

## ОНТОГЕНИЯ, ФИЛОГЕНИЯ, СИСТЕМА МИНЕРАЛОВ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

УДК 549.75

### О НОВОЙ НАХОДКЕ ВЛАДИМИРИТА $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ИЗ НЕОБЫЧНОЙ АРСЕНАТНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ЧАУВАЯ (КИРГИЗИЯ)

А.А. Агаханов<sup>1,2</sup>, В.Ю. Карпенко<sup>2</sup>, Л.А. Паутов<sup>2</sup>, О.И. Сийдра<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Наук о Земле, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Минералогический музей им А.Е. Ферсмана, РАН, Москва, Россия

### BY A NEW FIND OF VLADIMIRITE $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ FROM UNUSUAL ARSENATE MINERALIZATION OF CHAUVAI, KYRGYZSTAN

A.A. Agakhanov<sup>1,2</sup>, V.Yu. Karpenko<sup>2</sup>, L.A. Pautov<sup>2</sup>, O.I. Siydra<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Earth Sciences, SPbState University, Saint Peterburg, Russia

<sup>2</sup>Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow

Владимирит – водный арсенат кальция – впервые был открыт Е.И. Нефёдовым на никель-кобальтовых месторождениях Владимировское (Горный Алтай) и Хову-Аксы (Тува) (Мокиевский, 1953; Реков, 1996). Позднее владимирит был встречен на руднике Ирхтем (Бу-Аззер, Марокко) (Pierrot, 1964). Данное месторождение является наиболее известным по прекрасному коллекционному материалу владимирита (Favreau, Dietrich, 2006). Среди других местонахождений следует отметить провинцию Копиапо, Чили (Yang et al., 2011), а также древние шлаковые отвалы района Лаврион (Греция) (Kolitsch et al., 2015). Формула владимирита неоднократно подвергалась изменениям и уточнениям. В первом описании Е.И. Нефёдова приведена формула  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ . Изучая вторую находку владимирита из Марокко, Р. Пьерро предложил формулу  $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (Pierrot, 1964), что впоследствии было подтверждено (Яхонтова, 1968; Яхонтова, Столярова, 1970). Согласно выполненной недавно расшифровке структуры Х. Янгом с коллегами, формула владимирита должна быть записана в виде  $\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH}) \times 4\text{H}_2\text{O}$  (Yang et al., 2011).

Нами владимирит был встречен в составе арсенатной минерализации на участке Обдиля в пределах Чаувайского рудного поля – древнего горнорудного района Ферганы (в настоящее время административно он относится к Кадамджайскому району Баткенской области, Республика Кыргызстан). Это поле, включающее одно из крупнейших ртутных месторождений Средней Азии, – Чаувайское, – входит в состав Южно-Ферганского сурьмяно-ртутного пояса, протягивающегося в южном обрамлении Ферганской впадины. Интерес к нему в начале XX века был инициирован известным российским геологом, геохимиком Д.И. Щербаковым во время его работы коллектором в Ферганской радиевой экспедиции в 1914 году (Щербаков, 1969). Впоследствии детальное изучение этого рудного района было продолжено в 1924 году работами Академии Наук, которые получили систематический характер благодаря организации Памирской (Таджикско-Памирской) экспедиции (Щербаков, 1931; Сауков, 1932). В геологическом отношении район характеризуется чешуйчато-надвиговой тектоникой, обусловившей формирование толщ алайского комплекса. Эти толщи осложнены системой сложно построенных крутопадающих тектонических блоков, разломами субширотного и северо-восточного простирания и сопровождаются зонами гидротермально изменённых пород с ртутной, сурьмяной, мышьяковистой и фторидной минерализацией, а также золотым оруденением (Белов и др., 1989). Одним из участков, обогащённых As, а также Hg, Tl, Au, является участок Обдиля. В.В. Рогальский (1992) отметил богатую реальгар-аурипигментовую минерализацию на участке в составе нижне- и среднекаменноугольных карбонатных толщ и среднекаменноугольных олистостромовых отложений толубайской свиты. Сведения о вторичной арсенатной минерализации для этого района ранее не сообщались. В расчистке одной из дорог на описываемом участке в составе арсенатной ассоциации, помимо аурипигмента и реальгара, нами был встречен целый ряд вто-

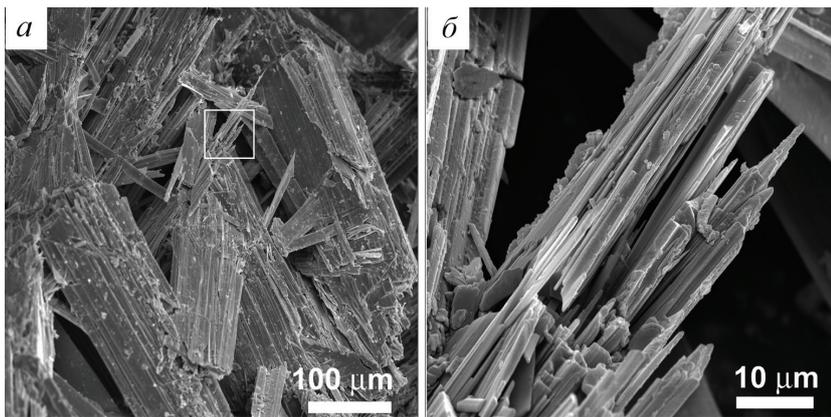


Рис. 1. Кристаллы владимири-  
рита: а – общий вид, б – фрагмент.  
SEM T-100 Jeol, режим съёмки SEI.



Рис. 2. Радиально-лучистые агрега-  
ты владимири-рита на поверхности известняка.  
Длина поля 1 см.

ричных минералов мышьяка: владими-  
рит  $\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH}) \times 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
тапиаит  $\text{Ca}_5\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  
мансфельдит  $\text{Al}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , тал-  
мессит  $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , высо-  
кокальциевые представители серии  
фармакоалюмита – фармакосидери-  
та. Весьма ярким представителем

этой ассоциации является владими-  
рит, который и охаракте-  
ризован кратко в настоящей статье.

Владимирит встречается в виде удлинённо-призматиче-  
ских кристаллов длиной от десятых долей миллиметра до  
1 см; кристаллы его белые или бесцветные, прозрачные и  
полупрозрачные. Поверхности его граней (и особенно вер-  
шины кристаллов) часто расщеплены и покрыты корками  
кальцита, мелкими кристаллами тапиаита и предполагаемо-  
го опала (рис. 1). Из-за несовершенства кристаллов гонио-  
метрические измерения провести не удалось. Часто владими-  
рит развит по тонким трещинам во вмещающих светло-  
серых известняках, в которых попадаются золотисто-жёлтые  
таблички аурипигмента, тонкие прожилки кирпично-красно-  
го реальгара. Продольные сколы вдоль таких трещин обна-

руживают порой эффектные скопления радиально-лучистых дисковидных выделений владимири-  
рита от 0.5 до 1 см в диаметре (рис. 2). В относительно широких трещинах (более 1 см) владимирит образует  
радиально-лучистые сферические агрегаты, инкрустирующие стенки трещин, а также параллельно-ше-  
стоватые агрегаты I-типа с признаками геометрического отбора в основании. В тесной ассоциации с  
владимиритом здесь находится гипс, частично выполняющий трещины.

Владимирит также установлен в составе арсенатно-кварц-гипсовых образований, встреченных  
среди известняков, состоящих (по данным рентгенофазового анализа) приблизительно в равной степе-  
ни из кварца, гипса и арсенатов, преимущественно талмессита. Эти образования представляют собой  
пёстрые массы – буровато-рыжие с белыми пятнами и прожилками. Цвет их обусловлен присутствием  
минералов фармакосидерит–фармакоалюмитового ряда, местами слагающих плотные кристаллические  
массы коричневого цвета, иногда – губчатые розоватые корки мелких кубических кристаллов, а также  
наличием полупрозрачных опаловидных желтовато-светло-коричневых и тёмно-коричневых масс соста-  
ва Ca-Fe-Al-As. Эти массы, как правило, рентгеноаморфны либо дают слабые линии, соответствующие  
минералам группы фармакосидерита. Владимирит в этих корках образует радиально-лучистые агрегаты  
тонко-игольчатых кристаллов с шелковистым блеском. Нередко в этих корках встречаются пустоты с  
пучками кристаллов владимири-рита свободного роста, на которые нарастают мелкие (100–200 мкм) сфе-  
рокристаллы тапиаита  $\text{Ca}_5\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – редкого минерала, обнаруженного до этого лишь в  
Jote mine, провинция Копиапо, Чили (Kampf et al., 2015). Тонкокристаллические агрегаты владимири-  
та установлены также в составе обособленных желваков, сложенных мелкокристаллическим гипсом и  
мансфельдитом, образующим белые каолиноподобные массы.

Химический состав владимири-рита изучался на электроннозондовом микроанализаторе JCXA-733  
Superprobe (JEOL), оборудованном энергодисперсионным спектрометром с системой анализа INCA при  
ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 2 нА. Стандартные образцы:  $\text{As}_2\text{O}_3$  (As), авгит USNM (Ca),  
 $\text{SrSO}_4$  (Sr, S).

Таблица 1

Химический состав владимирита из местонахождений: Обдиля, Киргизия (1, 2), Хову-Аксы, Россия (3), Cobriza mine, Чили (4) и Ighten mine, Марокко (5), мас. %

Компоненты	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	0.17	0.13	0.11	0.11	0.17
SO <sub>3</sub>	–	0.20	0.15	0.15	0.42
CaO	33.57	33.76	33.45	33.75	33.66
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	52.47	52.4	52.26	52.69	52.41
SrO	0.32	0.19	0.22	0.19	0.25
H <sub>2</sub> O (расчет.)	12.22	12.23	12.12	12.22	12.18
Сумма	98.58	98.78	98.20	99.00	98.92
Расчёт формул на сумму катионов = 7 ф.е.					
Ca <sup>+2</sup>	3.96	3.97	3.96	3.96	3.95
Sr <sup>+2</sup>	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
As <sup>+5</sup>	3.02	3.00	3.02	3.02	3.00
S <sup>+6</sup>	–	0.02	0.01	0.01	0.03
ОН*	0.93	0.91	0.89	0.89	0.85
H <sub>2</sub> O	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00

Примечания. \* Расчёт ОН по балансу зарядов. 1 – крупно-игольчатые кристаллы (лаб. № 5966); 2 – прожилок тонкоигольчатого агрегата (лаб. № 5981); 3 – плотный сферокристаллический агрегат (колл. ММФ, обр. № 57263), 4 – радиально-лучистый агрегат (колл. ММФ, обр. № 94410), 5 – тонкоигольчатые кристаллы (колл. А. Касаткина, обр. 386b).

Таблица 2

Межплоскостные расстояния владимирита из проявления Обдиля (Киргизия) (1) и Corbriza mine, Чили (2)

1	2	hkl	1	2	hkl	1	2	hkl
d, Å; (I)	d, Å; (I)		d, Å; (I)	d, Å; (I)		d, Å; (I)	d, Å; (I)	
11.35; (3)	11.36; (3)	002	2.925; (5)	2.925; (3) 2.924; (4)	130 -131	1.909; (7)	1.912; (3) 1.908; (7) 1.906; (6)	235 -242 151
9.32; (2)	9.29; (10)	011	2.876; (13)	2.870; (4)	-132	1.880; (9)	1.882; (3) 1.881; (7) 1.879; (6)	-229 218 -153
7.59; (35)	7.58; (10)	012	2.842; (7)	2.840; (3)	008	<b>1.867; (13)</b>	<b>1.867; (19)</b>	<b>-1.0.12</b>
6.06; (5)	6.075; (8)	013	2.798; (74)	2.802; (13) 2.799; (75) 2.792; (38)	-126 -211 132	1.864; (18)	1.8630; (4) 1.8629; (10)	302 -314
5.42; (3)	5.421; (14)	-102	<b>2.736; (21)</b>	<b>2.736; (17)</b>	<b>027</b>	<b>1.845; (10)</b>	<b>1.8436; (1)</b>	<b>1.1.11</b>
5.09; (9)	5.088; (26)	020	<b>2.721; (15)</b>	<b>2.718; (15)</b>	<b>035</b>	<b>1.830; (6)</b>	<b>1.8306; (5)</b>	<b>236</b>
4.799; (11)	4.802; (42)	111	<b>2.676; (13)</b>	<b>2.675; (19)</b>	<b>133</b>	<b>1.794; (12)</b>	<b>1.7940; (12)</b>	<b>-155</b>
4.648; (3) 4.408; (7)	4.643; (4) 4.405; (15)	022 -113	<b>2.604; (30)</b>	<b>2.605; (39)</b> 2.528; (2) 2.526; (6)	<b>117</b> 041 036	<b>1.776; (3)</b> <b>1.764; (15)</b>	<b>1.7759; (2)</b> <b>1.7638; (8)</b>	<b>-324</b> <b>0.3.11</b>
4.301; (9)	4.319; (23)	-104	2.481; (23)	2.482; (5) 2.479; (7)	042 028	1.739; (3)	1.7403; (3) 1.7382; (3)	-156 1.0.12
<b>4.151; (100)</b>	<b>4.148; (89)</b>	<b>015</b>	<b>2.457; (16)</b>	<b>2.459; (25)</b>	<b>204</b>	1.714; (12)	1.7134; (3) 1.7124; (3)	1.1.12 245
<b>3.997; (25)</b>	<b>3.999; (68)</b>	<b>113</b>	<b>2.438; (8)</b>	<b>2.435; (10)</b>	<b>108</b>	1.695; (21)	1.6944; (3) 1.6943; (15) 1.6915; (3)	229 -308 0.4.10

<b>1</b>	<b>2</b>	<i>hkl</i>	<b>1</b>	<b>2</b>	<i>hkl</i>	<b>1</b>	<b>2</b>	<i>hkl</i>
<i>d</i> , Å; ( <i>I</i> )	<i>d</i> , Å; ( <i>I</i> )		<i>d</i> , Å; ( <i>I</i> )	<i>d</i> , Å; ( <i>I</i> )		<i>d</i> , Å; ( <i>I</i> )	<i>d</i> , Å; ( <i>I</i> )	
3.792; (43)	3.786; (18)	006	2.389; (9)	2.382; (5) 2.379; (7)	222 135	1.655; (10)	1.6562; (2) 1.6548; (4) 1.6543; (1) 1.6541; (2)	-327 063 -334 058
3.717; (12)	3.718; (25)	121	2.362; (8)	2.368; (2) 2.356; (8)	118 -119	<b>1.640; (5)</b>	<b>1.6393; (7)</b>	<b>306</b>
<b>3.564; (13)</b>	<b>3.582; (21)</b>	<b>114</b>	2.305; (11)	2.305; (10) 2.303; (7)	141 -225	1.626; (5)	1.6279; (7) 1.6270; (2)	-335 -161
<b>3.528; (23)</b>	<b>3.524; (59)</b>	<b>-123</b>	<b>2.300; (12)</b>	<b>2.303; (14)</b>	<b>-142</b>	1.603; (15)	1.6033; (2) 1.6032; (2)	0.4.11 162
<b>3.389; (14)</b>	<b>3.389; (19)</b>	<b>025</b>	2.261; (15)	2.261; (7) 2.259; (3) 2.258; (4)	029 142 215	<b>1.582; (5)</b>	<b>1.5834; (2)</b>	<b>-1.4.11</b>
3.357; (13)	3.357; (11) 3.355; (16)	-106 031	2.192; (11)	2.196; (8) 2.192; (7)	143 -144	<b>1.557; (6)</b>	<b>1.5570; (6)</b>	<b>317</b>
<b>3.294; (45)</b>	<b>3.292; (100)</b>	<b>-124</b>	<b>2.161; (16)</b>	<b>2.159; (19)</b>	<b>-208</b>	1.516; (8)	1.5157; (2) 1.5155; (5)	165, 1.0.14
<b>3.253; (11)</b>	<b>3.250; (23)</b>	<b>032</b>	<b>2.117; (9)</b>	<b>2.119; (13)</b>	<b>144</b>	<b>1.495; (10)</b>	1.4959; (3) 1.4958; (2) 1.4937; (8)	-1.5.10 -3.2.10 -1.1.15
<b>3.207; (12)</b>	<b>3.208; (21)</b>	<b>115</b>	2.025; (25)	2.027; (3) 2.025; (6) 2.024; (7)	051 039 0.1.11	<b>1.463; (12)</b>	<b>1.4626; (11)</b>	<b>260</b>
<b>3.093; (24)</b>	<b>3.092; (12)</b>	<b>017</b>	1.999; (9)	2.000; (3) 2.000; (2)	217 226	1.453; (7)	1.4526; (2) 1.4524; (5)	-263 1.2.14
3.041; (48)	3.045; (40) 3.037; (26)	-125 026	<b>1.936; (2)</b>	<b>1.937; (2)</b>	<b>-147</b>			

Примечание. 1 – ДРОН-2.0,  $\text{CuK}\alpha$  – излучение, 1 град/мин, внутренний стандарт – кварц. Выделены линии, использованные для расчёта параметров ячейки; аналитики А.А. Агаханов, В.Ю.Карпенко; 2 – расчётные данные порошкограммы владимирита (Yang et al., 2010). Индексы *hkl* по данным [www.ruff.info](http://www.ruff.info).

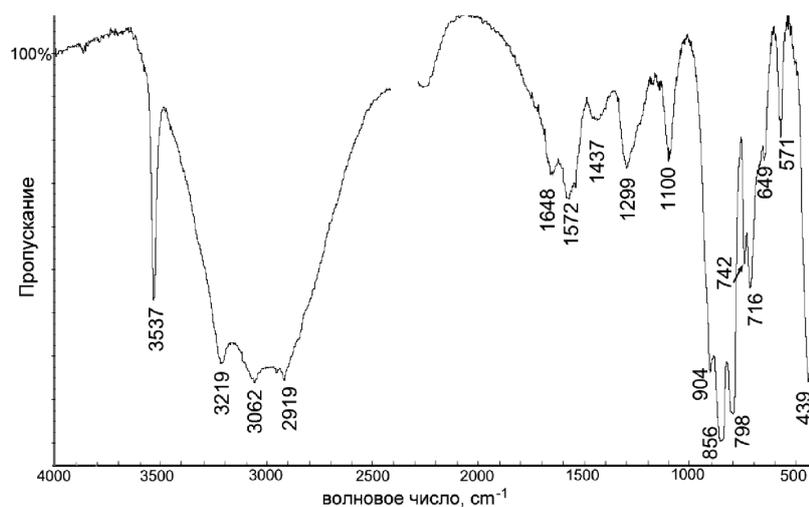


Рис. 3. ИК-спектр владимирита. Микротаблетка минерала с KBr, Specord 75 IR

Для сравнительной характеристики были также проанализированы образцы владимирита из систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (голотипный образец № 57263 из Хову-Аксы; № 94410 из шх. Sobriza, Чили), а также образец владимирита из Ightem, Бу-Азер, любезно предоставленный А.В. Касаткиным. Результаты анализа владимирита из Киргизии и других местонахождений приведены в таблице 1. Следует отметить небольшое, но устойчивое количество St во всех проанализированных образцах владимирита.

Порошкограмма владимирита получена на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK $\alpha$ -излучение, внутренний стандарт – кварц (табл. 2); пространственная группа  $P2_1/c$ , рассчитанные параметры элементарной ячейки:  $a = 5.820(4)$ ,  $b = 10.175(3)$ ,  $c = 22.90(1)$ ,  $\beta = 96.92(4)$ ). ИК-спектр владимирита (рис. 3) демонстрирует хорошее соответствие с владимиритом из Марокко (Chukanov, 2014). По аналогии с опубликованными данными для схожего по анионному составу пикрофармаколита (Sumin de Portilla, 1974), основные полосы в спектре владимирита могут быть интерпретированы следующим образом: валентные колебания OH-групп 2900–3550 см<sup>-1</sup>, деформационные колебания молекул H<sub>2</sub>O 1550–1650 см<sup>-1</sup>, деформационные колебания As-OH 1000–1600 см<sup>-1</sup>, валентные колебания As-O 400–910 см<sup>-1</sup>.

Образование владимирита, как и ассоциирующих с ним арсенатов, по всей видимости, связано с приповерхностной разгрузкой вод, обогащённых мышьяковистыми комплексами, а также, за счёт изменения первичных минералов мышьяка.

Авторы благодарят К.Э. Ибраева, В.С. Гурского, В.В. Смирнова, Б. Токтогулова за помощь в организации и проведении полевых работ, М.Е. Генералова за помощь в подборе образцов из систематической коллекции ММФ и А.В. Касаткина за предоставленные для анализа образцы. Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта СПбГУ № 3.50.2099.2013.

## Литература

- Белов С.Н., Аксенов В.А., Аксененко В.В. Государственная геологическая карта СССР (масштаб 1:50000). Южно-Ферганский рудно-сурьмяный пояс. Туркестано-Алайская группа листов (объяснительная записка). Ош: 1989. 302 с.
- Мокиевский В.А. Научная сессия Фёдоровского института совместно с Всесоюзным минералогическим обществом // ЗВМО. 1953. Ч. 82. № 4. С. 311–317.
- Рогальский В.В. Золотоносность сурьмяно-ртутных месторождений юга Кыргызстана / Отчет Туркестано-Алайской ГПП о результатах поисковых работ 1988–1992 г. Ош: ЮКГЭ, 1992.
- Сауков А.А. Чаувайское месторождение // Памирская экспедиция 1930 г. Тр. экспедиции. Вып. III (13). Полезные ископаемые. Л.: Изд-во АН СССР. 1932. С. 19–32.
- Щербаков Д.И. К геохимии Алайского хребта // Памирская экспедиция 1928 года. Труды экспедиции. В. 7: Геология и геохимия. Л.: Изд-во АН СССР. 1931. С. 1–52.
- Щербаков Д.И. Неопубликованные рукописи. Первые открытия ртутных и сурьмяных руд / В кн.: Дмитрий Иванович Щербаков. Жизнь и деятельность. М.: Наука, 1969. 288 с.
- Яхонтова Л.К., Столярова Т.И. Новые данные о владимирите // ЗВМО. 1970. Ч. 99. № 3. С. 362–364.
- Яхонтова Л.К. Магний-кальциевые и кальциевые арсенаты из зоны окисления арсенидного месторождения // Тр. Минералог. Музея АН СССР. 1968. В. 18. С. 154–167.
- Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species: extended library. Dordrecht: Springer, 2014. 1726 p.
- Favreau G., Dietrich J.E. Die Mineralien von Bou Azzer // Lapis. 2006. Bd. 31. S. 27–68.
- Kampf A.R., Mills S. J., Nash B.P., Dini M., Donoso A.A.M. Tapiaitite, Ca<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O, a new mineral from the Jote mine, Tierra Amarilla, Chile // Min. Mag. 2015. V. 79. P. 345–354.
- Kolitsch U., Rieck B., Brandstätter F., Schreiber F., Fabritz K. H., Bläß G., Gröbner J. Neufunde aus dem alten Bergbau und den Schlacken von Lavrion (I) // Mineralien-Welt. 2014. Bd. 25. P. 60–75.
- Pekov I.V. Minerals First Discovered on the Territory of the former Soviet Union. Moscow: Ocean Pictures Ltd. 1998. 369 p.
- Pierrot R. Contribution à la minéralogie des arséniates calciques et calcomagnésiens naturels // Bull. de la Soc. Francaise Mineralogie et de Cristallographie. 1964. N. 87. P. 169–211.
- Sumin de Portilla V.I. OH groups and the structure of picroparmacolite by IR spectroscopy // Am. Min. 1974. V. 59. P. 807–810.
- Yang H., Evans S.H., Downs R.T., Jenkins R.A. The crystal structure of vladimirite, with a revised chemical formula, Ca<sub>4</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(AsO<sub>3</sub>OH) · 4H<sub>2</sub>O // Can. Min. 2011. V. 49. P. 1055–1064.