

Л. К. ЯХОНТОВА

ПОВЕДЕНИЕ КОБАЛЬТА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ
ДАШКЕСАНСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Геологическое строение и минералогический состав Дашкесанского месторождения, представленного мощной магнетитовой залежью в гранатовом и эшидот-гранатовом скарнах, сменяющихся в лежащем и висячем боку роговиками и ороговикованными юрскими породами, достаточно хорошо известны. Особенностью его следует считать проявление в скарнах и рудах кобальтовой минерализации в виде кобальтина и кобальтсодержащих сульфидов (в основном пирита), связанных главным образом с поздним пневматолитово-гидротермальным этапом формирования месторождения.

Скарновый тип Дашкесанского месторождения, резко подчиненная роль в нем сульфидов, локальный характер распределения кобальтина и, наконец, различные формы проявления кобальта (сульфоарсенидная и сульфидная) придают особый интерес поведению этого элемента в условиях зоны окисления.

Хотя зона окисления на месторождении изучена очень слабо, вопрос о судьбе кобальта в ней ставится не впервые. Первая характеристика гипергенных процессов в Дашкесане была дана Г. А. Крутовым (1937), описавшим в числе главных минералов, фиксирующих кобальт в зоне окисления, эритрии и гетерогенит.

В специальной работе М. А. Карасика (1946) роль кобальта в зоне окисления Дашкесанского месторождения оценивается исключительно с точки зрения фиксации его в виде эритрина. Возможность других форм его проявления в этих условиях (например, в составе гидроокислов марганца) отрицается. Гетерогенит рассматривается в числе гипергенных продуктов, имеющих исключительно минералогический интерес.

В последнее время, в связи с эксплуатационными работами, проводимыми в Дашкесане, возникла возможность получения новых материалов по зоне окисления северных участков месторождения (северо-западного и северо-восточного). Южные участки, как мало вскрытые, в этом отношении специально не изучались.

Процессы окисления скарноворудной залежи Дашкесанского месторождения наблюдаются главным образом в местах выходов рудного горизонта на поверхность. Таковы обнажения по бортам речных долин и участки висячего бока магнетитовой толщи, оказавшиеся близ поверхности в силу эрозионных процессов.

Гипергенные продукты обычно накапливаются в относительно небольших количествах и в большинстве случаев распространяются на глубину 1—2 м. Лишь в отдельных разрезах можно наблюдать более интенсивное

и глубокое (на глубину 15—20 м) развитие процессов выветривания, которое обусловили следующие особенности геолого-тектонического строения района и минералогического состава скарнов и руд:

1. Наличие в всячем боку магнетитовой залежи брекчированных ороговикованных пород, содержащих прожилки скарновых минералов и обильную вкрапленность халькопирита и пирита. Таков северо-западный участок месторождения, где в всячем боку рудного горизонта наблюдается значительное накопление продуктов выветривания силикатных и рудных минералов.

2. Широкое распространение в рудном поле даек, залебанды которых осложнены трещинами, в ряде случаев несущими сульфидную и кобальтиновую минерализацию. Вдоль таких даек (например, Урдыаринской дайки северо-восточного участка) процессы окисления распространяются на значительную глубину.

3. Существование крупных нарушений — разломов и связанных с ними оперяющих трещин — путей для миграции поверхностных вод. Таковы интенсивно окисленные участки близ Джебрадзорского разлома и вдоль трещин в обнажениях горы Каначкар на северо-западном участке.

4. Локальный характер распространения кобальтина, определяющий места образования гипергенных минералов кобальта, а также других сульфидов (пирита, халькопирита, сфалерита), присутствие которых увеличивает интенсивность гипергенных процессов.

С точки зрения поведения кобальта в зоне окисления месторождения большой интерес представляет, с одной стороны, выветривание силикатно-магнетитовой части скарновой толщи (граната, эпидота и особенно амфиболов), в которой кобальт находится в рассеянном состоянии, и с другой — окисление сульфидов и кобальтина — главных носителей этого элемента. Особое внимание было уделено характеру окисления следующих первичных минеральных ассоциаций:

1) почти мономинерального гранатового скарна в всячем боку рудной толщи на горизонте 1700—1710 м северной части северо-западного участка;

2) выделений скарновых силикатов (граната, эпидота) и магнетита в виде прожилков среди брекчированных ороговикованных пород с вкрапленностью халькопирита и пирита в всячем боку залежи на северо-западном участке;

3) концентраций пирита и особенно халькопирита в крупных раздувах ($0,5 \times 0,5 \times 1 \text{ м}^3$) прожилков;

4) массивного магнетита с вкрапленностью кобальтсодержащего пирита, обнаженного в бортах р. Джебрадзор на северо-западном участке;

5) выходов сульфидно-магнетитовых руд в обнажениях горы Каначкар на северо-западном участке, находящихся в условиях современного истечения грунтовых вод, приуроченных к зоне тектонических трещин;

6) выделений кобальтина в роговиках и вдоль Урдыаринского разлома на северо-восточном участке;

7) кобальтина в ассоциации с кобальтсодержащим сфалеритом, халькопиритом и пиритом в кальцит-эпидотовом скарне, приуроченном к контактам дашкесанитового скарна и роговиков всячего бока магнетитовой толщи северо-восточного участка (горизонт 1620—1630 м).

В результате проведенных исследований был изучен минералогический состав зоны окисления, оказавшийся сложным и разнообразным. Общий список гипергенных минералов расширился более чем вдвое. В него вошли следующие минералы и их разновидности (вновь обнаруженные виды набраны курсивом):

I. Самородные элементы и сульфиды: 1) медь, 2) ковеллин, 3) халькозин.

II. Окислы и гидроокислы: 4) мартит, 5) гётит, 6) гидрогётит, 7) гидрогематит, 8) лампадит, 9) псиломелан, 10) гетерогенит, 11) кварц, 12) опал.

III. Карбонаты: 13) кальцит (кобальтсодержащий), 14) сферокобальтит, 15) арагонит, 16) малахит, 17) азурит.

IV. Сульфаты: 18) мелантерит, 19) халькантит, 20) ярозит.

V. Арсенаты: 21) эритрин, 22) адамин.

VI. Силикаты: 23) каламин, 24) галлуазит (купро- и ферригаллуазит), 25) хризоколла, 26) нонтронит, 27) соконит и 28) аллофан.

Как видно, большинство минералов в списке — новые для Дашкесанского месторождения. Среди них есть такие (лампадит, соконит, гетерогенит и др.), о которых имеется мало сведений и в литературных источниках. Поэтому результаты детальных исследований этих минералов представляют большой интерес. Ниже приведена краткая характеристика гипергенных минералов в соответствии с принятой выше систематикой.

Самородная медь, ковеллин и халькозин, характерные для слабо окисленного халькопирита, были обнаружены лишь в аншлифах и специально не исследовались.

Окислы и гидроокислы железа своим образованием в зоне окисления месторождения обязаны выветриванию скарновых силикатов, а также окислению магнетита, гематита и сульфидов.

Детальные исследования с применением минераграфического, химического и термического методов изучения показали, что гётит характеризует ранний этап процесса окисления магнетита и сульфидов, особенно пирита. Минерал наблюдается в виде темно-коричневых корок типа «бурой стеклянной головы», а также преобладает в составе кирпично- или вишнево-красных масс пористой или землистой текстуры.

Выветривание переменных по составу рудных скарнов приводит к образованию очень непостоянных по физическим признакам светло-коричневых или бурых охристых и плотных продуктов, в основном, гидрогётитового состава со значительной примесью ферригаллуазита, остаточных силикатов и кварца.

Гидрогематит, представленный охрами густого вишневого цвета, очень редок и образуется при окислении гематита.

Спектральные и химические исследования окислов и гидроокислов железа показали постоянное присутствие в их составе примесей Cu и Mn. Примеси Co, Ti и V распределены очень неравномерно и зависят от содержания в первичном материале пирита, граната и магнетита. Кобальт особенно сильно рассеян и обычно обнаруживается в количестве от следов до сотых долей процента.

Особый интерес вызывает обнаруженный в зоне окисления лампадит, образующийся главным образом за счет одновременного изменения халькопирита и скарновых силикатов, выполняющих раздувы магнетит-гранатовых прожилков в роговиках всяческого бока рудной толщи северо-западного участка. Обычными спутниками его служат кварц, малахит и хризоколла.

Лампадит принадлежит к числу минералов, изученных очень слабо, и обычно рассматривается как высокомедистая разновидность псиломелана с общей формулой $n(\text{Mn}, \text{Cu})\text{O} \cdot m\text{MnO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$. По литературным данным (Бетехтин, 1950; Дэна, 1951), содержание в нем CuO и H₂O колеблется соответственно в пределах 1—21 и 13—20%. Иногда присутствует CoO.

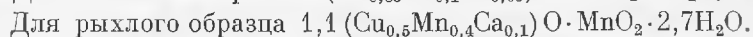
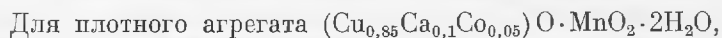
Химические анализы минералов (в весовых процентах)

Оксиды	Лампадит		Гетерогенит	Куирогаллуазит		Нонтронит	Скониит	Хризоколла	Аллофан	Кобальтсодержащий кальцит		Эритрин	Адамин
	агрегат массивного сложения	землистый агрегат		голубой	зеленый					анализ I	анализ II		
SiO ₂	1,80	2,20	0,55	40,75	37,10	44,14	41,36	39,40	27,38	Нет	Нет	—	Нет
Al ₂ O ₃	2,26	3,02	0,15	39,18	14,97	3,59	1,12	5,53	33,87	„	„	—	„
Fe ₂ O ₃	3,23	9,98	0,51	0,21	0,15	27,66	Следы	0,10	0,54	Следы	„	0,26	Следы
CaO	2,31	3,08	4,07	Не опред.	4,81	5,95	2,32	1,25	2,16	52,02	50,32	2,42	Не опред.
MgO	0,60	0,47	0,79	„ „	1,72	2,15	1,51	0,12	0,62	4,33	5,27	1,31	„ „
MnO	Нет	8,26	0,30	Нет	Нет	Следы	Нет	Нет	Нет	0,06	0,01	Нет	Нет
MnO ₂	37,15	29,91	—	„	„	„	„	„	„	—	—	—	—
CuO	27,66	15,41	0,19	2,74	26,18	Нет	1,07	41,42	1,15	Нет	Нет	Следы	2,95
ZnO	Нет	Нет	Нет	Нет	Следы	„	32,09	Нет	Нет	„	„	Нет	49,17
CoO	1,26	Следы	14,61	„	Нет	„	4,15	„	„	0,85	0,54	35,61	1,84
Co ₂ O ₃	—	—	56,81	„	„	„	—	„	„	—	—	—	—
NiO	0,12	Следы	0,88	„	„	„	Следы	„	„	Нет	Нет	Следы	0,16
CO ₂	Нет	Не опред.	0,66	„	„	„	Нет	Не опред.	„	43,25	43,07	Нет	Нет
As ₂ O ₅	„	Нет	Нет	„	„	„	„	Нет	„	Нет	Нет	38,21	37,24
SO ₃	„	„	„	„	„	„	0,69	„	„	„	„	Нет	Нет
H ₂ O	14,48	16,44	18,64	14,15	14,47	16,40	14,47	12,25	34,93	0,20	0,15	23,18	6,28
Нерастворимый остаток	10,00	8,96	Нет	—	—	—	2,00	—	—	Нет	Нет	Нет	1,02
Сумма . . .	100,87	97,73	98,16	97,03	99,40	99,89	100,78	100,07	100,65	100,71	99,36	100,99	98,66

Химическая лаборатория кафедры Минералогии МГУ; аналитики А. Н. Букина, В. А. Кудрякова, В. В. Бон и Р. Л. Тимофеева
 Количества MnO, MnO₂, CoO и Co₂O₃ рассчитаны по валовому содержанию MnO и CoO и активному кислороду.

Дашкесанский лампадит обладает следующими физическими признаками: сложение массивное или землистое; окраска черная; черта темно-коричневая; твердость изменяется от 1 до 3; блеск матовый; в соляной кислоте растворяется полностью с выделением пузырьков хлора. Спектральными анализами в составе образцов определены высокие концентрации Mn и Cu, средние количества Al, Si, Fe, Ca, Mg и Co, небольшие примеси Ni и Ag. Данные двух химических анализов, приведенных в табл. 1, соответствуют водным окислам Mn и Cu с небольшой примесью SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , наличие которых обусловлено присутствием в продуктах окисления гидроокислов железа, кварца и галлуазита.

Результатам анализов соответствуют следующие формулы, очень близкие к приведенным в литературных источниках¹:



Исследованные образцы лампадита принадлежат к кобальтсодержащим разновидностям этого минерала. При этом образцы массивного сложения содержат марганец исключительно в виде MnO_2 и сильнее обогащены медью и кобальтом. Очевидно, образование их происходит в условиях более интенсивного процесса окисления и повышенного количества сульфидов в первичном материале.

Для лампадита были получены термограммы, одна из которых приведена на рисунке, но при отсутствии в литературе подобных данных для этого минерала сравнить эти термограммы пришлось с кривой нагревания, записанной для музейного образца состава $(\text{Cu}, \text{Co})\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (Минералогический музей АН СССР, обр. № 24842). Дифференциальные кривые оказались подобными (см. рисунок).

Рентгеновские исследования показали, что дашкесанский лампадит (как и музейный) является рентгеноаморфным.

Вторым черным минералом зоны окисления служит п с и л о м е л а н, который в виде тончайших пленок и дендритов иногда наблюдается на выветрелых скарновых породах. Медь менее характерна для него (качественные испытания), но следы кобальта в нем обнаруживаются постоянно.

Третьим черным продуктом окисления на Дашкесанском месторождении является собственно кобальтовый минерал — г е т е р о г е н и т, впервые описанный Г. А. Крутовым (1937), но не исследованный в свое время из-за недостатка материала. Новые сборы позволили провести эти исследования.

Известно, что гетерогенит принадлежит к группе гидроокислов кобальта, изученных в настоящее время очень слабо. Обнаруженный впервые в Шнееберге и исследованный Френцелем (Hintze, 1904), он имеет состав $\text{CoO} \cdot 2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Позднее в результате работ главным образом Липхира (L. de Leenheer, 1950), возникла возможность рассматривать гетерогенит в виде главного представителя группы гидроокислов Co и Cu с общей формулой $n(\text{Co}, \text{Cu})\text{O} \cdot m\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$, включающей такие минералы как триэйт, миндигит и стениерит. Описания новых находок детально изученного гетерогенита в минералогической литературе отсутствуют.

На Дашкесанском месторождении гетерогенит образуется при окислении кобальтина и ассоциируется только с эритрином, по сравнению с которым отлагается позднее. Минерал был обнаружен в значительном коли-

¹ MnO и MnO_2 были определены по общему содержанию марганца и активному кислороду.

честве на северо-восточном участке в глубоко окисленном материале по Урдыаринскому нарушению, несущему кобальтиновую минерализацию.

По физическим признакам, рентгеноаморфному состоянию и легкости растворения в HCl этот минерал напоминает лампадит, от которого,

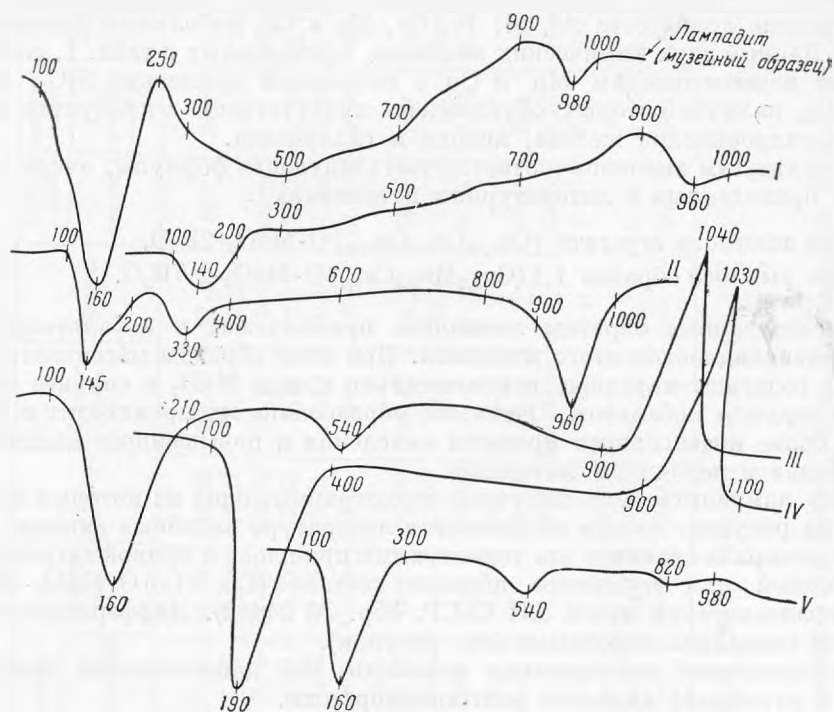


Рис. Кривые нагревания лампадита (I), гетерогенита (II), купрогаллуазита (III), аллофана (IV) и нонтронита (V)

помимо присутствия в ассоциации с ним эритрина, отличается высокой концентрацией кобальта. Для большинства его образцов характерна твердость 2,5—3 и смолистый блеск.

В табл. 1 приведен химический анализ одного образца гетерогенита, которому соответствует формула $\text{CoO} \cdot 1,7\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. При этом количество CoO и Co_2O_3 было вычислено по валовому содержанию CoO (65,93%) и активному кислороду (5,48%). Полученная формула оказалась довольно близкой к составу гетерогенита из Шнееберга и отличается преимущественно по содержанию воды.

На рисунке приведена кривая нагревания дашкесанского гетерогенита, содержащая три четких эндоэффекта (145, 330 и 960°). Вид ее целиком соответствует дифференциальным кривым, полученным Линхиром (L. de Leenheer, 1950) для других минералов гетерогенитового ряда — для трибита и миндигита. Следовательно, не только по составу и виду формул, но и по характеру термограмм все три минерала могут входить в одну группу.

Остальные окислы — кварц и опал — постоянно обнаруживаются в зоне окисления в том или ином количестве. Оба характерны для процессов выветривания силикатных минералов и обычно приписываются к продуктам гётит-гидрогётитового состава (иногда до 25—30%), к лампадиту и нонтрониту. Самостоятельная роль кварца и опала в зоне окис-

ления невелика. В участках накопления гипергенных кобальтовых минералов особого значения они не имеют.

Значительно шире распространены гипергенные карбонаты. Среди них малаяхит и азурит являются обычными продуктами разложения сульфидов, главным образом халькопирита, и в образцах обычно чередуются друг с другом, с хризоколлай и, реже, с лампадитом. Оба интересны тем, что содержат примеси кобальта — от следов до сотых долей процента (по данным спектральных анализов).

Процесс карбонатизации продуктов окисления, т. е. процесс образования кальцита и арагонита, очень широко распространен на месторождении. Карбонаты кальция возникают при выветривании главным образом безрудных скарнов и ороговикованных пород. При этом арагонит в заметных количествах наблюдается исключительно в местах изменения почти мономинеральных скоплений граната, где ассоциируется с нонтропитом. Кобальт в нем не фиксируется.

Особый интерес представляет кобальтсодержащий кальцит, обнаруженный на обоих северных участках в связи с окислением пирита, заключенного вместе с гипогенным кальцитом в массе магнетита (особенно в обнажениях по р. Джебрадзор на северо-западном участке), и сульфидно-кобальтиновой ассоциации (пирит и кобальтсодержащий сфалерит) и кальцит-эпидотовом скарне (на северо-восточном участке).

Во всех случаях описываемый карбонат развивается на месте гипогенного кальцита путем образования в нем пятен или оторочек, постепенно затухающих в стороны от рудных минералов.

Наиболее близким спутником описываемого минерала является сферокобальтит, который, как правило, образуется в непосредственном контакте сульфида с вмещающим карбонатом. На северо-восточном участке, где, кроме пирита, исходными минералами являются кобальтин, халькопирит и сфалерит, в ассоциации с кобальтсодержащим кальцитом появляются каламин, соконит, эритрин, адамин и другие минералы. Но они обычно обособлены от кальцита, так как отлагаются на месте окисленных и выщелоченных сульфидов. В этой ассоциации обращает на себя внимание преобладание кобальтовых карбонатов над арсенатом кобальта — эритрином.

Окраска кобальтсодержащего кальцита розовая, чаще неравномерно распределенная. Наблюдались густо-сиреневые, бледно-розовые и яркомалиновые участки, сосредоточенные в одном и том же зерне карбоната. Другие свойства, если не считать повышенный показатель преломления (N_0 до 1,668) и слабый плеохроизм, — обычные для кальцита.

Качественной реакцией в описываемом минерале легко открывается кобальт. Спектроскопически дополнительно в нем обнаружены Mn, Sr, Cu, Zn, Fe и Ni (от следов до 0,1% каждого). Испытания на содержание анионов $(SO_4)^{-2}$ и $(AsO_4)^{-3}$ дали отрицательные результаты.

При нагревании наиболее однородных по окраске образцов кобальтсодержащего кальцита до $120-150^\circ$ они теряют около 0,2% воды и приобретают голубовато-серый цвет. Потеря слабо связанной воды обычно фиксируется и на термокривой минерала в виде небольшого эндоэффекта около 100° .

В шести образцах розового кальцита кобальт был определен количественно; оказалось, что содержание его равно от 0,1 до 1,0%. Для двух образцов равномерной густо-сиреневой окраски были выполнены полные химические анализы, приведенные в табл. 1. Интерес представляет не только содержание в образцах CoO, но и повышенная их магниальность (MgO — 4–5%).

Преобладающая форма нахождения кобальтсодержащего кальцита (пятна и зоны в гипогенном карбонате) дает основание предполагать, что образование его происходило в условиях «пропитывания» первичного кальцита растворами, содержащими кобальт. Состав растворов не вполне ясен, но есть основания считать их карбонатными (самостоятельное отложение гипергенного кальцита в трещинах; отсутствие в составе минерала других анионов; тесная ассоциация его со сферокобальтитом; возможность миграции кобальта в углекислых водах — см. А. Смулов, 1938). Можно также предполагать частичное замещение кобальтом магния в составе кальцита, тем более что последний принадлежит к числу высокомагнезиальных разновидностей.

Последний среди карбонатов — сферокобальтит является минералом, новым для месторождения. Образование его, как уже отмечалось, происходит при окислении кобальтсодержащего пирита и кобальтина, заключенных в кальците. При этом сферокобальтит обычно отлагается на кобальтсодержащем кальците со стороны рудных минералов и образует с ним очень тесные сростания. Кальцит в этом случае несет следы интенсивного выщелачивания вдоль плоскостей двойникования.

Окраска минерала малиновая. Характерны зональные округлые агрегаты, состоящие из тесно сросшихся удлинённых зерен. В иммерсионных жидкостях сферокобальтит окрашен в розовый цвет с плеохроизмом от бесцветного до бледно-сиреневого. Величины $N'g$ и $N'p$, измеренные у ряда образцов, лежат соответственно в пределах 1,820—1,840 и 1,609—1,620. Значительное отклонение этих величин от литературных данных (у Винчелла $N_o = 1,855$ и $N_e = 1,600$) можно объяснить трудностями получения ориентированных разрезов.

Из-за невозможности полностью отделить сферокобальтит от кальцита была проанализирована карбонатная смесь, обогащенная описываемым минералом. Содержание CoO в смеси оказалось очень высоким (около 42%), что подтверждает преобладание в ней сферокобальтита.

Сульфатные соединения мелантерит, халькантит и ярозит, обнаруженные в зоне окисления месторождения (на северо-восточном участке), интересны в том отношении, что они свидетельствуют об участии сернокислых растворов в гипергенных процессах. Диагностика этих минералов была проведена на основании качественных испытаний и оптических исследований.

Особый интерес представляет халькантит, образующийся по существу и в настоящее время. Его голубые и зеленоватые зернистые агрегаты вместе с белым полупросвечивающим аллофаном составляют основную массу давно известных зеленых корок в обнажениях горы Каначкар, где по трещинам происходит постоянное истечение вод. Халькантит легко растворяется в воде и обладает обычными для него оптическими свойствами: он двуосный, отрицательный, $N'g = 1,541 \pm 0,002$, $N'p = 1,513 \pm 0,002$.

Реже встречающийся мелантерит был обнаружен в виде волнистых агрегатов буроватой окраски среди продуктов выветривания пиритизированного гранатового скарна. Минерал двуосный, с положительным удлинением: c/Ng кристаллов равно нулю; $N'g = 1,484 \pm 0,002$, $N'p = 1,481 \pm 0,002$; частично окислен и обохрен.

В оскоих сульфатах спектроскопически открыты кобальт и никель (0,001—0,01% каждого).

Ярозит очень редок; он был установлен в составе охристого буро-железнякового материала, образующегося по гранат-магнетитовому скарну.

Арсенаты на месторождении представлены эритрином и адамином.

Э р и т р и н характерен для северо-восточного участка как продукт окисления кобальтина. В свое время Г. А. Крутов (1937) довольно подробно описал характер выделения этого минерала в дашкесанской зоне окисления и отметил свойственные ему близкие связи с гетерогенитом, образующимся позднее.

Здесь следует остановиться лишь на несколько необычных условиях образования эритрина в случаях окисления кобальтина, находящегося в ассоциации со сфалеритом, и на некоторых особенностях состава эритрина.

Обычно когда окисляется кобальтин, то даже при наличии пирита и халькопирита эритрин образуется в достаточном количестве и, не считая гетерогенита, является единственным кобальтовым гипергенным минералом.

Но при окислении кобальтин-сфалеритовой ассоциации из кальцит-эпидотового скарна северо-восточного участка в Дашкесане, несмотря на высокую концентрацию в ней кобальтина, наблюдается заметное подчинение эритрина другим минералам — адамину (кобальтовая разность), Со-сокониту, каламину, Со-кальциту и сферокобальтиту. При этом эритрин отчетливо обособляется от перечисленных продуктов окисления, отлагаясь на месте кобальтина, на эпидоте и гидроокислах железа.

Описанное явление, очевидно, можно объяснить меньшей растворимостью арсената цинка (адамина) по сравнению с арсенатом кобальта — эритрином.

Один образец эритрина северо-восточного участка, образовавшегося при окислении кобальтина в роговиках всячего бока рудной толщи, был проанализирован (табл. 1). В нем было обнаружено повышенное содержание кальция и магния. Оптические свойства эритрина, по-видимому в связи с указанными особенностями состава, несколько отличаются от описанных в литературе заниженным значением N_g (1,680—1,682) и повышенной величиной угла угасания (до 42—45°).

В указанной выше ассоциации гипергенных минералов, образовавшихся при окислении кобальтина и сфалерита, был обнаружен а д а м и н, выделяющийся в полостях выщелачивания сфалерита в виде округлых мелкокристаллических агрегатов зеленоватой, ярко-зеленой и сиреневой окраски. Чаще адамин отлагается на слоистых корочках соконита и сверху покрывается каламином.

Зеленый адамин принадлежит к медьсодержащей разновидности, к купроадамину. Медь в нем легко открывается качественными испытаниями, а оптические свойства очень близки к описанным в литературе: слабый плеохроизм в зеленоватых тонах, прямое угасание, положительное удлинение, $N_g = 1,755 \pm 0,002$, $N_m = 1,730 \pm 0,002$, $N_p = 1,715 \pm 0,002$.

Сиреневый адамин является кобальтсодержащим. Состав его в соответствии с выполненным анализом (табл. 1) отвечает следующей формуле: $4(Zn, Cu, Co)O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$ или $(Zn, Cu, Co)_2 \cdot AsO_4 \cdot (OH)$. Показатели преломления кобальт-адамина ниже, чем у медистой разновидности ($N_g = 1,739$ и $N_p = 1,710$).

Значительная роль в зоне окисления принадлежит силикатам, среди которых каламин, Со-соконит, хризоколла и купрогаллуазит своим образованием обязаны совместному выветриванию силикатов и сульфидов месторождения.

К а л а м и н был обнаружен только в выше описанной ассоциации, образующейся при окислении сфалерита и кобальтина в кальцит-эпидотовом скарне северо-восточного участка. Этот минерал, диагностированный по оптическим свойствам и данным спектрального анализа, обычно

отлагается на, адамине, соконите и непосредственно на сфалерите в виде белых игольчатых кристалликов и их сростков. Кроме главных элементов — цинка и кремния, содержит небольшие примеси Fe, Cu, Mn и Co (каждого менее 1%).

С о к о н и т, встреченный на месторождении в виде кобальт-содержащей разновидности, не описанной до сих пор в литературе, представляет особый интерес. Этот минерал наблюдался в виде корочек розовой окраски толщиной до 1 мм, покрывающих поверхность пустот выщелачивания в сфалерите. Для корочек характерны трещины усыхания и изогнутые сферические поверхности отдельных сегментов, на которые они легко распадаются. На корочках соконита отлагаются каламин, адамин и кварц.

Блеск соконита матовый, твердость его около 2. В HCl минерал разлагается при нагревании с выделением порошкового кремнезема и окрашиванием раствора в синий цвет.

Под микроскопом соконит слегка желтоватый, в виде зерен с тонковолокнистым строением, затрудняющим измерение оптических констант. Плеохроизм не наблюдается. Угасание волоконца близко к прямому, удлинение положительное. Двупреломление сравнительно высокое (около 0,025). С большим трудом удалось измерить наибольший показатель преломления зерен, оказавшийся близким к 1,545.

Следует отметить, что особенно слабо соконит изучен в отношении оптических свойств. В соответствии с немногочисленными исследованиями (Винчелл, 1953), n_g его колеблется в пределах 1,592—1,615, а величина двупреломления указывается равной около 0,035. Есть также данные о том, что двупреломление Zn-монтмориллонита низкое, а среднее значение n близко к 1,560 (Воробьев и Бадалов, 1955).

Характер оптических констант описываемого минерала, очевидно, зависит от его состава, который, как у всей группы монтмориллонита, довольно сложный. Изучение дашкесанских образцов (см. химический анализ в табл. 1) показало, что в данном случае имеется неизвестная до сих пор разновидность почти безглиноземистого и в то же время кобальтсодержащего соконита, формула которой $3(Zn_{0,85}Co_{0,12}Cu_{0,03})O \cdot 4,4SiO_2 \cdot 5H_2O$ по величине отношения между ZnO и SiO_2 оказалась очень близкой к теоретическому составу Zn-монтмориллонита $3ZnO \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$.

Принадлежность исследованного материала к сокониту подтвердили результаты рентгеновского изучения. В табл. 2 приведена дебаграмма дашкесанского соконита, многие линии которой вполне удовлетворительно совпадают с приводимыми в литературе.

Х р и з о к о л л а описывается также впервые. Она была обнаружена на обоих северных участках (особенно на северо-западном), как продукт окисления халькопирита, заключенного в скарновых и ороговикованных породах. Вместе с хризokolлой обычно встречаются малахит и лампадит.

Хризokolла была определена по оптическим свойствам (n_g колеблется в пределах 1,556—1,595, двупреломление меняется от 0,018 до 0,025), по виду дебаграмм и, наконец, по результатам химического анализа (табл. 1), отвечающего формуле $0,1Al_2O_3 \cdot CuO \cdot 1,2SiO_2 \cdot 1,3H_2O$, очень близкой к теоретическому составу этого минерала. Спектроскопическим исследованием установлены следы кобальта.

Остальные гипергенные силикаты — нонтронит, галлуазит и аллофан являются продуктами выветривания, главным образом силикатов. Тем не менее в составе их в той или иной степени отразилось присутствие сульфидов в скарнах и вмещающих их породах.

Н о н т р о н и т в заметных количествах распространен исключительно на северо-западном участке и образуется в результате выветривания

Таблица 2

Дебаграмма соконита

Литературные данные (Faust, 1951)		Образец из Дашкесана*	
I	d/n	I	d/n
3	2,67	—	—
3	2,59	4	2,59
4	1,55	5 ш	1,50
1	1,50	—	—
2	1,33	2 ш	1,32
1	1,29	—	—
1	1,13	1	1,15
1	1,02	1	1,03
1	0,89	1	0,90
2	0,82	1	0,86

* Cu — антикатод; $d = 57,3$ мм; экспозиция 16 час.

почти мономинеральных скоплений граната в висячем боку рудной залежи. Вместе с ним обнаружены более поздний ферригаллуазит и арагонит.

Образование нонтронита по гранату в гипергенных условиях не является чем-то необычным. Ряд авторов отмечали нонтронитизацию гранатового скарна, высказывая предположение о связи этого процесса с действием сульфатных вод на силикатные минералы (Гинзбург и Рукавишникова, 1951; Сердюченко и Искюль, 1933).

Макроскопически нонтронит тонко-чешуйчатый, жирный на ощупь, довольно мягкий (твердость 1—1,5), луково- или фисташково-зеленой окраски. Оптические константы его обычные: цвет под микроскопом светло-желтый, плеохроизм слабый, двупреломление умеренное, близко к 0,012—0,015. Несколько удлиненные зерна нонтронита в скрещенных николях обнаруживают волокнистое строение. Максимальный показатель преломления равен $1,578 \pm 0,002$, минимальный $1,565 \pm 0,002$.

Термограмма нонтронита, представленная на рисунке, по температурному положению второго эндоэффекта (540°) оказалась типичной для высокожелезистой разновидности этого минерала, что подтвердилось и результатами химического анализа (табл. 1).

Состав проанализированного образца, выражающийся общей формулой $(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 0,8 (\text{Ca}, \text{Mg}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, характеризуется не только высоким содержанием Fe_2O_3 (27,66%), но и присутствием значительного количества CaO (5,95%) и MgO (2,15%). Примесь последних элементов обычна для нонтронита, образующегося при выветривании железисто-кислых скарнов гранатового состава. В литературе известны случаи находок нонтронита, содержащего до 10% CaO и 8% MgO (Гинзбург и Рукавишникова, 1951).

Спектральным анализом в нонтроните из Дашкесана были установлены, по существу, те же примеси, что и в гранате (Ti, V, Mn, Ba, Sr, Zr и Ga). Это в значительной мере определяется теми генетическими взаимоотношениями, которые существуют между обоими минералами.

Галлуазит в зоне окисления месторождения распространен шире, чем нонтронит. По сравнению с последним он образуется в более «кислых» условиях — при выветривании ороговикованных пород и скарных силикатов, содержащих обильную вкрапленность сульфидов, особенно халькопирита.

На северо-западном участке было обнаружено несколько разновидностей галлуазита: 1) обыкновенный; 2) ферригаллуазит и 3) купрогаллуазит, диагностированные при помощи оптического, термического, рентгеновского и химического методов исследования.

Обыкновенный галлуазит в виде опаловидных белых и кремовых корочек встречается главным образом среди ороговикованных пород, подвергшихся выветриванию. Содержание кобальта в его составе не фиксируется.

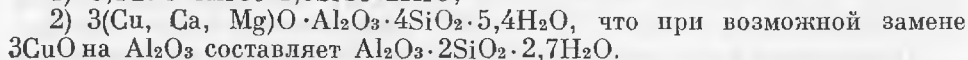
Ферригаллуазит присутствует в массе гидрогётит-лимонитового материала, образовавшегося при выветривании гранат-магнетитовых скарнов и в составе глинок трения многочисленных трещин в породах скарновой залежи. В некоторых его образцах спектроскопически определены примеси кобальта — от следов до сотых долей процента. Свойства ферригаллуазита не отличаются чем-либо от указанных в литературе для этого минерала (Бетехтин, 1950).

Наибольший интерес вызывает купрогаллуазит — голубой или зеленый опаловидный минерал, иногда очень сильно напоминающий хризоколлу.

Медистый галлуазит распространен исключительно в рудных скарнах, содержащих сульфиды. Скопления его в виде тонких корочек нередко выделяются на контакте халькопирита и вмещающих силикатов. Обычные спутники этого минерала — лампадит, малахит, хризоколла и аллофан. С последними он образует постепенные переходы соответственно в сторону сульфидов и в сторону выветривающихся силикатов, а с лампадитом и малахитом нередко переслаивается.

По характеру термограмм (см. рисунок), оптическим свойствам (очень слабое двупреломление и N , равное в среднем 1,520—1,528), а также дебаеграммам (табл. 3) описываемый минерал соответствует галлуазиту.

В табл. 4 приведены два химических анализа купрогаллуазита — голубой и яркой зеленой окраски, которым отвечают соответственные формулы:



Химические анализы галлуазита показывают особенно высокое содержание CuO (до 26%) в зеленом образце минерала. Галлуазит с таким высоким содержанием меди в литературе до сих пор не описывался. В сильно медистом галлуазите из Казахстана, по данным Ф. В. Чухрова (1955), количество CuO достигает только 15%. Не исключена возможность влияния меди на степень раскристаллизации образца, о чем свидетельствует характер полученных дебаеграмм с широкими линиями (табл. 3).

В некоторых образцах купрогаллуазита спектральным анализом фиксируется кобальт (следы — 0,05%).

Близкий спутник галлуазита аллофан отличается от него полупрозрачностью и гелевидными формами выделений. Кроме уже описанной ассоциации, этот минерал распространен в обнажениях горы Каначкар, где он тонко переслаивается с халькантитом.

Окраска аллофана белая или голубая. Твердость около 2. Под микроскопом минерал бесцветный, полностью изотропный. Показатель прелом-

Таблица 3

Дебаграммы купрогаллузита
(Cu — антикатод; экспозиция 12 час.; 2R = 57,3 мм)

Галлузит по справочнику (Михеев В. И., 1957)		Дашкесанские образцы -			
		голубой		зеленый	
I	d/n	I	d/n	I	d/n
8	10,4	—	—	—	—
7	9,7	—	—	—	—
10	4,41	5	4,50	5 ш	4,37
6 ш	3,62	1	3,72	—	—
2 ш	2,82	1 ш	2,83	3 ш	2,88
7	2,57	3	2,58	3 ш	2,56
—	—	3	2,48	—	—
3	2,33	—	—	—	—
2	2,23	1	2,23	—	—
4 ш	1,67	3	1,63	2 ш	1,61
10	1,48	5	1,48	4	1,47
5	1,29	3	1,29	2	1,31
6	1,24	3	1,22	—	—
1 ш	1,10	—	—	—	—

ления его близок к 1,486, что соответствует литературным данным. В иммерсионных препаратах и шлифах в аллофане обнаруживается мелкозернистая примесь неравномерно распределенного кальцита.

Известно, что состав аллофана очень сложный и непостоянный. Содержание главных элементов в нем обычно колеблется в следующих пределах (в процентах): SiO₂ — 22—39; Al₂O₃ — 24—40; H₂O — 39—44. Характерна также примесь CaO (2% и более), MgO (до 1%) и CuO (1,5% и более). Отношение между Al₂O₃ и SiO₂ в большинстве случаев лежит в интервале 1 : 1,1 — 1 : 1,8.

Химический анализ одного образца, помещенный в табл. 1, дал общую формулу 0,1 (Ca, Cu)O·0,7Al₂O₃·SiO₂·4,2H₂O, которая по соотношению главных компонентов соответствует аллофану. Кобальт в его составе отсутствует.

Очень своеобразна дифференциальная кривая нагревания описываемого минерала, содержащая один крупный эндоэффект (потеря воды) и не менее крупный экзопик, очевидно связанный с образованием нового кристаллического вещества (см. рисунок). Непрокаленные образцы аллофана аморфны — дебаграммы их не содержат ни одной линии.

В результате детальных исследований минералогического состава зоны окисления Дашкесанского месторождения были выявлены особенности гипергенного изменения различных первичных минеральных ассоциаций. Среди них наметились три основные группы:

1) безрудные скарны (гранатовые, эпидотовые и др.) и ороговикованные породы всяческого бока магнетитовой залежи — преимущественно силикатная ассоциация;

2) рудные скарны с преобладанием магнетита и с рассеянной сульфидной минерализацией (в основном с пиритом) — магнетитовая ассоциация;

3) рудные и безрудные скарны, а также ороговикованные породы, в которых значительная роль принадлежит сульфидам (в основном пириту и халькопириту), а иногда кобальтину — сульфидная ассоциация.

В первых двух ассоциациях кобальт находится исключительно в рассеянном состоянии. Примеси его обнаруживаются в некоторых силикатах, особенно в эпидоте и амфиболах, и в меньшей степени в магнетите (главным образом за счет рассеянного пирита).

Среди вторичных продуктов в этом случае главное место занимают окислы Si, Fe и Mn (кварц, мартит, гидротетит, псиломелан), карбонаты Ca (кальцит и арагонит) и ряд силикатов Fe и Al (нонтронит, галлуазит и аллофан). Кобальт в большинстве из них отсутствует и лишь гидроокислы Fe и Mn иногда содержат незначительные примеси этого элемента.

Иную картину представляет окисление сульфидной минеральной ассоциации, в которой в различных соотношениях находятся пирит, халькопирит, реже сфалерит, в ряде случаев (на северо-восточном участке) кобальтин и, наконец, силикатные минералы и магнетит. Пирит и кобальтин являются главными носителями кобальта (среднее содержание Co в пирите 0,3—0,5%), незначительную роль в этом отношении играет мало распространенный сфалерит, в котором содержится до 0,2% Co.

В процессе окисления скарнов и руд, содержащих только сульфиды, возникают разнообразные гипергенные минералы — сульфиды, окислы, сульфаты, карбонаты и силикаты, фиксирующие в своем составе Fe, Cu, Co, Mn и Zn. Среди них особый интерес вызывают минералы, новые для месторождения, — лампадит, хризоколла, купрогаллуазит, соконит, халькантит, каламин, сферокобальтит и кобальтсодержащий кальцит.

Главная масса кобальта при этом рассеивается. Только небольшая часть его задерживается в составе гидроокислов Mn и Cu (в лампадите и псиломелане), в карбонатах (в кальците и в виде сферокобальтита) и в некоторых силикатах (например, в соконите).

Когда вместе с сульфидами или самостоятельно появляется кобальтин, возникают новые формы вторичной концентрации кобальта — арсенатная и окисная. Первая представлена на месторождении эритрином и кобальтсодержащим адамином, вторая — гетерогенитом, отвечающим конечной стадии окисления кобальтина.

Минералогический состав зоны окисления месторождения, характеризующийся преобладанием карбонатов и слабобаскристисталлизованных, подчас коллоидных минералов (гидротетит, галлуазит, аллофан, хризоколла и др.), свидетельствует о высокой роли в процессах гипергенеза карбонатных и коллоидных растворов. Подчиненное значение имеют сульфатные и арсенатные воды.

Во всех случаях кобальт может легко мигрировать. Перенос кобальта в виде бикарбоната экспериментально доказал А. А. Смуров (1938). Основным условием устойчивости кобальтсодержащих карбонатных растворов является избыток в них углекислоты. Механизм отложения кобальта в случаях коллоидной миграции связан прежде всего с коагуляцией растворов. Этому механизму соответствует неравномерное распределение кобальта в образующихся гипергенных продуктах — от следов до целых процентов (в лампадите, соконите).

При любом способе переноса кобальт может рассеяться или сконцентрироваться в составе различных минералов. Большое значение в обоих случаях имеют адсорбционные явления, связанные с присутствием тонкодисперсных систем — гидроокислов Fe, Mn, Si и силикатов. Адсорбция кобальта глинами и гидроокислами марганца широко известна в литературе (Гинзбург и Рукавишников, 1951; Смирнов, 1951; Чухров, 1955).

На Дашкесанском месторождении большая часть рассеянного кобальта фиксируется, очевидно, в виде адсорбированного. Возможно, в такой форме он присутствует в составе ферригаллуазита, лампадита, хризоколлы, псиломелана и других минералов.

Большое значение для осаждения кобальта имеют также карбонаты, что не раз отмечалось С. С. Смирновым в его монографии (1951).

В условиях Дашкесанской зоны окисления подобную роль карбонатов можно наблюдать на примере образования сферокобальтита и кобальтсодержащего кальцита, постоянно связанных с гипогенным кальцитом. Интенсивное растворение последнего по плоскостям двойникования и спайности перед образованием указанных кобальтовых минералов свидетельствует о возможной роли в этом процессе бикарбонатных растворов, насыщенных углекислотой, которые способны легко растворять кальцит.

Потеря водами CO_2 приводит к осаждению CoCO_3 (сферокобальтита) или способствует диссоциации бикарбоната кобальта по схеме, предложенной А. А. Смуровым: $\text{Co}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Co}^{++} + 2(\text{HCO}_3)^-$ (1938). В последнем случае кобальт может попадать в состав кальцита путем замещения в нем магния. Так, очевидно, возникают неравномерно распределенные в гипогенном карбонате кобальтсодержащие участки.

Арсенатная форма гипергенной концентрации кобальта (образование эритрина) — обычное явление при окислении кобальтина. В условиях Дашкесанского месторождения удалось наблюдать отчетливое влияние на ее характер одновременно присутствующего сфалерита.

Совместное окисление сфалерита и кобальтина, с одной стороны, способствует высокой интенсивности этого процесса, а с другой — приводит к заметному вытеснению эритрина адамином. Эритрин почти отсутствует среди образующихся вторичных продуктов, а кобальт или попадает в состав адамина и соконита или отлагается в виде сферокобальтита и кобальтсодержащего кальцита. Мышьяк охотнее соединяется не с кобальтом, а с цинком.

В результате изучения поведения кобальта в процессе окисления четырех главнейших минеральных ассоциаций, фиксирующих этот элемент на Дашкесанском железорудном месторождении (силикатно-магнетитовой с рассеянным кобальтом, сульфидно-магнетитовой с Co -пиритом и халькопиритом, кобальтиновой и сульфидно-кобальтиновой с халькопиритом и сфалеритом) установлено следующее:

1) сильное рассеяние кобальта в основном в составе гидроокислов железа и марганца при окислении магнетитовых руд и скарновых силикатов, несущих следы этого элемента;

2) возможность локального образования самостоятельных кобальтсодержащих гидроокислов меди и марганца (лампадита) и карбонатов (кальцита и реже сферокобальтита) в случаях повышенного количества в рудах пирита и халькопирита, т. е. при увеличении содержания кобальта в них до 0,03—0,05% (при среднем 10%-ном содержании в рудах пирита с 0,3—0,5% кобальта);

3) арсенатную (эритрин) и позднее гидроокисную (гетерогенит) формы гипергенной концентрации кобальта при окислении кобальтина и затем рассеяние его в более поздних гипергенных продуктах (окислы и гидроокислы марганца и железа);

4) влияние на характер гипергенной фиксации кобальта присутствия совместно с кобальтином сфалерита, выражающееся в заметном подчинении эритрина арсенату цинка (адамину) и карбонатам кобальта (кальциту и сферокобальтиту), а также в появлении новых кобальтсодержащих минералов (соконита, адамина и др.).

В связи с тем, что собственно кобальтовые гипергенные минералы (эритрин, сферокобальтит, гетерогенит) обычно концентрируются близ окисляющегося кобальтина (или Со-пирита), при проведении геохимических поисков указанного оруденения приходится сталкиваться с формами главным образом рассеянного кобальта. В этих случаях особое внимание следует уделять участкам с проявлением гидроокислов железа и особенно марганца (псиломелан, лампадит) и с накоплением прочих тонкодисперсных продуктов (например, галлуазита, монтмориллонита, иногда хризоколлы).

Вызывает интерес установление следов кобальта в составе некоторых дашкесанских сульфатов (например, в халькантите) и даже в карбонатах меди (в малахите и азуристе). Эти факты, хотя они и требуют дополнительной проверки на материалах других месторождений, близких к Дашкесанскому, следует также учитывать при проведении поисковых работ геохимическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
2. Винчелл А. П. Оптическая минералогия. ИЛ, 1953.
3. Воробьев А. Л. и Бадалов С. Т. Некоторые данные о силикатах цинка группы монтмориллонита. Труды Среднеаз. ун-та, вып. 63, 6, 1955.
4. Гинзбург И. И. и Рукавишников А. А. Минералы древней коры выветривания Урала. Изд-во АН СССР, 1951.
5. Дэна Д. Д. и др. Система минералогии, т. 1, полутом 2. ИЛ, 1951.
6. Карасик М. А. Поведение кобальта в зоне окисления сульфидных месторождений. В кн. «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». Изд-во АН СССР, 1946.
7. Крутов Г. А. Минералогия и генезис кобальтового оруденения в Дашкесанском контактово-метасоматическом месторождении (Закавказье). Труды МГРИ, т. 10, 1937.
8. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Изд. научно-техн. лит-ры, 1957.
9. Сердюченко Д. П. и Искюль Е. В. Нонтрониты из месторождений Балтатарак и Саменбет в Казахстане. Зап. Всес. Минер. об-ва, ч. 62, вып. 1, 1933.
10. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1951.
11. Смуров А. А. Растворимость бикарбонатов никеля и кобальта в условиях существования грунтовых вод и кислых гидротерм. Зап. Всес. Минер. об-ва, ч. 67, вып. 3, 1938.
12. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
13. Faust G. T. Thermal analysis and X-ray studies of sauconite. Am. Miner., v. 36, N 11—12. 1951.
14. Hintze C. Handbuch der Mineralogie. Bd. I, Abt., 2, 1904.
15. L. de Leenhoeer. Les minéraux du groupe de l'hétérogénite avec une Contribution à leur genèse au Katanga. Ann. du service du mines, t. 15, 1950.