

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^{1,2}, В.Ю. Карпенко², Л.А. Паутов², О.И. Сийдра¹

¹Институт Наук о Земле, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

²Минералогический 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^{1,2}, V.Yu. Karpenko², L.A. Pautov², O.I. Siydra¹

¹Institute of Earth Sciences, SPbState University, Saint Peterburg, Russia

²Fersman 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-

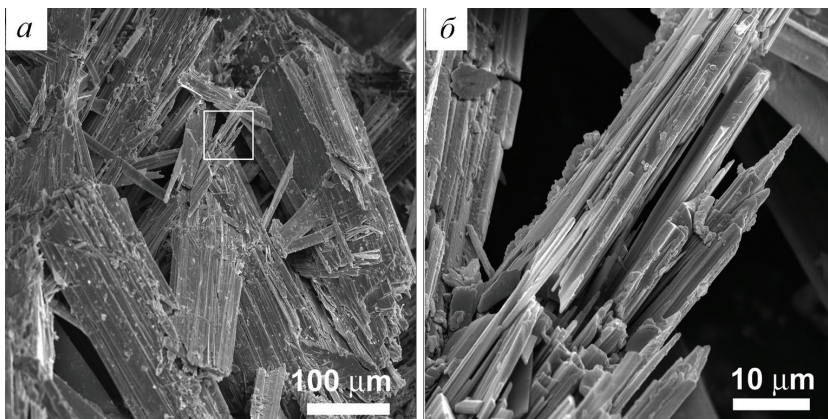


Рис. 1. Кристаллы владимири-
рита: а – общий вид, б – фрагмент.
SEM T-100 Jeol, режим съёмки SEI.



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: As_2O_3 (As), авгит USNM (Ca),
 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 ₂	0.17	0.13	0.11	0.11	0.17
SO ₃	–	0.20	0.15	0.15	0.42
CaO	33.57	33.76	33.45	33.75	33.66
As ₂ O ₅	52.47	52.4	52.26	52.69	52.41
SrO	0.32	0.19	0.22	0.19	0.25
H ₂ 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 ⁺²	3.96	3.97	3.96	3.96	3.95
Sr ⁺²	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
As ⁺⁵	3.02	3.00	3.02	3.02	3.00
S ⁺⁶	–	0.02	0.01	0.01	0.03
ОН*	0.93	0.91	0.89	0.89	0.85
H ₂ 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	1.867; (13)	1.867; (19)	-1.0.12
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	2.736; (21)	2.736; (17)	027	1.845; (10)	1.8436; (1)	1.1.11
5.09; (9)	5.088; (26)	020	2.721; (15)	2.718; (15)	035	1.830; (6)	1.8306; (5)	236
4.799; (11)	4.802; (42)	111	2.676; (13)	2.675; (19)	133	1.794; (12)	1.7940; (12)	-155
4.648; (3) 4.408; (7)	4.643; (4) 4.405; (15)	022 -113	2.604; (30)	2.605; (39) 2.528; (2) 2.526; (6)	117 041 036	1.776; (3) 1.764; (15)	1.7759; (2) 1.7638; (8)	-324 0.3.11
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
4.151; (100)	4.148; (89)	015	2.457; (16)	2.459; (25)	204	1.714; (12)	1.7134; (3) 1.7124; (3)	1.1.12 245
3.997; (25)	3.999; (68)	113	2.438; (8)	2.435; (10)	108	1.695; (21)	1.6944; (3) 1.6943; (15) 1.6915; (3)	229 -308 0.4.10

1	2	<i>hkl</i>	1	2	<i>hkl</i>	1	2	<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	1.640; (5)	1.6393; (7)	306
3.564; (13)	3.582; (21)	114	2.305; (11)	2.305; (10) 2.303; (7)	141 -225	1.626; (5)	1.6279; (7) 1.6270; (2)	-335 -161
3.528; (23)	3.524; (59)	-123	2.300; (12)	2.303; (14)	-142	1.603; (15)	1.6033; (2) 1.6032; (2)	0.4.11 162
3.389; (14)	3.389; (19)	025	2.261; (15)	2.261; (7) 2.259; (3) 2.258; (4)	029 142 215	1.582; (5)	1.5834; (2)	-1.4.11
3.357; (13)	3.357; (11) 3.355; (16)	-106 031	2.192; (11)	2.196; (8) 2.192; (7)	143 -144	1.557; (6)	1.5570; (6)	317
3.294; (45)	3.292; (100)	-124	2.161; (16)	2.159; (19)	-208	1.516; (8)	1.5157; (2) 1.5155; (5)	165, 1.0.14
3.253; (11)	3.250; (23)	032	2.117; (9)	2.119; (13)	144	1.495; (10)	1.4959; (3) 1.4958; (2) 1.4937; (8)	-1.5.10 -3.2.10 -1.1.15
3.207; (12)	3.208; (21)	115	2.025; (25)	2.027; (3) 2.025; (6) 2.024; (7)	051 039 0.1.11	1.463; (12)	1.4626; (11)	260
3.093; (24)	3.092; (12)	017	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	1.936; (2)	1.937; (2)	-147			

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.

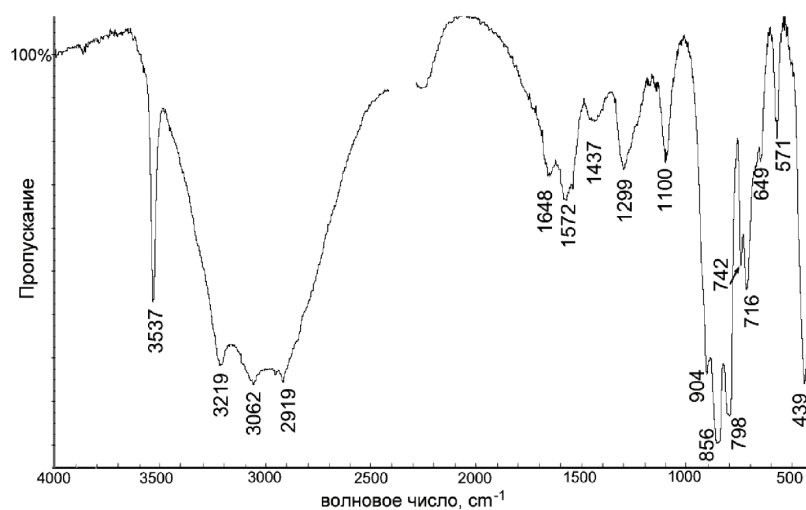


Рис. 3. ИК-спектр владимирита. Микротаблетка минерала с KBr, Specord 75 IR

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 α -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⁻¹, деформационные колебания молекул H₂O 1550–1650 см⁻¹, деформационные колебания As-OH 1000–1600 см⁻¹, валентные колебания As-O 400–910 см⁻¹.

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, Ca₅Al₂(AsO₄)₄(OH)₄ · 12H₂O, 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., Blaß 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, Ca₄(AsO₄)₂(AsO₃OH) · 4H₂O // Can. Min. 2011. V. 49. P. 1055–1064.