

УДК 543.572/.573:549.755.31

DOI: 10.21209/2074-9155-2018-12-2-81-85

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕДКИХ АРСЕНАТОВ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ ШЕРЛОВОГОРСКОГО ОЛОВОПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

### THERMAL ANALYSIS OF RARE ARSENATES OF OXIDATION ZONE OF THE SHERLOVOGORSKY TIN-POLYMETALLIC DEPOSIT

*Представлены результаты исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) двух редких арсенатов (клиноклаз и адамит) из отвалов оловорудного карьера Шерловогорского месторождения*

*The article presents the results of the study by the method of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) of two rare arsenates (klinoklaz and adamite) from the dumps of the tin-ore quarry of the Sherlovogorsky deposit*

*Ключевые слова: Шерловая гора; оловополиметаллическое месторождение; клиноклаз; адамит; гипергенные минералы*

*Key words: Sherlovaya Mountain; tin-polymetallic deposit; klinoklaz; adamite; hypergenic minerals*



Р. А. Филенко



Г. А. Юргенсон

**Введение.** Шерловогорское оловополиметаллическое месторождение находится на юго-востоке Забайкальского края, в 24 км к северо-западу от г. Борзя. Месторождение приурочено к трубке взрыва, расположенной в западной части тела кварцевых порфиров, являющихся субвулканической фацией Шерловогорского гранитного массива кукульбейского комплекса юрского возраста [4]. Образование месторождения происходило в четыре стадии: грейзеновую,

кварц-касситерит-турмалиновую, сульфидно-касситерит-хлоритовую и карбонат-галенит-сфалеритовую [3].

Разнообразный состав гипогенных минералов с высоким содержанием в них сульфидов и сульфоарсенидов обусловил в зоне гипергенеза образование широкого набора видообразующих компонентов гипергенных минералов. Так, в зоне окисления оловорудного карьера за счет преобразования минералов первичных руд (арсенопирит, галенит, пирит, халькопирит, сфалерит, пирротин и др.) сформировалась ассоциация катионов халькофильных и сидерофильных элементов, с которыми арсенатный анион  $(AsO_4)^{-3}$  образует гипергенные соединения [2].

Изучение минералогии зоны окисления требует применения целого ряда методов и приемов минералогических исследований, на что указывает С. С. Смирнов в монографии «Зона окисления сульфидных месторождений» [4]. Ученый отдавал предпочтение иммерсионному и рентгено-

структурному методам исследований вещества.

На современном этапе исследований широко применяются также электронно-зондовый метод, монокристалльная и порошковая рентгенография, инфракрасная и мёссбауэровская спектроскопия.

Не менее информативным инструментом изучения окисленных руд является термический анализ. Как показали результаты исследований [1], большинство минералов, входящих в состав природных минеральных ассоциаций зон окисления, являются термоактивными и могут быть определены в природных смесях по кривым ДТА без выделения их в чистом виде.

Термический анализ, используемый при диагностировании, может быть применен и как метод, способствующий определению формы вхождения воды и её количества, рудных компонентов (Fe, Zn, Pb, Cu) в минерал, а также как метод выявления реликтов сульфидов в гипергенных образованиях. В некоторых случаях диагностирование по термограммам затруднено в связи с тем, что присутствующие в смеси минералы оказывают взаимное влияние, понижая или повышая температуру того или иного фазового превращения, или имеют сходные термические характеристики [Там же].

*Методы исследования.* Синхронный термический анализ проводился на приборе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия) в ИПРЭК СО РАН (г. Чита). В конструкции прибора реализована схема одновременной записи сигнала термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с одного образца. Применялись платиновые тигли. Масса навесок исследуемого вещества составляла 5...10 мг. Пробы предварительно истирались в яшмовой ступке. Скорость нагрева во всех измерениях равнялась 10° С/мин. В печи создавалась динамическая газовая атмосфера для отвода продуктов термического разло-

жения минералов. В качестве продувочного газа использовался аргон с общим расходом 40 мл/мин. При записи и дальнейшем анализе ТГ- и ДСК-кривых использовался файл коррекции, предварительно снятый с той же температурной программой, чтобы учесть эффект выталкивающей силы газовой атмосферы на начальном этапе нагрева. Результаты измерения обработаны в программе анализа NETZSCH Proteus v.5.2.1.

Термическим анализом исследовались только монофракции минералов. Их чистота проверялась методом рентгеновской порошковой дифрактометрии в центре коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН (г. Иркутск). В данной статье показаны термические свойства двух редких арсенатов: клиноклаза ( $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$ ) и адамита ( $\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ ). Минералы найдены в отвалах вскрышных пород рядом с оловорудным карьером месторождения Сопка Большая во время экспедиционных исследований 2013–2015 гг. В приведенном списке арсенатов [2] в последней обобщающей сводке по Шерловой Горе подчеркивается, что достоверность диагностики обоих минералов вызывает сомнение.

*Результаты исследования и их обсуждение.* Термический анализ показал хорошую термическую активность исследуемых минералов, причем масса навесок составляла всего 5 мг. На термограмме клиноклаза хорошо видна ступень дегидратации и синхронный с ней эндотермический пик с максимумом при 440 °С (рис. 1). Далее при температуре около 514 °С следует небольшой эндотермический пик и синхронный с ним перегиб на ДТГ-кривой, свидетельствующий об увеличении скорости дегидратации. Это указывает на некоторую этапность выхода гидроксильной воды из структуры минерала, обусловленную разной силой водородной связи. В сумме потеря веса при дегидратации составила около 7 %, что сопоставимо с идеальным теоретическим составом.

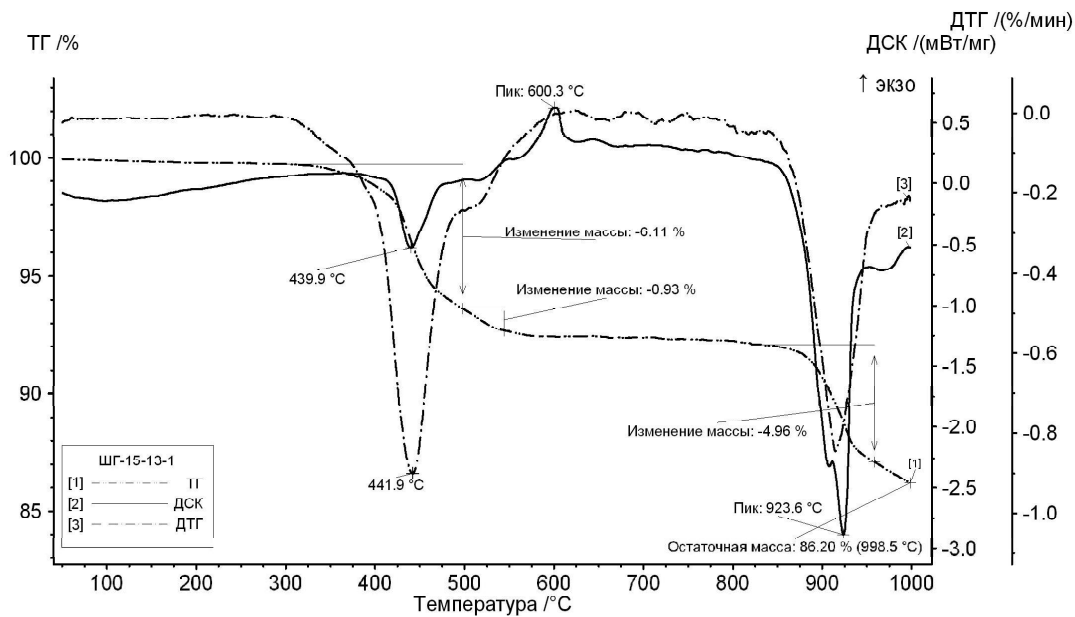


Рис. 1. Термограмма образца клиноклаза / Fig. 1. Thermogram of the klinoklaz sample

После полного удаления конституционной воды происходит разрушение структуры минерала, что при дальнейшем нагревании обуславливает четкий экзотермический пик при 600 °С, связанный с кристаллизацией безводного арсената меди. При температуре более 900 °С наблюдается еще одна ступень потери массы, связанная с разложением медного арсената. По перегибу на кривой ДСК видно, что это разложение также происходит поэтапно и продолжается при температуре выше 1000 °С. Кривая ДТГ показывает, что разложение арсената меди в конце измерения не завершилось, так как скорость потери массы не равна нулю. Остаточная масса (86,2 %) также далека от рассчитанного теоретического значения (62,7 %).

Термограммы монофракций адамита в целом сходны с опубликованными ранее [1].

До температуры 550 °С минерал термостабилен (рис. 2).

При температуре около 580 °С зафиксирована максимальная скорость выхода гидроксильной воды, общее количество которой в исследуемом образце согласно ТГ-кривой, равно стехиометрическому содержанию — 3,14 %. При дальнейшем повышении температуры и уменьшении скорости потери массы до нулевых значений (ДТГ сигнал) на кривой ДСК наблюдается небольшой экзотермический пик при 637 °С, свидетельствующий о перекристаллизации безводного арсената цинка. Нагрев пробы адамита до более высокой температуры не проводился, так как предварительные испытания показали, что происходит расплавление вещества и есть опасность загрязнения не только тигля, но и держателя образцов.

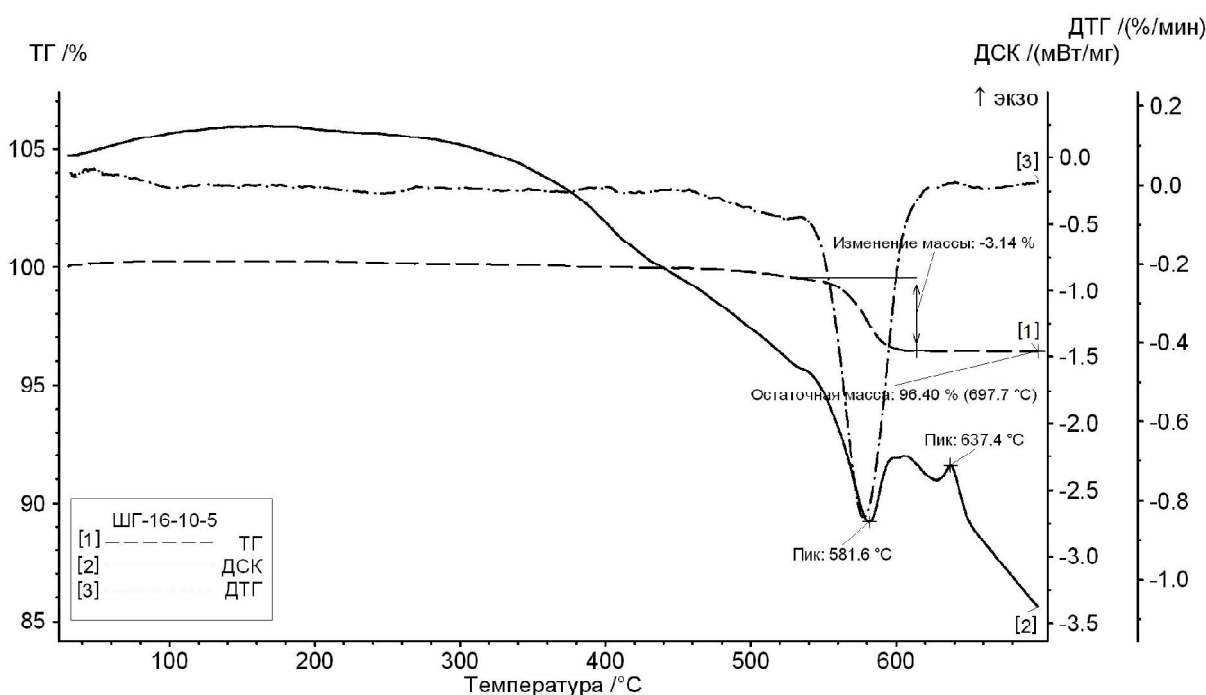


Рис. 2. Термограмма образца адамита / Fig. 2. Thermogram of adamite sample

**Заключение.** Таким образом, термический анализ минералов зоны окисления на современном оборудовании показал высокую эффективность использования в качестве инструмента получения как качественных, так и количественных данных, причем даже в малом количестве исследуемого вещества (5...10 мг). По сигналу ТГ выявлены близкие к теоретическому содержания конституционной воды в исследуемых ми-

нералах. Экзо- и эндотермические пики на ДСК-кривой являются хорошими реперами для диагностики этих гипергенных минералов. Впервые инструментально подтверждено нахождение редких арсенатов меди (клиноклаз) и цинка (адамит) в составе минеральных ассоциаций зоны окисления Шерловогорского оловополиметаллического месторождения.

## Список литературы

1. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.
2. Касаткин А. В., Клопотов К. И., Плашил Я. Гипергенные минералы Шерловой Горы // Минералогический Альманах. 2014. Т. 19, вып. 2. С. 94–137.
3. Онтосев Д. О. Стадийность минерализации и зональность месторождений Забайкалья. М.: Наука, 1974. 244 с.
4. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.: АН СССР, 1951. 334 с.
5. Юргенсон Г. А. Минеральное сырье Забайкалья. Часть I. Черные и цветные металлы. Чита: Поиск, 2006. 256 с.

## References

---

1. Ivanova V. P., Kasatov B. K., Krasavina T. N., Rozinova E. L. *Termicheskiy analiz mineralov i gornyh porod* (Thermal analysis of minerals and rocks). Leningrad: Nedra, 1974. 399 p.
2. Kasatkin A. V., Klopotov K. I., Plashil Ya. *Mineralogicheskij Almanah* (Mineralogical Almanac), 2014, vol. 19, no. 2, pp. 94–137.
3. Ontoev D. O. *Stadiynost mineralizatsii i zonalnost mestorozhdeniy Zabaykaliya* (The stadiality of mineralization and zoning of Transbaikal deposits). Moscow: Science, 1974. 244 p.
4. Smirnov S. S. *Zona okisleniya sulfidnyh mestorozhdeniy* (The oxidation zone of sulfide deposits). Moscow: USSR Academy of Sciences, 1951. 334 p.
5. Yurgenson G. A. *Mineralnoe syrie Zabaykaliya. Chast I. Chernye i tsvetnye metally* (Mineral raw materials of Transbaikalia. Part I. Ferrous and non-ferrous metals). Chita: Search, 2006. 256 p.

## Сведения об авторах

---

*Филенко Роман Андреевич*, младший научный сотрудник, лаборатория геохимии и рудогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия. Научные интересы: экологическая минералогия и геохимия зоны гипергенеза, современное минералообразование, применение термического анализа в минералогических исследованиях

*Юргенсон Георгий Александрович*, д-р геол.-минер. наук, главный научный сотрудник, лаборатория геохимии и рудогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, заслуженный деятель науки РФ, профессор кафедры химии, Забайкальский государственный университет г. Чита, Россия. Научные интересы: минералогия, геохимия рудогенеза, геммология

## Information about the authors

---

*Roman Filenko*, junior researcher, Geochemistry and Ore Genesis laboratory, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia. Scientific interests: ecological mineralogy and geochemistry of hypergenesis zone, modern mineral formation, application of thermal analysis in mineralogical studies

*Georgiy Yurgenson*, doctor of geological and mineralogical sciences, chief researcher, Geochemistry and Ore Genesis laboratory, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, honored scientist of the Russian Federation, professor, Chemistry department, Transbaikal State University, Chita, Russia. Scientific interests: mineralogy, geochemistry of ore genesis, gemology