		2		3	
I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$
5	6.99	5	6.86	—	—	3	6.8	—	—
9	5.49	9	5.43	3	5.47	7	5.45	—	—
—	—	—	—	6	4.89	—	—	6	4.85
10	4.54	10	4.50	10	4.43	10	4.46	—	—
5	4.13	—	—	2	4.17	—	—	—	—
6	3.99	9	3.98	4	4.05	6	3.95	—	—
1	3.62	2	3.58	4	3.62	2	3.59	—	—
6	3.48	—	—	2	3.49	—	—	—	—
6	3.39	7	3.39	2	3.40	5	3.39	10	3.42
3	3.25	—	—	4	3.21	5	3.23	3	3.25
2	3.14	1	3.14	—	—	—	—	6	3.13
8	3.00	10	2.99	7	2.97	8	2.95	—	—
—	—	1	2.87	7	2.93	—	—	—	—
—	—	—	—	5	2.80	—	—	—	—
1	2.78	—	—	5	2.76	—	—	—	—
1	2.71	4	2.76	—	—	—	—	—	—
6	2.59	8	2.58	2	2.60	7	2.57	5	2.57
1	2.54	1	2.49	4	2.55	2	2.50	5	2.50
3	2.43	3	2.42	—	—	4	2.42	—	—
5	2.39	5	2.38	—	—	4	2.36	—	—
2	2.28	6	2.27	5	2.30	6	2.26	3	2.24
2	2.12	2	2.10	4	2.09	2	2.10	4	2.07
—	—	—	—	6	2.03	—	—	—	—
4	1.989	4	1.971	2	1.981	6	1.963	4	2.00
2	1.912	4	1.901	6	1.881	5	1.886	—	—
2	1.873	2	1.871	6	1.862	2	1.859	—	—
2	1.803	4	1.798	1	1.805	4	1.793	—	—
5	1.732	4	1.729	2	1.736	3	1.715	3	1.71
2	1.684	3	1.683	3	1.672	3	1.672	4	1.68
—	—	3	1.633	3	1.625	4	1.628	—	—
1	1.606	2	1.614	1	1.601	2	1.601	8	1.60
5	1.459	5	1.456	3	1.455	7	1.448	3	1.45
—	—	—	—	4	1.350	—	—	—	—
6	1.294	5	1.310	2	1.297	4	1.287	5	1.29
2	1.205	2	1.204	6	1.202	3	1.204	3	1.21
2	1.142	3	1.142	4	1.155	3	1.140	—	—
3	1.094	3	1.094	—	—	2	1.093	—	—
p ⁶	1.062	2	1.062	—	—	3	1.060	—	—
p ⁷	1.053	6	1.052	—	—	5	1.049	—	—
2	1.009	2	1.008	—	—	4	1.004	—	—

Примечание. Условия съемки: Fe-антикатод; $D = 114.6$ мм; $d = 0.5$ мм; 35 кв; 12 ма; 12 час. Анализы выполнены в ИМР МГ СССР Д. В. Бугаенко. Большинство линий интенсивностью 1—2 балла исключены. 7980 — агрегат сидерита, ссомольнокита и ромбоклаза; 5806 — белый налет на агрегате этих минералов; 1 и 2 — ферротексагидрит и тетрагидрат сульфата закисного железа по В. В. Власову и А. В. Кузнецову (1962); 3 — ссомольнокит по В. И. Михееву (1957).

в отношении этих минералов невозможна. Рентгенограмма же ссомольнокита, исключая линию 4.85, полностью укладывается в полученную.

Интересно, что рентгенограмма агрегата трех минералов очень близка к рентгенограммам $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, приведенным В. В. Власовым и А. В. Кузнецовым (1962). Таким образом, уверенное определение всех этих минералов рентгенометрическими методами очень затруднено, что, возможно, обусловлено переходом одних сульфатов в другие во время съемки. С другой стороны, можно предположить, что при дегидратации мелантерит всегда превращается в смесь сидерита, ссомольнокита и ромбоклаза, находящихся в разных пропорциях, и которые из-за чрезвычайной тонкости материала обычно трудно определяемы оптическими методами. Это видно из того, что для продуктов разрушения мелантерита не-

редко приводится только один показатель преломления $N=1.532$ (Сидоренко, 1955; Власов, Кузнецов, 1962), который отвечает показателю преломления сидеротила по оси Nt . На основании этого уже следовало бы сделать вывод о наличии в продуктах разрушения мелантерита сидеротила.

В числе новообразований на агрегатах сидеротила, ссомольнокита и ромбоклаза нами обнаружены рёмерит, копиапит, вольтаит и билинит.

Рёмерит — $Fe^{2+}Fe_3^{3+}(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$ — представлен почковидными выделениями с неровной блестящей поверхностью, размер которых составляет 0.8—1.3 мм. Цвет оранжевый. Хорошо растворяется в воде, окрашивая ее в розовый цвет. В иммерсионном препарате образует тонкие почти бесцветные пластинки размером 0.03—0.05 мм. Форма их неправильная и таблитчатая. Дисперсия очень сильная, перекрещенная, $r > v$. $Np=1.525$, $Nm=1.570$, $Ng=1.580$.

Термограмма рёмерита обнаруживает слабое сходство с опубликованными термограммами этого минерала (Цветков и Вальяшихина, 1955; Иванова, 1961). Причина этого, возможно, кроется в различной чистоте анализируемого материала. Так, А. И. Цветков и Е. П. Вальяшихина (1955) отмечают наличие примесей в нем в количестве 10.32%.

В принципе термограмма рёмерита, так же как и смеси трех минералов, воспроизводит таковую мелантерита на участке после первого эффекта (рис. 2). Следует только отметить, что температура первого эффекта, видимо, вызванного не только обезвоживанием минерала, но и разложением его на $FeSO_4 \cdot H_2O$ и $Fe_2(SO_4)_3$, у рёмерита выше, чем у мелантерита, на целых 50° . Кроме того, величина второго эффекта у рёмерита значительно меньше, чем у мелантерита и смеси трех минералов, что обусловлено очень незначительным образованием моносульфата закисного железа в течение первого эффекта.

Копиапит — $(Fe^{2+}, Mg)Fe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$ — образует округлые агрегаты размером до 0.7 мм. В воде растворяется полностью, окрашивая ее в желтый цвет. В проходящем свете представлен бесцветными ромбовидными пластинками размером 0.01—0.03 мм, которые по плоскостям спайности часто образуют сростки (рис. 1, ϵ). Двуосный, положительный. $Nm=1.531$, $Ng=1.580$. В связи с тем, что в препарате все зерна ложатся на плоскость $\{010\}$, показатель преломления по Np остался незамеренным.

Термограмма копиапита обнаруживает аналогию с приводимой В. П. Ивановой (1961). Отличие в том, что на нашей термограмме первый эндотермический прогиб характеризуется отчетливой двучленностью. Кроме того, имеются два дополнительных эндотермических пика при температурах 535° и 890° . Природа реакций, происходящих при нагревании копиапита, не изучена. Исходя из реакций при нагревании мелантерита, видимо, следует, что первый двучленный эндотермический эффект обусловлен потерей основной массы воды; второй — связан с разложением образовавшегося в течение первого эффекта $Fe(SO_4)(OH)$ (эндотермический эффект фиброферрита по А. И. Цветкову и Е. П. Вальяшихиной, 1955); третий — с разложением сульфата окисного железа. Природа четвертого неясна. Кроме того, на термограмме наблюдается слабая экзотермическая волна при температурах $500—550^\circ$, связанная с окислением остатка двухвалентного железа.

Вольтаит — $K_2Fe_5^{2+}Fe_4^{3+}(SO_4)_{12} \cdot 18H_2O$ — образует черные пятнышки, разбросанные на отдельных участках агрегатов сидеротила, ссомольнокита и ромбоклаза (рис. 3). Поперечник этих пятнышек колеблется от 0.2 до 0.5 мм. Под биноклем видно, что они состоят из тесных сростков хорошо образованных кристаллов. Иногда встречаются отдельные кристаллы, представленные октаэдром или октаэдром в комбинации с кубом и ромбододекаэдром. Диагностическими признаками, помогающими быстро и безошибочно определить вольтаит, также являются разложение в воде с образованием желтого осадка, растворимость в кислотах, бледно-зеле-

Таблица 3

Рентгенограммы рёмерита, конпанита и вольтаита

Никитовское месторождение						Роздольское место- рождение	
рёмерит		копанит		вольтаит		вольтаит	
I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$
		1	11.47	—	—	—	—
		9	10.20	—	—	5	10.2
		10	9.27	—	—	—	—
		—	—	2	8.0	3	8.2
		1	7.62	—	—	—	—
		2	7.27	—	—	—	—
1	7.08	—	—	—	—	3	7.05
—	—	1	6.91	1	6.91	—	—
—	—	8	6.63	—	—	—	—
—	—	—	—	1	6.47	—	—
1	6.32	9	6.33	—	—	—	—
—	—	—	—	1	6.15	—	—
—	—	9	5.83	2	5.89	—	—
1	5.60	1	5.55	10	5.60	7	5.73
4	5.36	—	—	—	—	—	—
3	5.09	—	—	—	—	—	—
10	4.85	—	—	2	4.91	4	4.98
—	—	6	4.77	—	—	—	—
3	4.52	—	—	—	—	—	—
—	—	4	4.34	—	—	—	—
2	4.21	—	—	—	—	—	—
10	4.06	4	4.07	—	—	2	4.12
1	4.01	3	3.96	1	3.98	—	—
—	—	1	3.85	1	3.81	—	—
2	3.70	—	—	2	3.70	—	—
—	—	10	3.61	6	3.59	6	3.63
1	3.37	1	3.37	10	3.43	10	3.458
4	3.19	2	3.15	2	3.17	3	3.196
2	3.05	—	—	3	3.07	4	3.077
2	2.96	1	2.96	—	—	—	—
1	2.90	1	2.88	5	2.88	5	2.889
1	2.67	2	2.70	2	2.65	3	2.658
2	2.56	1	2.59	2	2.56	3	2.568
—	—	2	2.53	—	—	—	—
3	2.41	2	2.42	1	2.44	2	2.440
1	2.37	2	2.31	2	2.32	1	2.3000
1	2.23	1	2.25	—	—	—	—
1	2.18	—	—	2	2.20	3	2.208
2	2.11	2	2.09	6	2.10	6	2.099
3	2.03	—	—	1	2.01	1	2.027
3	1.984	—	—	—	—	—	—
4	1.907	1	1.924	2	1.926	2	1.927
—	—	—	—	2	1.884	—	—
3	1.811	2	1.839	—	—	1	1.830
1	1.771	—	—	2	1.779	2	1.784
2	1.732	1	1.738	1	1.735	2	1.733
1	1.688	1	1.688	1	1.680	2	1.686
—	—	—	—	—	—	1	1.645
—	—	2	1.622	5	1.612	4	1.611
1	1.588	1	1.587	3	1.577	3	1.584
—	—	—	—	—	—	1	1.542
—	—	—	—	—	—	1	1.526
1	1.481	4	1.493	—	—	—	—
—	—	—	—	2	1.434	2	1.434
1	1.354	—	—	2	1.373	3	1.377
—	—	—	—	—	—	3	1.340
1	1.315	—	—	1	1.316	—	—
1	1.250	—	—	1	1.275	2	1.280
1	1.173	—	—	1	1.177	—	—
2	1.153	—	—	—	—	1	1.158

Таблица 3 (продолжение)

Никитовское месторождение						Роздольское место- рождение	
рёмерит		копиалит		вольтаит		вольтаит	
I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$
—	—	—	—	6	1.106	4	1.106
—	—	—	—	—	—	2	1.0837
—	—	—	—	—	—	2	1.0691
2	1.041	—	—	1	1.044	3	1.0446
1	1.032	—	—	3	1.030	3	1.0310
—	—	—	—	—	—	1	1.0045
—	—	—	—	—	—	4	0.9759

Примечание. Условия съемки: Fe-антикатоде; $D = 114.6$; $d = 0.5$; 35 кв; 10 ма; 6.5 час. Анализы выполнены Д. В. Бугаенко.

ная окраска в иммерсионном препарате, изотропность со слабым двуупре-ломлением в отдельных участках. $N = 1.603$.

В литературе рентгенограммы копиалита и рёмерита не приведены, а рентгенограмма вольтаита, снятая с образца из Роздольского месторожде-

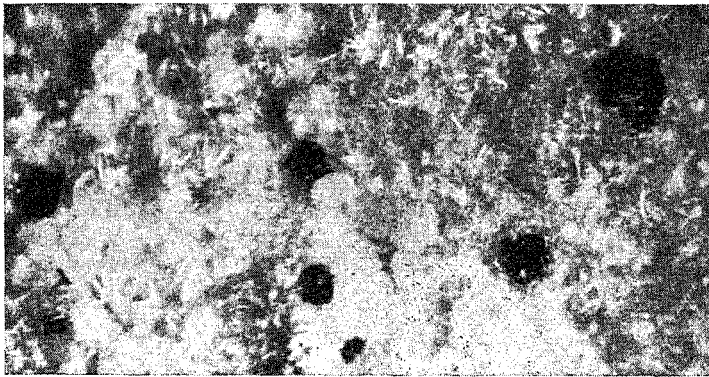


Рис. 3. Вольтаит (черное) на поверхности сталагмита измененного мелантерита. Увел. 30.

ния, опубликована в самое последнее время (Сребродольский, 1966). Полученные рентгенограммы первых двух минералов из Никитовского месторождения хорошо индивидуализированы, а рентгенограмма вольтаита совпадает с опубликованной (табл. 3).

Билинит — $Fe^{2+}Fe^{3+}(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ — встречается в незначительных количествах, не позволяющих выполнить детальные исследования. Определение этого аналога галотрихита сделано только на основании микроскопического изучения и установленного факта отсутствия в мелантерите алюминия.

Билинит образует на поверхности измененного мелантерита волокнистые агрегаты и реже радиальнолучистые образования, приуроченные к углублениям (рис. 4). Размер отдельных волокон билинита составляет 0.03 мм, при поперечнике всего 0.02 мм. Цвет белый, блеск шелковистый. Под микроскопом билинит бесцветный. Двуосный, отрицательный. Погасание косое, до 33° . $Ng' = 1.489$; $Np' = 1.480$.

Таким образом, среди продуктов разрушения мелантерита на Никитовском месторождении встречено много минералов, некоторые из которых

являются малораспространенными. Первым образуется сидеротил, а по мере дальнейшей дегидратации — ссомольнокит. Наличие свободного кислорода приводит, кроме того, к образованию ромбноклаза, в котором

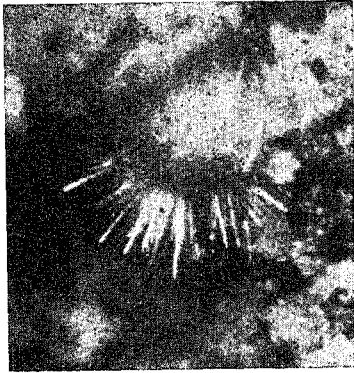


Рис. 4. Радиальнолучистый билинит на поверхности измененного мелантерита. Увел. 30.

железо находится в окисном состоянии. Соотношение этих трех минералов в продуктах разрушения мелантерита непостоянно и зависит от степени и условий изменения последнего минерала. Примерное содержание этих минералов в продуктах разрушения мелантерита можно определить по количеству воды и окисного железа.

Не исключено, что сидеротил, ссомольнокит и ромбноклаз являются вообще постоянными продуктами начальной стадии разложения мелантерита, что требует проверки на образцах этого минерала из других месторождений. Остальные минералы (рёмерит, копияпит, вольтаит и билинит) кристаллизуются из воды, испаряющейся с поверхности разрушающихся агрегатов мелантерита. Естественно, что эта группа минералов может развиваться в заметных

количествах только на более крупных агрегатах мелантерита, высвобождающих при изменении достаточное количество воды. При этом — в зависимости от условий изменения мелантерита — возможно, конечно, значительное пополнение списка второй группы минералов.

Литература

- Абрамов Ф. И., С. Л. Данилов, Г. А. Крутов. (1932). Минералогический очерк Никитовского ртутно-сурьмяного месторождения. ГОНТИ.
- Бетехтин А. Г. (1950). Минералогия. Госгеолыздат.
- Власов В. В., А. В. Кузнецов. (1962). О мелантерите и продуктах его изменения. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 91, вып. 4.
- Дэна Дж. Д., Э. С. Дэна, Ч. Пэлач, Г. Берман, К. Фрондель. (1953). Система минералогии, т. 2. ИЛ.
- Захаров Е. Е., Н. И. Королев. (1940). Структура рудного поля, минералогический состав и генезис Никитовского ртутного месторождения в Донецком бассейне. Тр. ИГН АН СССР, вып. 19.
- Иванова В. П. (1961). Термограммы минералов. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 90, вып. 1.
- Карницкий В. А., О. И. Некрасова. (1930). Вторичные минералы Никитовского ртутного месторождения. Минер. сырье, № 1.
- Ларсен Е., Г. Берман. (1965). Определение прозрачных минералов под микроскопом. Изд. «Недра».
- Михеев В. И. (1957). Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолыздат.
- Сидоренко Е. Ф. (1955). О мелантерите из Закарпатской области. Минерал. сб. Львовск. геол. общ., № 9.
- Сребродольский Б. И. (1966). Вольтаит из окисленной зоны Роздольского серного месторождения. Минерал. сб., № 20, вып. 1.
- Цветков А. И., Е. П. Вальшихина. (1955). Материалы по термическому исследованию минералов. Изд. АН СССР, вып. 157, ч. 2.
- Юрк Ю. Ю., Э. Ф. Шнюков, Т. П. Крамм. (1960). Нові знахідки сульфатів заліза в Керченських і Таманських залізрудних родовищах. ДАН УССР, № 9.

Институт минеральных ресурсов
МГ УССР, г. Симферополь.