

УДК 549:553.435

О ВЗАИМООТНОШЕНИЯХ МАЛАХИТА И ПСЕВДОМАЛАХИТА В МЕДНОРУДЯНСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

В.И. Попова, В.А. Попов, И.А. Блинов

Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, popov@mineralogy.ru

INTERRELATIONS BETWEEN MALACHITE AND PSEUDOMALACHITE IN THE MEDNORUDYANSKOE DEPOSIT (CENTRAL URALS)

V.I. Popova, V.A. Popov, I.A. Blinov

Institute of Mineralogy UB RAS, Miass, popov@mineralogy.ru

Приведены примеры последовательной и чередующейся кристаллизации малахита и псевдомалахита в зональных корках, сталактитах и сталагмитах Меднорудянского месторождения. Особо рассмотрены признаки сокристаллизации этих минералов в зональных почковидных и гроздевидных агрегатах, что определяет важность проверки образцов в музейных коллекциях и изделиях из «малахита».

Илл. 13. Библ. 7.

Ключевые слова: малахит, псевдомалахит, Меднорудянское месторождение, Средний Урал.

The examples of consecutive and alternated crystallization of malachite and pseudomalachite in zonal crusts, stalactites, and stalagmites of Mednorudyanskoe deposit are reviewed. Special attention paid to indicators of cocrystallization of these minerals in zonal nodular and botryoidal aggregates that is important for inspection of samples in museum collections and malachite products.

Figures 13. References 7.

Key words: malachite, pseudomalachite, Mednorudyanskoe deposit, Central Urals.

Введение

Знаменитое Меднорудянское месторождение в XIX веке было крупнейшим поставщиком поделочного малахита. Великолепные малахитовые вазы, столешницы, колонны, пилястры, шкатулки и другие изделия украшают залы музеев, храмов, государственных и частных приёмных палат, что частично приведено в замечательном двухтомнике «Малахит» (Семёнов, 1987). Меднорудянский малахит периодически добывался в XVIII–XX вв. (по 1987 г.). Давно все привыкли к затейливому неповторимому текстурному рисунку малахита, проявляющемуся в полированных срезах почковидных агрегатов зелёного цвета. Кажется, трудно ошибиться в диагностике плотного почковидного малахита. Однако при ближайшем рассмотрении нередко можно обнаружить различие зон по цвету и его оттенкам, разное отношение к восприятию

полировки отдельных частей почек. Всегда ли это различие относится к вариациям одного минерала или обусловлено полиминеральностью агрегата?

В Меднорудянском месторождении к настоящему времени установлено несколько минералов зелёных тонов, образующих либо сферолиты и плотные почковидные агрегаты, либо их части, – малахит, псевдомалахит (и его полиморф – рейхенбахит), бирюза, хризоколл, либетенит, брошантит, антлерит. Иногда в почках можно обнаружить включения других зеленоватых минералов – арсенатов меди, опалов, глины, эпидота и других. По встречаемости основными конкурирующими минералами зелёных, голубовато-зелёных и зеленовато-голубых почковидных агрегатов являются малахит $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, псевдомалахит $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, хризоколл $(\text{Cu},\text{Al})_2\text{H}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и, реже, планшеит $\text{Cu}_8\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1).

Рассмотрим строение таких агрегатов на примере образцов из переданной нам части коллекции Н.И. Козина (автор фото образцов и аншлифов – В.А. Попов, электронно-микроскопических снимков – И.А. Блинов).

Методы исследования

В 80-ти образцах (из 1334-х в коллекции) выявлены разные взаимоотношения малахита с псевдомалахитом. В почковидных агрегатах последовательность кристаллизации минералов прежде всего выявлялась по их свойствам (цвету, твёрдости, растворимости в HCl) при их первичном описании с применением бинокулярного микроскопа МБС-1 и оптического микроскопа Olympus BX51 в отражённом свете и в косом освещении. Различающиеся по свойствам участки исследовались рентгеноструктурным методом (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, аналитики П.В. Хворов, Е.Д. Зенович), ИК-спектроскопией (UR-20, аналитики В.Е. Еремяшев, М.В. Штенберг), сканирующей электронной микроскопией (SEM) с рентгеноспектральным микроанализом (VEGA3 TESCAN, аналитик И.А. Блинов; РЭММА-202М, аналитик В.А. Котляров). При анализе состава минералов получены снимки в обратно-рассеянных электронах (BSE) и в характеристическом рентгеновском излучении элементов.

Признаки неоднократной кристаллизации и сокристаллизации малахита и псевдомалахита в зональных почковидных и гроздевидных агрегатах Меднорудянского месторождения

Признаки неоднократной кристаллизации малахита и псевдомалахита выявляются по наличию карстовых брекчий, где разноориентированные обломки зональных корочек, почек и жилок обросли поздними зонами этих минералов (рис. 2, 3).

В агрегатах малахита встречаются сросшиеся почки с разной интенсивностью зелёного цвета их поверхностей (рис. 4). Это обусловлено разной ориентировкой слагающих их сферолитов с характерной для малахита трихроичностью – тёмно-зелёный цвет по оси Ng, желтовато-зелёный – по Nm, а почти бесцветный – по Np (Винчелл А., Винчелл Г., 1953). Так как разные по цвету почки в этом агрегате «конкурировали» при их образовании по относительной скорости роста с расщеплением

разных граней, то форма идеализированных кристалликов малахита была субизометричной.

Наиболее часто в почковидных агрегатах проявлена последовательность отложения – более раннего псевдомалахита и наросшего на него малахита (рис. 5, 6, 7, 8). Встречаются почки и корки с неоднократным чередованием зон опала, хризоколлы, псевдомалахита и малахита. В псевдомалахитовых почках весьма часто при большом увеличении видны разноориентированные иглы, радиально-лучистые агрегаты или мелкие почки малахита (рис. 9). Ранее исследователи также отмечали наросты псевдомалахита («дигидрита») на малахите и наоборот – ма-

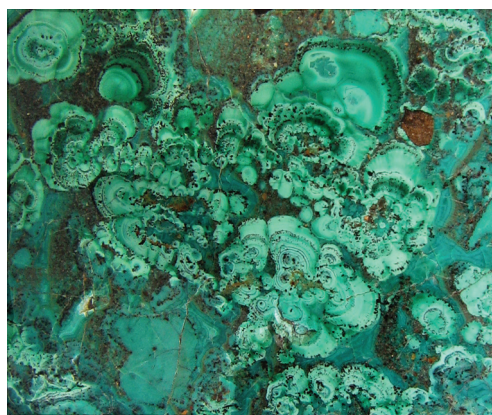


Рис. 1. Почковидный агрегат малахита (светло-зелёный) с псевдомалахитом, планшеитом, хризоколлой и опалом. Аншлиф, ширина снимка 4 см.

Fig. 1. Nodular aggregate of malachite (light green) with pseudomalachite, plancheite, chrysocolla and opal. Polished section, the view width is 4 cm.



Рис. 2. Обломок зонального агрегата малахита, обросший слоем голубоватого опала и почками позднего малахита. Аншлиф, ширина снимка 2 см.

Fig. 2. Fragment of zonal malachite aggregate covered by a layer of bluish opal and nodules of late malachite. Polished section, the view width is 2 cm.

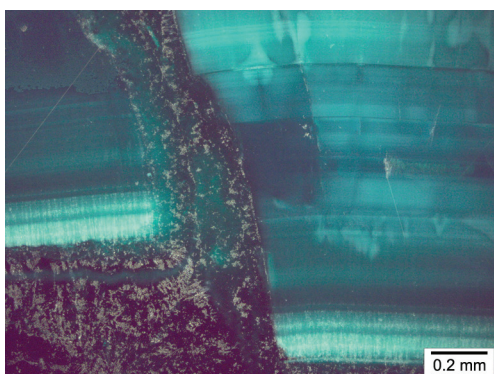


Рис. 3. Тонкозональный псевдомалахит, смещённый поздней жилкой псевдомалахита с вростками гидроксидов марганца. Микрофото, косое освещение.

Fig. 3. Fine-zonal pseudomalachite aggregate cut by pseudomalachite vein with ingrowths of Mn oxides. Photomicrograph, oblique light.



Рис. 4. Агрегат зелёных и тёмно-зелёных почек малахита разного цвета вследствие проявления трихроизма минерала. Образец 22 мм.

Fig. 4. Malachite nodules of green and dark green colors due to trichroism of the mineral. Sample is 22 mm.



Рис. 5. Почковидный сине-зелёный псевдомалахит с коркой плотного расщеплённого малахита, впоследствии частично растворённого. Образец 3 см.

Fig. 5. Nodular bluish green pseudomalachite covered by a crust of partly dissolved dense split malachite. Sample is 3 cm.

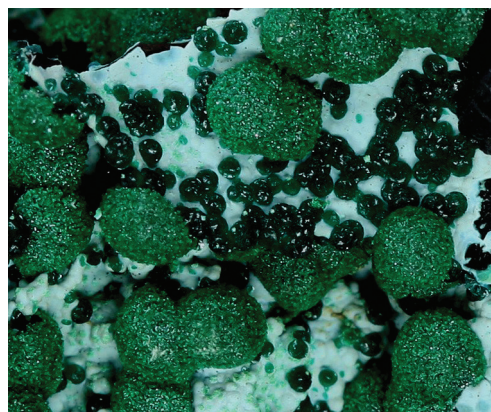


Рис. 6. Корочка голубовато-белого опала на лимоните с наростами мельчайших «шариков» зеленовато-голубого псевдомалахита и затем – сферолитов зелёного малахита до 3 мм. Фото: С.Г. Епанчинцев.

Fig. 6. Crust of bluish white opal over limonite covered by the smallest «balls» of greenish blue pseudomalachite and spherulites of green malachite up to 3 mm in size. Photo by S.G. Epanchintsev.

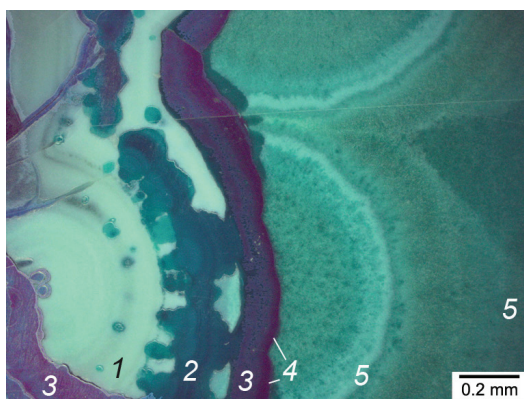


Рис. 7. Последовательное отложение минералов: опал (1) с вростками голубой зональной хризоколлы (2) → зона тёмно-голубого микрозонального псевдомалахита (3) с тёмно-синим вивианитом (4) → почки микрозернистого зонального малахита (5). Микрофото, косое освещение.

Fig. 7. Sequence of mineral crystallization: opal (1) with ingrowths of zonal chrysocolla (2) → blue microzonal pseudomalachite (3) with dark blue vivianite (4) → nodules of small-grained zonal malachite (5). Photomicrograph, oblique light.

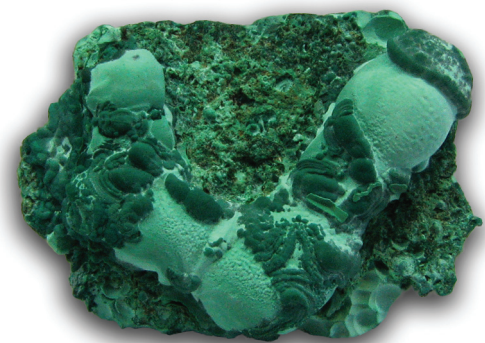


Рис. 8. Плоская корочка голубовато-зелёного псевдомалахита с почками лучистого зеленоватого малахита совместно с участками псевдомалахита. Образец 25 мм.

Fig. 8. Flat crust of bluish green pseudomalachite with nodules of radial greenish malachite aggregates cocrystallized with pseudomalachite. Sample is 25 mm.

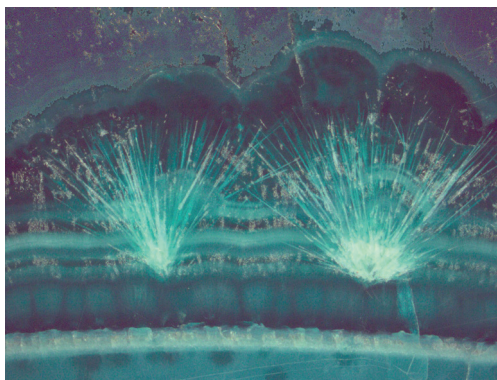


Рис. 9. «Пучки» игольчатых зеленоватых кристалликов малахита (до 2 мм) в зональной корочке светло-голубой хризоколлы с зонами зеленовато-голубого псевдомалахита. Микрофото, косое освещение.

Fig. 9. Acicular greenish malachite crystals (up to 2 mm) in crust of light blue chrysocolla with zones of greenish blue pseudomalachite. Photomicrograph, oblique light.

лахита на псевдомалахите («тагилите»), а также их переслаивание (Соловьёв, 1953).

Тонкозернистые почковидные агрегаты, образованные преимущественно малахитом и псевдомалахитом, практически всегда являются зональными и полиминеральными. Минералами-вростками в почках могут быть часто находящиеся тут же самостоятельные выделения опала, хризоколлы, гидроксидов железа и марганца, глинистых минералов, других соединений меди. Величина минеральных включений в почках может быть самой различной – от макро- до наноразмерной. Поэтому химические, микронзондовые, рентгеноструктурные анализы и ИК-спектры нередко характеризуют минеральные смеси.

При изучении образцов предоставленной нам коллекции был встречен интересный пример сращения почек тёмно-зеленовато-голубого псевдомалахита и зелёного малахита (рис. 10а). В полированном сечении хорошо видно, что почки росли совместно и частично одновременно – зоны роста в почках сходятся к их индукционной поверхности (рис. 10б). У малахитовых почек (меньших) видны два центра начала роста, т. е. зародились они несколько раньше псевдомалахитовой, но относительная скорость роста почки псевдомалахита

была выше, чем малахита; поэтому индукционная поверхность их соприкосновения прогнута в сторону центра псевдомалахитовой (большей) почки. Почка псевдомалахита контрастно зональна с чередованием более тёмных зон и зон светлых (пористых), и её зоны кое-где рассечены тонкими прерывистыми радиальными трещинками «усыхания», около которых пористость агрегата меньше (рис. 11а). Эти трещинки не проявлены в картине характеристического излучения фосфора в результате поздней пропитки растворами с отложением фосфата меди около трещин, в том числе и в малахитовой почке (рис. 11б). В характеристическом излучении элементов псевдомалахитовая почка по составу практически однородна, а в малахитовой почке проявлена зональность по фосфору, т. е. она псевдомалахит-малахитовая (рис. 12). В обеих почках есть захваченные включения карстового «песчаника» с обломочками кварца, хлорита, монацита (La,Ce) и лимонита.

Состав зон почки псевдомалахита переменный из-за наличия тонких пористых более светлых зон. В качестве примера приведены результаты анализа разных зон (см. рис. 11а и 12, точки 1, 2). В зоне 1 определены (мас. %): CuO 69.29; P₂O₅ 24.47; SiO₂ 0.20; сумма 93.96 (вода не определялась); расчёт-

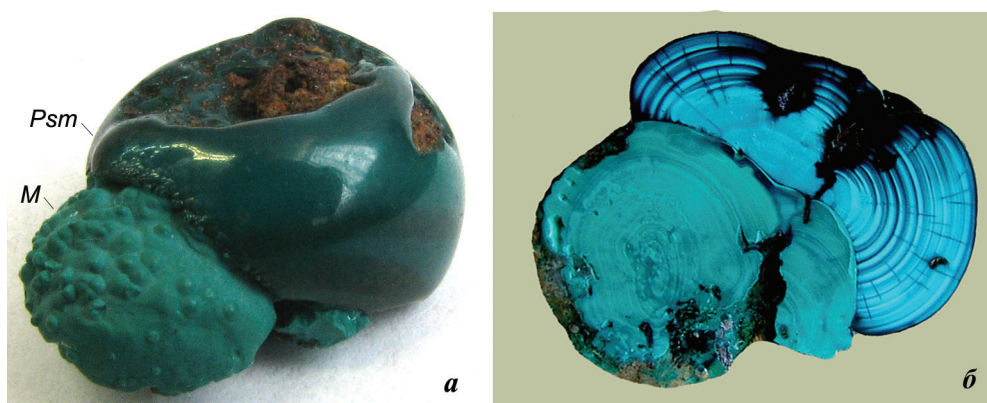


Рис. 10. Сrostок псевдомалахит-малахитовой (М) и псевдомалахитовой (Psm) почек: а – внешний вид, б – сечение. Образец 17 мм.

Fig. 10. Intergrowth of pseudomalachite-malachite (M) and pseudomalachite (Psm) nodules: а – general view, б – cross-section. Sample is 17 mm.

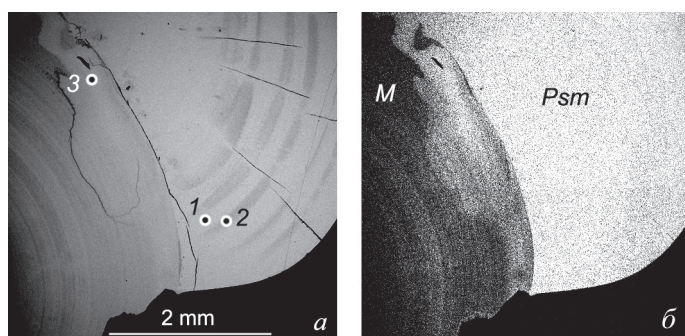


Рис. 11. Изменения около трещин в псевдомалахите (Psm) и малахите (М) в обратно-рассеянных электронах (BSE, а) и в характеристическом излучении фосфора (б). Цифры – номера анализов.

Fig. 11. Alterations near fractures in pseudomalachite (Psm) and malachite (M): а – BSE image, б – PKα-radiation. Digits correspond to the number of analyses.

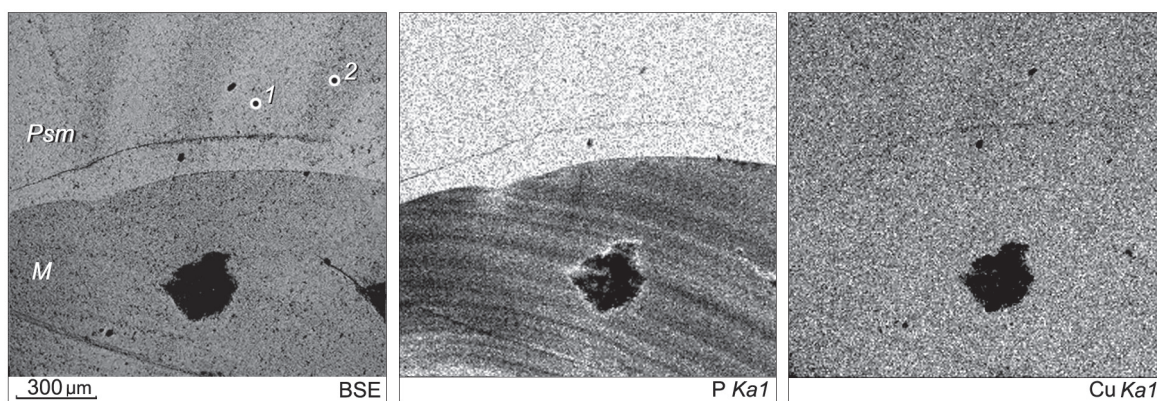


Рис. 12. Деталь участка контакта почек псевдомалахит-малахитовой (М) и псевдомалахитовой (Psm) в BSE и характеристическом излучении фосфора и меди. Чёрное пятно – дефект шлифовки.

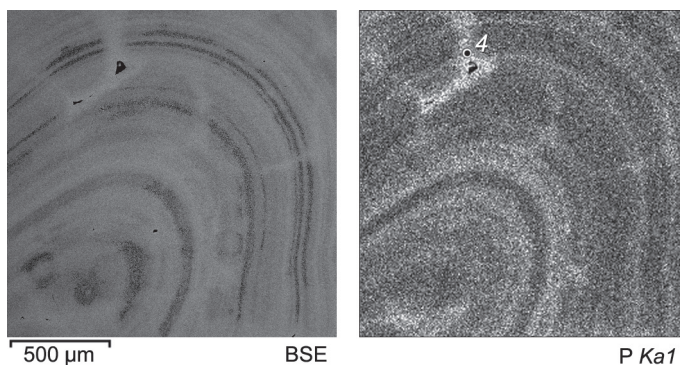
Fig. 12. Detail of the contact of pseudomalachite-malachite (M) and pseudomalachite (Psm) nodules in back-scattered electrons and PKα- and CuKα-radiation. Dark spot is a polishing defect.

ная формула $\text{Cu}_{5.05}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ при $P = 2$. В пористой зоне 2 содержания главных оксидов немного меньше (мас. %): CuO 68.22; P_2O_5 24.18; SiO_2 0.34; сумма 92.75; формула $\text{Cu}_{5.04}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ (SEM VEGA3 TESCAN, аналитик И.А. Блинов). Примесь SiO_2 , вероятно, обусловлена включениями или микрослойками хризоколлы или опала. Рентгенограмма псевдомалахита из почки содержит главные линии

(d , Å; I): 4.453 (100), 2.384 (41), 3.448 (29), 2.322 (17), 2.412 (16), 2.230 (15), 3.105 (14), 2.968 (13), 1.760 (13) (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, аналитик П.В. Хворов, ИМин УрО РАН). Опубликованные ранее микрозондовые анализы натёчного агрегата псевдомалахита другого образца из Меднорудянского карьера (Пономарев, 2003; аналитик Н.Н. Кононкова, МГУ) с вариациями содержаний

Рис. 13. Центральная часть зональной псевдомалахит-малахитовой почки с фосфатом меди (Cu : P = 3 : 1) в порах.

Fig. 13. Central part of zonal pseudomalachite-malachite nodule with Cu phosphate (Cu : P = 3 : 1) in pores.



(мас. %): CuO 67.41–69.57; P₂O₅ 22.18–26.78; V₂O₅ 0.12–1.54; As₂O₅ 0.22–0.99; SiO₂ 0.18–0.76 и малыми примесями оксидов Fe, Zn, Ni, Cr, Ca, S, – также указывают не только на возможный изоморфизм, но и на наличие микровключений или зон других минералов.

Микрозондовые анализы другой почки – тонко-зональной псевдомалахит-малахитовой – отражают смесь этих минералов, как и рентгенограммы, где, наряду с отражениями псевдомалахита, проявлены и главные отражения малахита (d, Å; I): 5.96 (54), 5.01 (39), 3.693 (95), 2.836 (39), 2.511 (39), 2.477 (23). В разных участках этой почки определены содержания P₂O₅ 8.73–13.59 мас. % и CuO 73.22–75.55, что отвечает наличию 35–55 мол. % псевдомалахита в разных её зонах. Поскольку индивиды псевдомалахита в преобладающем малахите оптически не видны, можно предположить их мельчайшую величину и разное количество в чередующихся зонах роста агрегата. В разных участках почки около трещин также проявлено более позднее частичное замещение малахита фосфатом меди с сохранением реликтовой картины первичной зональности псевдомалахит-малахитовой почки. Состав участков изменения около трещины по контакту с псевдомалахитовой почкой (см. рис. 11а, точка 3) и близ центра псевдомалахит-малахитовой почки (рис. 13, точка 4) несколько отличается от псевдомалахита соотношением Cu : P ≈ 3 : 1. Так, в точках 3 и 4 определено (мас. %, соответственно): CuO 71.90 и 72.82; P₂O₅ 21.02 и 21.91; сумма 92.92 и 94.73; возможная эмпирическая формула (по среднему) Cu¹⁺Cu²⁺_{2.01}(PO₄)(OH)₂ либо другая – типа корнетита Cu²⁺_{3.01}(PO₄)(OH)_{3-x} (с дефицитом OH, не определявшегося при анализе).

Состав мономинерального лучистого агрегата малахита (из другого образца) определён стандартным химическим анализом и близок типовой формуле с незначительной примесью MgO 0.13 мас. % (аналитик Т.В. Семёнова, ИМин УрО РАН). В сос-

таве одной из почек «натёчного» концентрически-зонального малахита методом ICP-MS выявлены микропримеси 52-х элементов; среди них выделяются (мас. %): P 0.36, Zn 0.11, Mn 0.09, Ni 0.03 (Понмарев, Ерохин, 2005), – что также указывает на возможные микровключения других минералов.

Закключение

Приведённый пример показывает не только возможность сокристаллизации малахита и псевдомалахита, но и одного минерала (псевдомалахита) в двух морфологических образованиях – и мономинерального агрегата, и примесных зон в сферолите другого минерала.

Комбинируя наблюдения под микроскопом в отражённом свете или при косом освещении с анатомическими картинками в характеристическом излучении элементов, можно получить дополнительные признаки зарождения, роста, растворения, дробления, регенерации, замещения, деформации минеральных тел в процессе формирования карстовых отложений Меднорудянского месторождения. Часть этих явлений отражена на приведённых иллюстрациях агрегатов малахита и псевдомалахита. Судя по описаниям минерализации на деревянной шахтной крепи, процессы минерализации были интенсивными и быстрыми особенно в XIX веке, когда из почти трёх десятков близко расположенных шахт велась откачка поверхностных вод речки Рудянки, проникающих сквозь рыхлые отложения и по трещинам в породах. Ю.С. Соловьёв (1953) отмечает достоверный случай минералообразования в шахтных выработках XIX века: в коллекции А.К. Болдырева был железный гвоздь из крепи шахты Акинфиевской, покрытый корочкой меди с купритом, обросших малахитом с прослойками «демидовита» (фосфорсодержащей хризоколлы), а затем лучистым малахитом.

Естественно, что нисходящие воды были высококонцентрированные. Происходило растворение и переотложение многих минералов, а также образование новых экзогенных минералов. Интенсивная откачка вод в отдельные моменты приводила к высыханию части каналов и камер в карстовых отложениях. При высыхании происходило растрескивание некоторых минеральных образований, особенно опала и хризоколлы. В сложной сети сообщающихся сосудов возникали отстойники, капельники, сифоны, каналы и трещины (от тончайших до крупных), где происходило образование минералов посредством метасоматоза, заполнением свободного пространства из пересыщенных растворов, а также и растворение некоторых минералов, для которых растворы были недосыщенными. В пещерах происходило обрушение и проседание блоков горных пород с образованием новой сети каналов. Сложная комбинаторика этих явлений в конкретных участках создала (за длительный период естественного карстообразования и влияния техногенеза) неповторимый структурно-текстурный вид руд месторождения.

Практически все экзогенные минералы полигенационны. Характерно преобладание «натёчных» форм (сталактитов, сталагмитов и корочек) у главных гипергенных минералов месторождения – малахита, псевдомалахита, гётита (лимонита), оксидов и гидроксидов марганца, сидерита и глинистых минералов, – т. е. подтверждается их образование в полостях, что отмечали многие исследователи (Гладкий, 1888; Соловьёв, 1953; Вертушков и др., 1976; и др.). Разные генерации минералов представлены индивидами с разной интенсивностью расщепления, разными оттенками цвета, разными включениями других минералов. Таким образом, трудности диагностики зелёных почковидных сложных агрегатов Меднорудянского месторождения создали некоторую неопределённость в правильности старых названий поделочного «малахита». Псевдомалахит считался редким минералом (Соловьёв, 1953; и др.). При пересмотре доступного нам коллекционного материала (более 1300 образцов) выявлено значительное количество псевдомалахита в образцах и полировках. Возможно, в карстовых образованиях большое количество фосфора связано с разложением апатита, которого много в магнетитовых рудах, скарнах и карбонатных телах горы Высокой.

С точки зрения пригодности для изделий псевдомалахитового почковидного агрегата можно

констатировать, что он принимает полировку не хуже малахитового агрегата, текстурный рисунок аналогичен малахитовому, а твёрдость псевдомалахита (5) выше твёрдости малахита (3.5). Растворимость в воде у псевдомалахита ниже, чем у малахита. В цвете псевдомалахита больше голубого (холодного) оттенка, а у малахита больше жёлтой (тёплой) составляющей. В малахит-псевдомалахитовых агрегатах Меднорудянского месторождения оба минерала обычно удачно дополняют друг друга по свойствам как поделочного камня. И, конечно, было бы интересно проверить – мономинеральны ли лучшие малахитовые изделия в музеях, соборах, учебных заведениях и частных собраниях.

Авторы благодарны П.В. Хворову, Е.Д. Зенович, В.Е. Еремяшеву, М.В. Штенбергу, Н.И. Кашигиной, Т.В. Семёновой, В.А. Котлярову, В.С. Пономареву, Н.Н. Кононковой и С.Г. Епанчинцеву за помощь в исследованиях.

Аналитические исследования выполнены в рамках госбюджетной темы ГР № 01201374594.

Литература

Вертушков Г.Н., Веретенникова Т.Ю., Мазурин К.П. Месторождения малахита в окрестностях Нижнего Тагила // Минералогия и петрография Урала. Тр. Свердловского горн. ин-та. 1976. Вып. 124. С. 3–21.

Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. М.: ИЛ, 1953. 561 с.

Гладкий П. Химико-геологические заметки о Меднорудянском и Высокогорском месторождениях в Нижнем Тагиле // Горный журнал. 1888. Т. I. С. 96–123.

Пономарев В.С. Псевдомалахит из зоны окисления Меднорудянского месторождения (Средний Урал) // Вестник Уральского отделения Минералогического общества. Екатеринбург: УГГА, 2003. С. 67–75.

Пономарев В.С., Ерохин Ю.С. Микроэлементный состав малахита Меднорудянского месторождения // Уральская минералогическая школа–2005. Матер. Всеросс. науч. конфер. Екатеринбург: УГГУ, 2005. С. 128–131.

Семёнов В.Б. Малахит. Свердловск: Средне-Уральское кн. изд-во, 1987. Т. 1. 239 с. Т. 2. 159 с.

Соловьёв Ю.С. К минералогии зоны окисления Меднорудянского месторождения // Труды горно-геологического института, вып. 20. Минералогический сборник № 2. М.: АН СССР, 1953. С. 87–106.

Поступила в редакцию 27 декабря 2014 г.