



Электронная версия доступна на сайте
[www.fmm.ru/Новые данные о минералах](http://www.fmm.ru/Новые_данные_о_минералах)

Минералогический музей
 имени А.Е. Ферсмана РАН

Новые данные о минералах, том 56, вып. 4 (2022), 98–109

НДМ

Рруффит из зоны окисления арсенидного никель-кобальтового месторождения Хову-Аксы, Республика Тува

Гриценко Ю.Д.^{1,2}, Галынина О.В.², Шванская Л.В.², Вигасина М.Ф.²

¹Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, ygritsenko@rumbler.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Рруффит ($\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – редкий моноклинный водный арсенат кальция и меди из группы розелита. Известно только две его находки – в Чили и Испании. На территории Российской Федерации рруффит установлен впервые. Он был обнаружен в образцах Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (сборы А.А. Годовикова 1953 г. из зоны окисления арсенидного никель-кобальтового месторождения Хову-Аксы, Республика Тува) в ассоциации с конихальцитом, бабанекитом, талмесситом, фармаколитом, эритрином и аннабергитом. Образец рруффита был исследован методами электронно-зондового анализа, порошковой рентгенографии, КР-спектроскопии. Химический состав минерала (средние значения из 25 определений) в мас. %: CaO 23.31, CuO 14.37, CoO 1.34, NiO 0.95, As_2O_5 47.95, H_2O 7.53 (содержание H_2O рассчитано по стехиометрии). В отличие от рруффита из type locality – рудника Мария Каталина (Тьерра-Амарилья, Чили), практически не содержащего примесей, рруффит из месторождения Хову-Аксы содержит до 3.6 мас. % CoO и 3.9 мас. % NiO, т.е. образует серию твердых растворов с розелитом и с возможным его никелевым аналогом. Моноклинный рруффит и триклинный талмессит образуют тонкие сростания, но не серию твердых растворов. Сильные полосы в КР-спектре: 170, 297, 338, 428, 452, 486, 804 cm^{-1} .

Ключевые слова: рруффит, группа розелита, Cu-Ca-арсенаты, порошковая рентгенография, Хову-Аксы, Тува, КР-спектроскопия.

Введение

Рруффит, водный арсенат кальция и меди, относится к группе розелита с общей химической формулой $X_2M(\text{TO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Ca}, \text{Na}; M = \text{Mg}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}$ и $T = \text{As}^{5+}, \text{S}^{6+}$). В группу розелита входят 7 водных арсенатов, кристаллизующихся в моноклинной сингонии: розелит $\text{Ca}_2\text{Co}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, брандтит $\text{Ca}_2\text{Mn}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вендвильсонит $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, цинкрозелит $\text{Ca}_2\text{Zn}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, неназванный Fe^{2+} -аналог брандтита $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, рруффит $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, добшинаит $\text{Ca}_2\text{Ca}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Многие минералы этой группы диморфны минералам группы фэйрфилдита (табл. 1) и имеют

триклинную сингонию. Однако Cu-доминантного члена группы фэйрфилдита, т.е. триклинного аналога рруффита, в природе не установлено.

Рруффит впервые был обнаружен в зоне окисления Cu-As рудной залежи рудника Мария Каталина (Тьерра-Амарилья, Чили) (Yang et al., 2011). Минерал был назван в честь международной базы данных RRUFF, его название и статус были утверждены комиссией по новым минералам и номенклатуре CNMNC IMA (IMA2009-077). Рруффит приводится в списке минералов месторождения Сан-Рафаэль-дель-Рио (провинция Кастильон, Валенсия, Испания), но диагностика ми-

Таблица 1. Арсенаты групп розелита и фэйрфилдита (по Пекову и др., 2001; Dumańska-Słowik et al., 2017)

Группа розелита, Моноклинные пр. гр. 2/m		Группа фэйрфилдита, Триклинные пр. гр. P1	
розелит	$\text{Ca}_2\text{Co}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	β -розелит	$\text{Ca}_2\text{Co}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
вэндвилсонит	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	талмессит	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
брандтит	$\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	парабрандтит	$\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
цинкрозелит	$\text{Ca}_2\text{Zn}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	гейтит	$\text{Ca}_2\text{Zn}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
незванный Fe^{2+} -аналог брандтита	$\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	незванный Fe^{2+} -аналог парабрандтита	$\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
рруффит	$\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	никельталмессит	$\text{Ca}_2\text{Ni}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
добшинаит	$\text{Ca}_2\text{Ca}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		

нерала инструментально не подтверждена (Coseca et al., 2010).

О находке рруффита на руднике Копиапо, Чили, в ассоциации с алюмогранитом, конихальцитом, оливинитом, фармакосидеритом и скородитом сообщается (Kampf et al., 2022) без указаний особенностей его химического состава, структуры и методов его диагностики. Таким образом, месторождение Хову-Аксы является вторым достоверным местонахождением рруффита.

Рруффит из рудника Мария Каталина описан как вторичный минерал, встречающийся в виде тонкозернистых агрегатов, щеток и друз в ассоциации с кварцем, баритом, мансфильдитом, алюмофармакосидеритом, конихальцитом, метацейнеритом и барахонаитом-(Al) (Yang et al., 2011). Рруффит преимущественно бледноли светло-голубого, реже голубовато-зеленого цвета, прозрачный, с белой чертой и стекляннм блеском.

В зоне окисления арсенидного никель-кобальтового месторождения Хову-Аксы (Республика Тува, Россия) был обнаружен рруффит в ассоциации с конихальцитом, бабанекитом, талмесситом, фармаколитом и аннабергитом, это первая находка рруффита на территории России.

Месторождение Хову-Аксы является крупнейшим на территории России низкотемпературным гидротермальным месторождением пятиметальной (Co-Ni-Ag-Bi-U) рудной формации. Месторождение представлено системой карбонатных жил, характеризующихся полиминеральным составом, многократным чередованием однотипных и разнотипных минеральных ассоциаций. Главные рудные минералы – Ni-Co-арсениды и антимониды – скуттерудит, никельскуттерудит, саффлорит, раммельсбергит, никелин и др. Пульсационное

изменение содержания никеля и кобальта в растворе происходило на фоне постепенного возрастания роли кобальта. Самородные серебро и висмут образуют небольшие скопления в скуттерудите. Саффлорит и лёллинит образуют просечки в ранее сформировавшемся раммельсбергит, скуттерудите. При этом минеральные ассоциации постарсенидной, сульфидно-сульфоарсенидно-блекловорудной стадии часто наложены, секут и замещают арсенидно-карбонатные жилы главной рудной стадии (Годовиков, 1960; Кондратьев, Рудашевский, 1971; Шишкин, 1973; Рудашевский, 1976; Рудашевский и др., 1978; Борисенко и др., 1984; Лебедев, 1998).

Зона окисления арсенидных руд, сложная и разнообразная по составу, широко развита в выходах рудных жил на поверхность как на Южном, так и на Северном участках месторождения. Детально она описана в работах (Яхонтова, 1961; Яхонтова 1968; Яхонтова, Грудев, 1978а,б; Яхонтова и др., 1978; Яхонтова, Зверева (Постникова), 2000; Яхонтова и др., 1981; Боришанская и др., 1981; Пеков и др., 2001). Среди минералов зоны окисления наиболее распространены арсенаты кобальта и никеля серии эритрин – аннабергит, а в существенно кобальтовых – агрегаты арсенатов с повышенным содержанием железа – «ховаксит» («бурый землистый кобальт»). В глубоко окисленных рудах вместе с эритрином и аннабергитом наблюдаются соединения типа смольяниовита («желтый землистый кобальт»), нередко развивающиеся за счет дальнейшего окисления «ховаксита», и не менее сложные по составу минералы группы гетерогенита (Яхонтова 1968; Яхонтова и др., 1978). Нередко образуются также кальциево-магниеые арсенаты (розелит, фармаколит и др.), арсенаты меди и цинка. Л.К. Яхонтова (1968) отмечает, что

в окисляющихся рудах Хову-Аксы талмессит замещает жильные карбонаты, а одновременно с ним или позже образуются другие арсенаты – эритрин, аннабергит и пикрофармаколит. На месторождении широко развиты минералы группы фэйрфилдита, в том числе магнийсодержащий бета-розелит (MgO 2.65 вес.%) (Боришанская и др., 1981). Близ участков выхода на поверхность карбонатных жил, содержащих сульфидно-сульфосоленую минерализацию (минералы группы блеклых руд, халькопирит, сфалерит, Ni-, Co-сульфоарсениды) развиты карбонаты меди (преимущественно азурит), куприт, арсенаты, сульфоарсенаты, карбонат-арсенаты кальция и меди, магния, кобальта (тиролит, тангданит, конихальцит, бабанекит, талмессит, розелит, фармаколит, пикрофармаколит, феррарисит и др.).

В настоящей работе приведены результаты физико-химического исследования обнаруженного минерала методами электронно-зондового анализа, рентгенографии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР).

Методы исследования

Химический состав был определен на сканирующем электронном микроскопе JSM-6480LV (Jeol Ltd., Japan) с вольфрамовым термоэмиссионным катодом и энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments Ltd., GB) при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 10.05 ± 0.05 нА и диаметре пучка 1 мкм. В качестве стандартов использовались InAs (AsKa), Cu (CuKa), Ni (NiKa), Co (CoKa), MgO (MgKa), CaCO_3 (CaKa), FeS_2 (SKa). Обработка данных была произведена в программе INCA (v. 22, Oxford Instruments).

Рентгенографическое изучение было проведено на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP (STOE, Германия) с изогнутым Ge(III)-монокроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение ($\lambda = 0.178897$ Å). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного перекрывания областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора с углом захвата 5° по углу 2θ с шириной канала 0.02° .

КР-спектроскопическое изучение проведено с использованием смонтированного на микроскопе рамановского спектрометра EnSpectr R532 (Россия). Условия съемки: длина волны лазерного излучения 532 нм, выходная мощность луча 4 мВт, голографическая дисперсионная решетка 1800 штр./мм, спектральное разрешение 6 см^{-1} , диаметр фокального пятна 10 мкм при увеличении 40х, калибровка по линии кристаллического кремния 520 см^{-1} . Спектр получен в интервале от 100 до 4000 см^{-1} на неориентированном образце в режиме накопления сигнала в течение 1 секунды при усреднении по 200 экспозициям.

Основные результаты и обсуждение

Рруффит был установлен в образцах Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (рег. № 1300/1538), собранных А.А. Годовиковым в 1953 г. в зоне окисления арсенидных руд на Южном участке месторождения Хову-Аксы.

Изученный рруффит из месторождения Хову-Аксы входит в состав сложнотональных агрегатов Са-Сu-Со-Ni-Mg-арсенатов, где образует кристаллы, инкрустирующие стенки небольших полостей (рис. 1, 2), а также входит в состав сложнотональных арсенидных корок. Основную массу корки мощностью 1.5 см образуют тонкорасщепленные агрегаты бесцветного тиролита в сростании с мельчайшими (менее 2–3 мкм) игольчатыми кристаллами конихальцита насыщенного оливково-зеленого цвета, в результате весь агрегат приобретает светлый оливково-зеленый оттенок (рис. 2а). На эти тонкорасщепленные агрегаты нарастают щетки и отдельные слаборасщепленные кристаллы размером до 40–50 мкм бесцветного Ni-Mg-Cu-содержащего эритрина (серый на фотографиях в отраженных электронах (рис. 2б, 3), а также прозрачные бледно-голубые короткопризматические кристаллы практически беспримесного рруффита (белый на фотографиях в отраженных электронах).

Рруффит из type locality – рудника Мария Каталина (Тьерра-Амарилья, Чили) – не содержит Ni, Co, Mg в пределах обнаружения электронно-зондовыми методами, в его составе отмечаются только незначительные содержания серы (0.05–0.15 мас.% SO_3) (Yang et. al, 2011). Изученный рруффит из месторождения Хову-Аксы, образующий

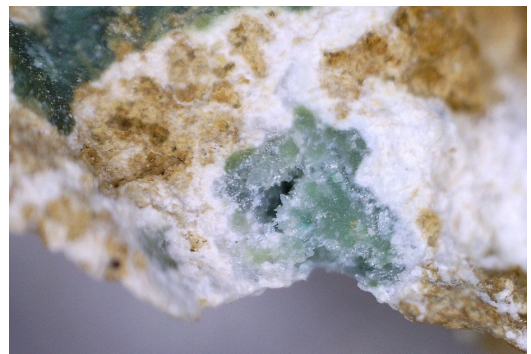


Рис. 1. Прозрачные призматические светло-голубые кристаллы рруффита, инкрустирующие стенки полости среди тонкорасщепленных зональных зеленых агрегатов, состоящих из рруффита, конихальцита и талмессита, которые нарастают на расщепленные агрегаты белого талмессита, обрастающие и секущие землистые агрегаты, состоящие из минералов ряда аннабергит–бабанекит, оксидов и гидроксидов кобальта и железа. Ширина поля зрения 2 см.

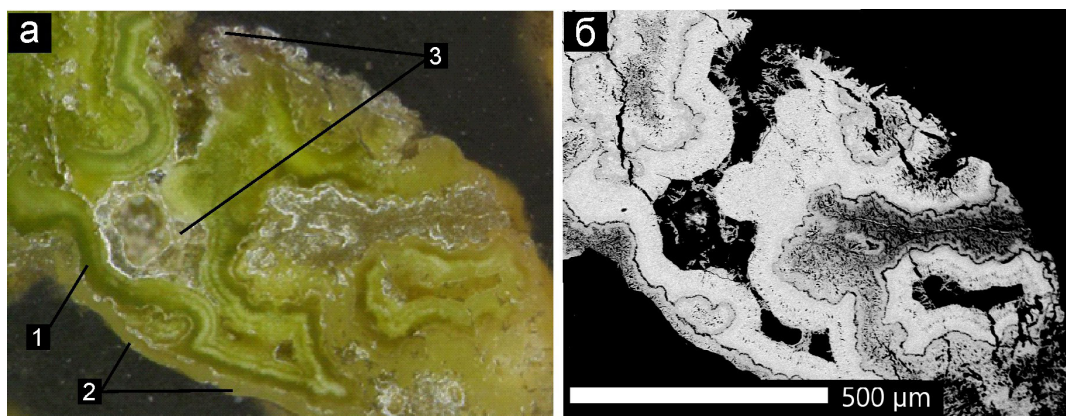


Рис. 2. Зональные тонкорасщепленные агрегаты конихальцита (насыщенный оливково-зеленый, 1), талмессита (светлый оливково-зеленый, 2), рруффита (зеленовато-голубой, 3); а – фотография в отраженном свете, б – фотография в отраженных электронах.

нерасщепленные короткопризматические кристаллы, нарастающие на стенки трещин, и являющийся наиболее поздним из арсенатов данной ассоциации, содержит менее 2 мас.% CoO и 1 мас.% NiO (табл. 2., анализы 2–8). Рруффит, образующий тонкорасщепленные зональные агрегаты в ассоциации с талмесситом, конихальцитом, содержит до 3.6 мас.% CoO и до 2 мас.% NiO, т.е. образует серию твердых растворов с розелитом и с возможным его никелевым аналогом (табл. 2, анализ 9) (рис. 5).

Более низкие суммы микронзондовых анализов рруффита из месторождения Хову-Аксы по сравнению с данными (Yang et al, 2011), вероятно, не связаны с большим содержанием в минерале воды по сравнению с рруффитом из рудника Мария Катилина. Нередко водные арсенаты обнаруживают нестабильность под пучком электронов, что приводит как к заниженным (Mutter et al., 1984), так и к завышенным суммам микронзондового анализа (Карпенко и др., 2022). Более ясную картину можно было бы получить в случае прямого определения воды из навески, однако малое количество материала и его неоднородность сделать это не позволяют. Н. Yang с соавторами (2011) также не выполняли прямое определение содержания воды, а рассчитывали ее по недостатку суммы микронзондового анализа.

Талмессит в ассоциации с рруффитом содержит небольшое количество примеси меди (табл. 3, ан. 1, 2). Возможные небольшие содержания меди в единичных анализах могут объясняться захватом тонких включений медных арсенатов (конихальцита или рруффита). Характерной чертой тувинского талмессита этой ассоциации является наличие примеси Ni и Co, соотношение которых близко к соотношению таковых в рруффите. Содержание

их в талмессите (мас.%): NiO 1–3.5; CoO 0.7–3.2, т.е. полученные составы отвечают промежуточным членам серии талмессит–никельталмессит–β-розелит, характерной для данного месторождения и зоны окисления рудных жил пятиметальной формации (Пеков и др., 2001). Конихальцит, образующий игольчатые включения в талмессите и тонкие каймы обрастания вокруг агрегатов других арсенатов, содержит небольшую примесь серы (до 0.5 мас.% As₂O₃), а также никеля и кобальта (табл. 3, ан. 3–5). Средний состав изученного в образце конихальцита $Cu_{0.81}Ca_{1.02}[AsO_4]_{1.01}(SO_4)_{0.01}(OH)_{1.06}$.

Водные Ni-Co-Cu-арсенаты группы аннабергита данной ассоциации преимущественно более ранние, чем Ca-Mg-Cu-арсенаты, которые их обрастают и образуют секущие прожилки (рис. 1, 3а, 4). Они образуют агрегаты зональных короткопризматических кристаллов размером до 90 мкм. Основания кристаллов сложены Mg-Ni-содержащим эритрином (табл. 3, ан. 8) состава $(Co_{1.19}Ni_{0.87}Mg_{0.22}Cu_{0.65})(AsO_4)_{2.07} \cdot 8H_2O$, центральная часть кристаллов – Co-содержащим бабанекитом со средним составом $(Cu_{1.52}Co_{1.07}Ni_{0.38})(AsO_4)_{2.01} \cdot 8H_2O$. Состав аннабергита в ассоциации с рруффитом и талмесситом отвечает формуле $(Ni_{1.65}Co_{0.61}Mg_{0.52}Fe_{0.21}Cu_{0.04})(AsO_4)_{1.99} \cdot 8H_2O$.

Рентгенографическое изучение

Дифрактограмма изученного образца арсенатов, содержащего в том числе рруффит, удовлетворительно описывается при следующем соотношении минералов: талмессит 51 %, аннабергит 25 %, рруффит 24 %. Результаты расчета рентгеновской дифрактограммы представлены в табл. 4.

В работе (Пеков и др., 2001) на основе наборов координат атомов для талмессита и розелита – представителей разных структурных типов – были

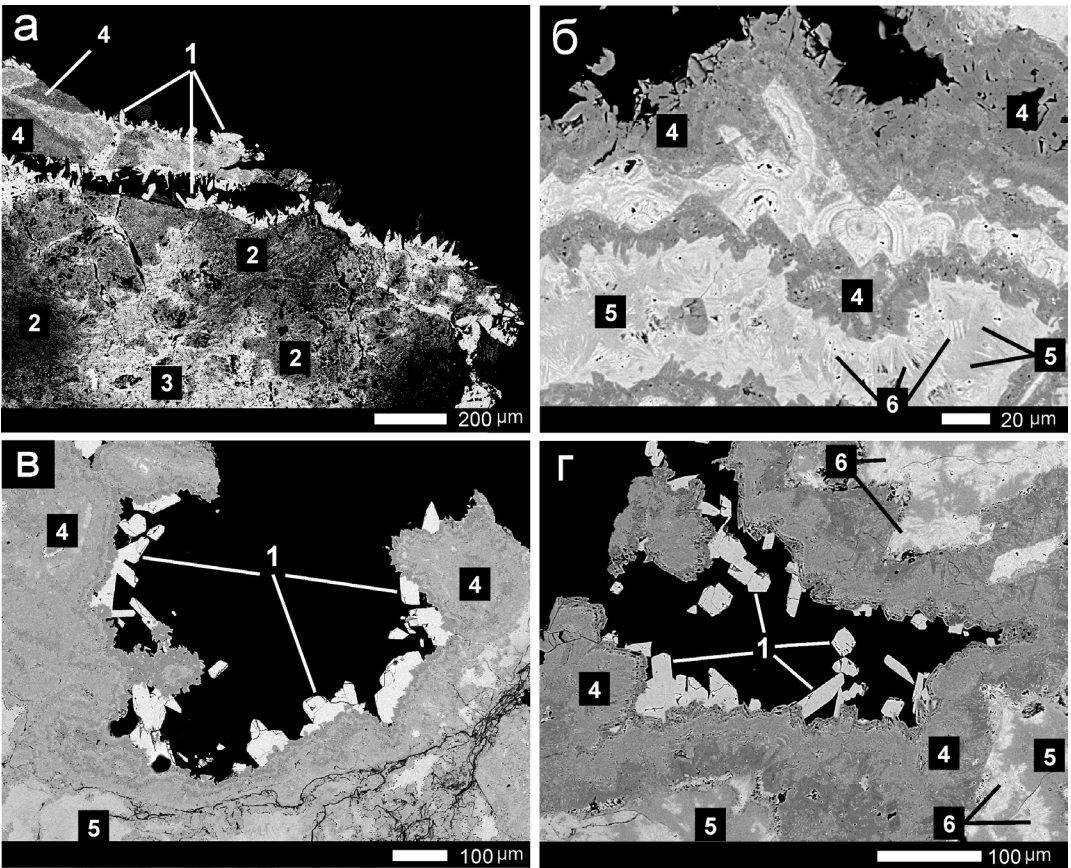


Рис. 3. Зональные агрегаты Ni-Co-Mg-Ca-арсенатов: а – агрегат призматических кристаллов рруффита (белое, 1), выросший на стенку трещины, рассекающей агрегат аннабергита (темно-серое, 2), конихальцита (светло-серое, 3), талмессита (серое, 4); б – зональный агрегат, состоящий из тонкорасщепленных агрегатов Ni-Co-содержащего рруффита (светло-серое, 5) в сростании с многочисленными тонкими кристаллами S-содержащего конихальцита (белое, 6), обросший агрегатом слаборасщепленных пластинчатых кристаллов Ni-содержащего талмессита (темно-серое, 4); в, г – короткопризматические нерасщепленные кристаллы малопримесного рруффита (белое, 1), выросшие на агрегаты талмессита (темно-серое, 4), обрастающие агрегат, состоящий из тонкорасщепленного Ni-Co-содержащего рруффита (светло-серое, 5) в сростании с тонкорасщепленными агрегатами конихальцита (белое, 6). Фотографии в отраженных электронах.

рассчитаны теоретические рентгенограммы. Для каждой группы были выделены наборы надежных диагностических отражений, которые отвечают следующим требованиям: достаточно высокая и устойчивая интенсивность, отсутствие поблизости отражений диморфного минерала. В работе показано, что данные наборы рефлексов можно с соответствующими поправками на сдвиги величин d/n , вызываемые катионным изоморфизмом, использовать для определения симметрии не только магнезиальных и кобальтовых, но и других арсенатов групп фэйрфилдита и розелита.

На полученной дифрактограмме наблюдаются отражения, соответствующие трем фазам: моноклинному арсенату кальция и меди рруффиту, триклинному арсенату кальция и магния талмес-

ситу и моноклинному водному арсенату никеля аннабергиту. Это может свидетельствовать об отсутствии изоморфной серии между рруффитом и талмесситом.

КР-спектроскопические исследования

Полученный нами спектр комбинационного рассеяния кристаллов рруффита полностью согласуется со спектром этого минерала, представленным в электронной базе данных RRUFF (RRUFF ID: R141211, рудник Мария Каталина, Тьерра-Амарилья, Чили) (рис. 6).

Спектральные свойства рруффита из месторождения Мария Каталина (Тьерра-Амарилья, Чили) были изучены в работе (Yang et. al, 2011). В этой же статье дано отнесение частот колебаний

Таблица 2. Химический состав (мас.%) рруффита: ан. 1 – из рудника Мария Каталина, Чили (Yang et. al, 2011); ан. 2–9 – из месторождения Хову-Аксы (наши данные)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	среднее
CaO	24.55	23.62	23.88	23.58	23.37	23.71	23.58	23.79	23.47	23.63
CuO	17.47	13.99	14.11	14.29	15.27	15.53	14.29	15.8	10.48	14.22
MgO	–	–	–	–	–	–	–	–	0.93	0.12
MnO	–	–	–	–	–	–	–	–	0.11	0.01
CoO	–	1.59	1.43	1.1	0.83	0.96	1.1	0.62	3.3	1.37
NiO	–	0.84	0.72	0.68	0.55	0.56	0.68	0.39	1.67	0.76
As ₂ O ₅	50.37	49.17	49.08	49.22	47.61	48.4	49.22	48.29	47.76	48.59
SO ₃	0.11	–	–	–	–	–	–	–	–	–
сумма	92.50	89.21	89.22	88.87	87.63	89.16	88.87	88.89	87.72	87.72
H ₂ O*	7.5									7.53
сумма	100.00									96.23
Формульные коэффициенты при расчете на сумму катионов = 5 арфу										
Ca	1.99	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.01	1.98	2.00
Cu	0.99	0.83	0.85	0.85	0.92	0.92	0.85	0.94	0.62	0.85
Mg	–	–	–	–	–	–	–	–	0.11	0.01
Mn	–	–	–	–	–	–	–	–	0.01	0.00
Co	–	0.10	0.09	0.07	0.05	0.06	0.07	0.04	0.21	0.09
Ni	–	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	0.11	0.05
As	2.01	2.02	2.01	2.04	1.99	1.99	2.04	1.99	1.97	2.00
S	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
H ₂ O	2.00									2.00

Примечание. Электронно-зондовый анализ; «–» содержание элемента ниже предела обнаружения; для рруффита из рудника Мария Каталина приведен средний состав из 9 анализов.

* Содержание H₂O в (Yang et. al, 2011) определено по недостатку суммы микронзондового анализа, в исследованных образцах – рассчитано на основе содержания 2 арфу в формуле.

в КР-спектре к соответствующим колебательным модам. Сравнение КР-спектров рруффита со спектрами других арсенатов приведено в работе (Klorogge, 2021). Полученные в настоящей работе спектры изученного рруффита приведены на рис. 6.

Отнесение полос поглощения и линий рассеяния, выполненное с учетом результатов упомянутой выше работы, а также справочного издания (Накамото, 1991) и (Frost, 2009), приведено в табл. 5. В высокочастотной области спектра (839 см⁻¹) на фоне незначительного уровня люминесценции зарегистрирована очень слабая линия рассеяния, соответствующая валентным колебаниям воды. Самая интенсивная линия рассеяния с частотой 839 см⁻¹ относится к полностью симметричному невырожденному валентному колебанию. Слабоинтенсивная линия с частотой 721 см⁻¹ и плечо с частотой около 804 см⁻¹ могут быть отне-

сены к расщепленному трижды вырожденному антисимметричному валентному колебанию, третья компонента которого, вероятнее всего, скрыта под интенсивной линией полностью симметричного колебания. Группа, состоящая из трех линий с частотами 428, 452 и 486 см⁻¹, соответствует трижды вырожденному расщепленному деформационному колебанию тетраэдров [AsO₄]³⁺. Дублет линий средней интенсивности с частотами 297 и 338 см⁻¹ соответствует дважды вырожденному расщепленному деформационному колебанию тетраэдров [AsO₄]³⁺. В области спектра ниже 250 см⁻¹ зарегистрированы три линии, соответствующие решеточным модам.

Анализ спектра позволяет сделать вывод, что позиционная симметрия тетраэдров [AsO₄]³⁺ в структуре рруффита ниже симметрии свободного тетраэдра (T_d), то есть тетраэдры находятся в деформированном состоянии, что и вызывает рас-

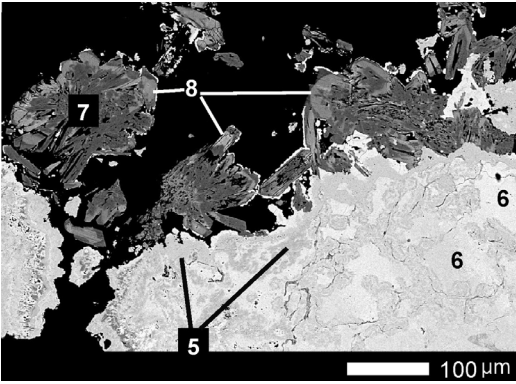


Рис. 4. Агрегат пластинчатых зональных кристаллов размером до 90 мкм, сложенных эритрином (темно-серое, 7), бабанекитом (серое, 8) и промежуточными членами этой изоморфной серии, окруженный тонкой (5–10 мкм) каймой конихальцита (белое) в сростании с зональным агрегатом, сложенным тонкорасщепленным талмесситом с многочисленными вростками конихальцита (белое, 6) и Co-содержащим рруффитом (светло-серое, 5). Фотография в отраженных электронах.

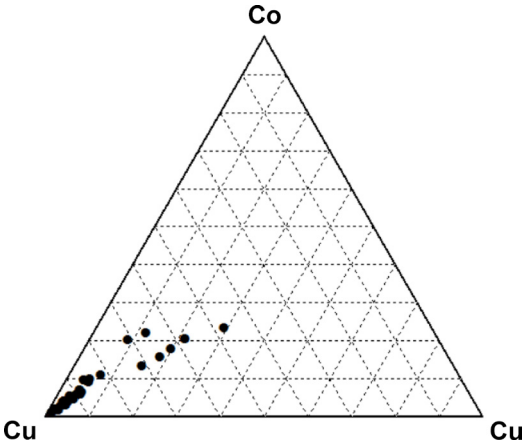


Рис. 5. Вариации состава рруффита месторождения Хову-Аксы.

щепление вырожденных колебаний на отдельные компоненты.

Заключение

На территории Российской Федерации впервые установлен моноклинный водный арсенат кальция и меди группы розелита – рруффит. В отличие от рруффита из места первого описания – рудника Мария Каталина (Тьерра-Амарилья, Чили), практически не содержащего примесей, рруффит из месторождения Хову-Аксы содержит до 3.6 мас.% CoO и 3.9 мас.% NiO, т.е. образует серию твердых растворов с розелитом и с

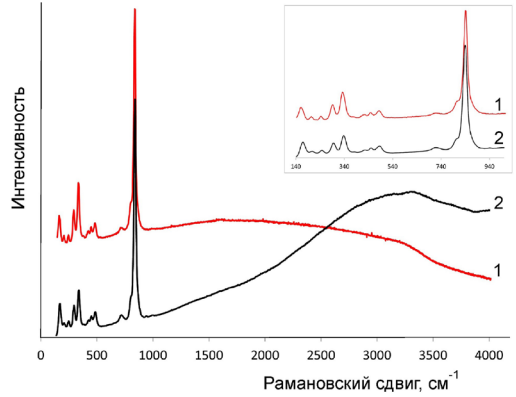


Рис. 6. Спектры КР рруффита: 1 – изученный образец; 2 – образец из рудника Мария Каталина, Тьерра-Амарилья, Чили (RRUFF ID: R141211).

возможным его никелевым аналогом.

Образование рруффита связано с зоной окисления руд, содержащих как Ni-Co-арсенидную, так и сульфосольную, блекловорудную минерализацию. В отличие от широко распространенных на месторождении других медных и кальциево-медных арсенатов (тиролита, тангданита, конихальцита, бабанекита), в рруффите наиболее высокие содержания кальция и мышьяка (22–24 мас.% CaO и около 50 мас.% As₂O₅). Образование его представляется закономерным именно в ассоциации с наиболее поздними кальциевыми и кальциево-магниевыми арсенатами (талмесситом, фармаколитом) при увеличении активности кальция в минералообразующих растворах. Как было показано в работе (Пеков и др., 2001) на образцах из Бу-Аззера и Дашкесана, Ca-Co-Mg-арсенаты (β-розелит, талмессит, розелит и вендвилсонит) кристаллизовались последними, завершая формирование ансамбля гипергенных минералов. Они нарастают не только на другие арсенаты кобальта (эритрин), но и на оксиды Co³⁺ и Fe³⁺ (гетерогенит, гематит). Такая последовательность закономерна при эволюции гипергенных минеральных ассоциаций, когда простые по составу минералы сменяются более сложными по мере вовлечения в процесс все новых компонентов.

Благодарности

Авторы признательны В.Ю. Карпенко и Л.П. Огородовой за конструктивную критику, помощь и обсуждение текста статьи.

Порошковый дифрактометр STOE-STADI MP, сканирующий электронный микроскоп JSM-6480LV, рамановский микроскоп EnSpectr R532 установлены на геологическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

Таблица 3. Химический состав (мас.%) талмессита (анализы 1–2), конихальцита (3–5), аннабергита (6–7), эритрина (8), бабанекита (9–10) в ассоциации с рруффитом из зоны окисления месторождения Хову-Аксы

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO	26.36	25.45	20.70	21.58	17.79	–	–	–	–	–
CuO	–	0.99	18.74	16.63	29.17	0.17	0.81	8.09	18.65	19.87
MgO	7.98	7.11	–	–	–	3.03	4.31	1.38	–	–
CoO	1.03	1.82	1.68	3.42	1.25	7.49	7.62	13.90	13.05	12.48
NiO	1.90	2.09	1.84	3.90	0.92	20.57	19.07	10.16	4.41	4.53
MnO	–	0.21	–	–	–	0.09	0.21	–	–	–
FeO	–	–	–	–	–	2.43	1.67	–	–	–
As ₂ O ₅	51.09	51.43	43.10	43.87	37.02	37.15	37.83	37.25	37.27	37.09
SO ₃	–	0.54	0.30	–	0.43	–	–	–	–	–
сумма	88.36	89.64	86.36	89.40	86.58	70.93	71.52	70.78	73.38	73.97
Формульные коэффициенты в расчете на сумму катионов: талмессит, эритрин, бабанекит = 5 арфу; конихальцит = 3 арфу										
Ca	2.03	1.96	1.07	1.08	0.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.05	0.69	0.58	1.06	0.01	0.06	0.65	1.48	1.56
Mg	0.88	0.78	0.00	0.00	0.00	0.47	0.66	0.22	0.00	0.00
Co	0.06	0.10	0.07	0.13	0.05	0.61	0.61	1.19	1.10	1.04
Ni	0.11	0.12	0.07	0.15	0.04	1.69	1.53	0.87	0.37	0.38
, Mn	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.14	0.00	0.00	0.00
As	1.92	1.93	1.09	1.07	0.93	1.99	1.98	2.07	2.05	2.02
S	0.00	0.04	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Примечание. Электронно-зондовый анализ, «–» содержание элемента ниже предела обнаружения.

Таблица 4. Рентгеновские порошковые данные рруффита, талмессита и аннабергита

Исследованный образец		Рруффит (Yang et. al, 2011)			Талмессит (Joswig et. al, 2004)			Аннабергит (Wildner et. al, 1996)		
<i>d/n</i> , Å	<i>I/I</i> ₀	<i>d/n</i> , Å	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d/n</i> , Å	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d/n</i> , Å	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>
7.89	8							7.91	30	110
6.68	100							6.65	100	020
6.40	23	6.40	27	020	6.41	21	010			
5.16					5.16	5	100			
					5.09	20	001			
5.06	37	5.08	42	110	5.05	41	1T0			
4.910	9							4.916	8	200
4.628	11				4.624	19	10T			

Таблица 4. Продолжение

4.598	9				4.597	7	01T	4.564	3	001
4.364	2							4.366	18	11T
4.179	4	4.177	59	120						
4.043	5							4.044	4	130
3.955	7				3.956	12	T11	3.954	2	220
3.882	3							3.883	12	22T
3.800	10	3.800	41	T21						
3.639								3.639	5	111
					3.575	33	11T			
3.568	34				3.568	39	011			
3.436					3.435	4	110			
3.374	36	3.377	92	130						
3.343	85				3.347	41	T20			
3.304					3.304	11	11T			
								3.200	35	T31
3.202	65				3.207	52	020	3.182	9	310
3.161	15	3.190	56	040						
					3.091	32	02T			
3.076	57				3.076	100	101			
								2.986	19	31T
2.984	12	2.983	89	121				2.982	25	201
2.932	34	2.827	100	T02	2.834	4	2T			
2.817	57				2.816	46	1T1			
					2.778	36	T21			
2.771	66				2.772	76	20T	2.755	5	240
2.740	35	2.750	28	T12	2.741	65	T02	2.721	26	221
2.696	11							2.689	19	041
2.637	5	2.643	28	T21				2.636	14	330
2.624	6									
2.605	10				2.604	21	0T2			
2.577	13				2.578	15	200			
2.536	7							2.526	7	24T
2.513	11				2.513	13	12T			
2.444	14				2.444	16	T21	2.444	16	40T
2.351	11				2.354	3	120			
2.327	12	2.334	19	T32	2.329	14	21T	2.327	5	T12
2.312	12							2.311	2	20T
2.304	7				2.306	4	T30	2.307	14	T51
2.250	8	2.248	22	T51						
2.183								2.183	5	22T
2.177								2.177	3	151
2.164	11				2.164	24	12T			
2.150		2.150	6	211						

Таблица 4. Продолжение

2.130					2.130	4	210			
2.111	3	2.214	49	T42	2.118	4	221			
2.090	2	2.091	14	240						
2.072	9				2.074	17	230	2.066	10	350
2.041	4	2.040	7	122	2.040	12	122			
2.024	6				2.025	11	T31			
2.011	4				2.011	15	T22			
1.995								1.995	2	061
1.988										
1.970								1.969	3	44T
1.945								1.945	4	510
1.936								1.936	5	332
1.912										
1.895	11	1.898	22	242				1.903	10	132
					1.891	19	121			
1.888	12				1.888	5	32T			
1.869	5									
1.865	11				1.866	13	22T			
1.826	11	1.830	15	T23	1.828	9	320	1.827	3	53T
1.797	14	1.793	17	161	1.803	11	132			
					1.787	4	222			
1.782	8				1.785	13	022			
1.758								1.758	3	T71
1.735		1.732	25	023						
					1.719	18	300			
1.719	9				1.718	10	220			
					1.700	8	123			
1.696	11	1.701	15	330	1.697	22	003			
1.671	8				1.687	8	023	1.674	5	352
1.664								1.664	7	080
1.652	4	1.659	15	033	1.652	4	222	1.652	9	152
1.603	6				1.604		040	1.601	3	55T
1.598	10	1.595	37	342						
1.591					1.591	6	321			

Таблица 5. Основные полосы поглощения (см⁻¹) в КР-спектрах изученного рруффита из месторождения Хову-Аксы, Тува, и из рудника Мария Каталина, Тьерра-Амарилья, Чили (Yang et. al, 2011)

Изученный образец	(Yang et. al, 2011)	Интерпретация
170	169	Трансляционные колебания катионов и анионов (решеточные моды)
211	208	
246	251	

297	293	Дважды вырожденное расщепленное деформационное колебание тетраэдров $[\text{AsO}_4]^{3+}$ (тип E - $\delta\delta$)
338	336	
428	428	Трижды вырожденное расщепленное деформационное колебание тетраэдров $[\text{AsO}_4]^{3+}$ (тип F2 - $\delta\delta$)
452	453	
486	484	
721	721	Трижды вырожденное расщепленное валентное колебание тетраэдров $[\text{AsO}_4]^{3+}$ (тип F2 - vd)
804	804	
839	840	Полносимметричное невырожденные валентное колебание (связи AsO в тетраэдре $[\text{AsO}_4]^{3+}$; тип A1 - vs)
(очень сильная)		
3337	3340	Валентные колебания молекул воды
(очень слабая)		

Список литературы:

- Борисенко А.С., Лебедев В.И., Тюлькин В.Т. Условия образования кобальтовых месторождений. Новосибирск: Наука, 1984. 172 с.
- Боришанская С.С., Виноградова Р.А., Крутов Г.А. Минералы никеля и кобальта (систематика, описание и диагностика). Москва: МГУ, 1981. 224 с.
- Годовиков А.А. Об особенностях последовательности выделения арсенидов кобальта, никеля и железа в гидротермальных рудных жилах // Геология и геофизика. 1960. № 6. С. 32–48.
- Карпенко В.Ю., Паутов Л.А., Агаханов А.А., Мираков М., Сийдра О.И. Тапаит из Чаувайского рудного поля – вторая находка в мире // Новые данные о минералах. 2022. Т. 56(3). С. 81–89.
- Кондратьев А.А., Рудашевский Н.С. О возрасте оруденения Ni-Co Ховуаксинского месторождения (Тувинская АССР) // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. С. 1418–1421.
- Лебедев В.И. Рудно-магматические системы эталонных арсенидно-кобальтовых месторождений. Новосибирск: Наука, 1998. 136 с.
- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
- Пеков И.В., Виноградова Р.А., Чуканов Н.В., Куликова И.М. О магнезиальных и кобальтовых арсенатах групп фэйрфильдита и розелита // Зап. ВМО. 2001. Вып. 4. С. 10–23.
- Рудашевский Н.С. О природе зональности минералов – арсенидов, арсенид-сульфидов и сульфидов железа, никеля и кобальта // Докл. АН СССР. 1976. Т. 238. С. 156–199.
- Рудашевский Н.С., Григорьев Д.П., Иоффе П.А. О природе неоднородности состава блеклых руд // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 6. С. 1542–1545.
- Шишкин Н.Н. Кобальт в рудах месторождений СССР. М.: Недра. 1973. 273 с.
- Яхонтова Л.К. Магний-кальциевые и кальциевые арсенаты из зоны окисления арсенидного месторождения // Тр. Мин. музея АН СССР. 1968. Вып. 18. С. 154–167.
- Яхонтова Л.К. Поведение кобальта в зоне окисления Дашкесанского железорудного месторождения // Тр. Мин. музея АН СССР. 1961. Вып. 11. С. 123–138.
- Яхонтова Л.К., Грудев А.П. Зона гипергенеза рудных месторождений. М.: МГУ, 1978а. 229 с.
- Яхонтова Л.К., Грудев А.П. Механизм начального этапа формирования зоны гипергенеза рудных месторождений // Минерал, сб. 1978б. № 32. Вып. 1. С. 38–44.
- Яхонтова Л.К., Грудев А.П., Нестерович Л.Г. О механизме природного окисления халькопирита // Вестн. МГУ. Сер. геол. 1978. № 3. С. 66–71.
- Яхонтова Л.К., Зверева (Постникова) В.П. Основы минералогии гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 2000. 331 с.
- Яхонтова Л.К., Нестерович Л.Г., Постникова В.П. Электрохимическое исследование окисления станнина // Вестн. МГУ. Сер. геол. 1981. № 5. С. 49–52.
- Cóccera H., Menor-Salván C., Muñoz-Alvarado R. Mineralogía de la concesión San Rafael, Villahermosa del Río, Castellón, España // Acopios. 2010. V. 1. P. 1–51.
- Dumańska-Słowik M., Pieczka A., Natkaniec-Nowak L., Kunecki P., Gawel A., Heflik W., Smoliński W., Kozub-Budzyń G. Mg-enriched erythrite from Bou Azzer, Anti-Atlas Mountains, Morocco: geochemical and spectroscopic characteristics // Mineralogy and Petrology. 2018. V. 112 (3). P. 381–392.
- Frost R.L. Ray Raman and infrared spectroscopy of arsenates of the roselite and fairfieldite mineral subgroups. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular

Spectroscopy. 2009. V. 71(5). P. 1788–1794.

Joswig W., Paulus E.F., Liebscher B. Crystal structure of dicalcium (cobalt,magnesium) diarsenate dihydrate, $\text{Ca}_2(\text{Co}_{0.532}\text{Mg}_{0.468})[\text{AsO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hydrogen bonding in talmessite Locality: Bou-Azzer, Morocco // Zeitschrift fur Kristallographie. 2004. V. 219. P. 341–342.

Kampf A.R., Mills S.J., Nash B.P., Dini M., & Donoso A.A.M. Alumolukrahnite, $\text{CaCu}^{2+}\text{Al}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$. The aluminum analogue of lukrahnite from the Jote mine, Copiapó Province, Chile // Mineral. Mag. 2022. V. 87. P. 1–16.

Kloprogge J.T. Systematic Raman Spectroscopic Study of the Isomorphy Between the Arsenate Minerals Roselite, Wendwilsonite, Zincroselite, Brandtite, and Rruffite // Applied Spectroscopy. 2021. V. 75(7). P. 846–856.

Mutter G., Eysel W., Greis O., Schmetzer K. Crystal chemistry of natural and ion-exchanged pharmacosiderites // N. Jb. Miner. Monatsh. 1984. P. 183–192.

Wildner M., Giester G., Lengauer C.L., McCammon C.A. Structure and crystal chemistry of vivianite-type compounds: Crystalstructures of erythrite and annabergite with a Mossbauer study of erythrite // European Journal of Mineralogy. 1996. V. 8. P. 187–192.

Yang H., Jenkins R.A., Downs R.T., Evans S.H., Tait K.T. Rruffite, $\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new member of the roselite group, from Tierra Amarilla, Chile // Canadian Mineralogist. 2011. V. 49. P. 877–884.

База данных спектров комбинационного рассеяния, рентгеновской дифракции и данных о химическом составе минералов. URL: <http://rruff.info/>