



## Гипергенные минералы месторождения Малый Мукулан (Тырныаузское рудное поле, Северный Кавказ)

Касаткин А.В.<sup>1</sup>, Левицкий В.В.<sup>1</sup>, Нестола Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, г. Москва, anatoly.kasatkin@gmail.com

<sup>2</sup>Департамент наук о Земле, Университет Падуи, Италия

Интересная гипергенная сульфатно-арсенатная минерализация обнаружена нами на Sn-Bi-месторождении Малый Мукулан, Тырныаузское рудное поле, Кабардино-Балкария, Северный Кавказ. Установлены и методами электронно-зондового микроанализа и монокристалльной и порошковой рентгенографии изучены сульфаты – бианкит, гексагидрит, гипс, пиккерингит, роценит, медистый сидерит, халькантит и эпсомит, – и арсенаты – минералы ряда эритрин – кёттигит и фармакосидерит.

*Ключевые слова:* гипергенные минералы, сульфаты, арсенаты, кёттигит, месторождение Малый Мукулан, Тырныауз, Кабардино-Балкария.

### Введение

Sn-Bi-месторождение Малый Мукулан известно с конца 1930-х годов, когда оно активно разведывалось наряду с другими объектами Тырныаузского рудного поля. Именно к этому периоду относится главная масса образцов, поступивших в коллекцию Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН от Г.П. Барсанова (будущего директора Музея) и И.С. Столярова. Это были образцы первичных рудных и породообразующих минералов. К сожалению, больших запасов руды здесь не оказалось и разведка месторождения была прекращена.

Месторождение Малый Мукулан расположено в верховьях долины Малый Мукулан и сейчас находится практически под отвалами Мукуланского карьера Тырныаузского вольфрам-молибденового месторождения. Рудные тела приурочены к пироксен-гранатовым скарнам, залегающим в чашеобразной впадине в кровле гранитного массива. Скарны образовались на контакте известняков каменноугольного возраста и очень молодых (1.8–2 млн лет) гранитов Эльджуртинского массива (Государственная геологическая карта... 2004). Интересен также факт нахождения в районе месторождения субвулканических тел еще более молодых риолитов с порфировыми вкрапленниками хорошо образованных

гексагонально-дипирамидальных кристаллов кварца (параморфоз по высокотемпературной гексагональной модификации), монокристаллов и двойников санидина. Рудные тела месторождения преимущественно содержат массивные выделения и густую вкрапленность сульфидов, среди которых наиболее распространены пирротин и темный зернистый сфалерит, часто встречается арсенопирит. В рудах много магнетита, нередок самородный висмут.

### Вторичная минерализация

В мае 2018 года один из авторов (В.В.Л.) посетил старые разведочные штольни месторождения (рис. 1), где в кровле тупиковой подземной выработки, пройденной по сульфидному рудному телу, им была обнаружена богатая вторичная минерализация.

Жилообразное рудное тело представляет собой зону дробления в скарнах с гнездовой вкрапленностью и сетью прожилков сульфидов (пирротин, сфалерит, арсенопирит); кроме того, в рудном теле отмечены богатые скопления самородного висмута. В условиях подземных выработок, пройденных около 80 лет назад, первичные сульфиды начали ак-

тивно окисляться, в результате чего за несколько десятилетий на внутренних поверхностях и кровле штолен образовался богатый комплекс гипергенных минералов, главным образом сульфатов (рис. 2).



Рис. 1. Старые разведочные штольни месторождения Малый Мукулан. Май 2018 года. Фото В.В. Левецкого.



Рис. 2. Пересечение рудного тела подземной горной выработки. Руда – как в коренном залегании, так и отбитая – покрыта вторичными сульфатами белого цвета. Фото В.В. Левецкого.

Что касается арсенатов, то они были обнаружены на расстоянии всего двух метров от места находки сульфатной минерализации при разборке одного из крупных блоков окисленной руды, отколовшегося от потолка выработки и упавшего вниз.

### Методы исследования

Исследование найденных гипергенных минералов выполнено в лабораториях Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН (Москва) и Департамента наук о Земле Университета Падуи (Италия).

Микроморфология и химический состав минералов изучались методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа с применением как энерго-дисперсионного, так и волно-дисперсионного спектрометра.

Анализ с использованием энергодисперсионного спектрометра проводился на сканирующем электронном микроскопе CamScan-4D с системой анализа INCA при ускоряющем напряжении 20 кВ и поглощенном токе 5 нА на эталоне – метал-

лическом кобальте. Анализ на волно-дисперсионном спектрометре проводился на микроанализаторе Camebax SX-50 при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока электронного зонда 20 нА, времени накопления импульсов на пике 10 с, на фоне – 5 с; диаметр электронного зонда на поверхности образца – 2 мкм. Стандарты и аналитические рентгеновские линии: MgK $\alpha$  – периклаз; AlK $\alpha$  – санидин; SK $\alpha$  – SrSO $_4$ ; CaK $\alpha$  – воластонит; MnK $\alpha$  – MnTiO $_3$ ; FeK $\alpha$  – гематит; CoK $\alpha$  – металлический Co; NiK $\alpha$  – Ni $_2$ SiO $_4$ ; CuK $\alpha$  и AsL $\alpha$  – ламмерит; ZnK $\alpha$  – ганит.

Химический состав сульфатов дан в табл. 1, арсенатов – в табл. 2. Содержание воды во всех случаях расчетное, по стехиометрии.

Рентгенодифракционные данные получены на монокристалльном дифрактометре Agilent SuperNova с детектором Pilatus 200K Dectris, на MoK $\alpha$  - излучении при ускоряющем напряжении 50 кВ и силе тока 0.8 мА. Расстояние образец – детектор составляло 68 мм, время экспозиции 60 мин.

Таблица 1. Химический состав сульфатов из месторождения Малый Мукулан

| № ан.                   | 1     | 2     | 3     | 4      | 5      | 6      | 7      | 8     | 9     | 10     |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|
| Мас. %                  |       |       |       |        |        |        |        |       |       |        |
| MgO                     | 5.34  | 10.75 | 2.99  | -      | -      | -      | -      | -     | 3.70  | 15.92  |
| MnO                     | -     | 0.74  | -     | -      | -      | -      | -      | -     | -     | -      |
| FeO                     | -     | 4.40  | 2.49  | 25.68  | 30.26  | 32.98  | -      | 16.69 | 1.29  | -      |
| CuO                     | -     | -     | -     | -      | -      | -      | 32.02  | 10.10 | 12.47 | -      |
| ZnO                     | 20.15 | 4.09  | 4.09  | 7.09   | 2.12   | -      | -      | 4.34  | 11.22 | -      |
| Al $_2$ O $_3$          | -     | -     | 11.75 | -      | -      | -      | -      | -     | -     | -      |
| SO $_3$                 | 31.75 | 33.79 | 36.87 | 35.70  | 35.65  | 35.55  | 32.15  | 32.01 | 33.60 | 33.16  |
| H $_2$ O*               | 42.40 | 44.75 | 45.50 | 32.12  | 32.17  | 32.26  | 36.17  | 36.29 | 37.45 | 51.60  |
| Total                   | 99.64 | 98.52 | 99.60 | 100.59 | 100.20 | 100.79 | 100.34 | 99.43 | 99.73 | 100.68 |
| Формульные коэффициенты |       |       |       |        |        |        |        |       |       |        |
| Mg                      | 0.34  | 0.64  | 0.65  | -      | -      | -      | -      | -     | 0.44  | 0.97   |
| Mn                      | -     | 0.03  | -     | -      | -      | -      | -      | -     | -     | -      |
| Fe $^{2+}$              | -     | 0.15  | 0.30  | 0.80   | 0.94   | 1.03   | -      | 0.58  | 0.09  | -      |
| Cu                      | -     | -     | -     | -      | -      | -      | 1.00   | 0.32  | 0.75  | -      |
| Zn                      | 0.63  | 0.12  | -     | 0.20   | 0.06   | -      | -      | 0.13  | 0.66  | -      |
| Al                      | -     | -     | 2.01  | -      | -      | -      | -      | -     | -     | -      |
| $\Sigma M$              | 0.97  | 0.94  | 2.96  | 1.00   | 1.00   | 1.03   | 1.00   | 1.03  | 1.94  | 0.97   |
| S                       | 1.01  | 1.02  | 4.01  | 1.00   | 1.00   | 0.99   | 1.00   | 0.99  | 2.02  | 1.01   |
| O                       | 4     | 4     | 16    | 4      | 4      | 4      | 4      | 4     | 8     | 4      |
| H $_2$ O                | 6     | 6     | 22    | 4      | 4      | 4      | 5      | 5     | 10    | 7      |

Примечание. 1 – бианкит, 2 – гексагидрит, 3 – пиккерингит, 4–6 – роценит, 7 – халькантит, 8 – «медистый сидеротит», 9 – белогубит или «Cu-Mg-халькантит», 10 – эпсомит.

\* – рассчитано по стехиометрии; М – катионы металлов; прочерк означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения.

Формулы бианкита и гексагидрита рассчитаны на 10 атомов O; пиккерингита – на 38 атомов O; роценита – на 8 атомов O; халькантита и «медистого сидеротита» – на 9 атомов O, белогубита или «Cu-Mg-халькантита» – на 18 атомов O; эпсомита – на 11 атомов O (во всех случаях включая атомы кислорода молекул воды).

Таблица 2. Химический состав арсенатов из месторождения Малый Мукулан.

| № ан.                          | 1      | 2      | 3      | 4       |
|--------------------------------|--------|--------|--------|---------|
| Мас. %                         |        |        |        |         |
| Na <sub>2</sub> O              | -      | -      | -      | 0.55    |
| K <sub>2</sub> O               | -      | -      | -      | 4.93    |
| MnO                            | 2.97   | 3.41   | 3.44   | -       |
| CoO                            | 17.18  | 12.48  | 14.57  | -       |
| NiO                            | 2.05   | 2.46   | 2.65   | -       |
| CuO                            | 2.36   | 3.27   | 2.15   | -       |
| ZnO                            | 12.92  | 15.85  | 15.61  | -       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -      | -      | -      | 9.28    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -      | -      | -      | 24.24   |
| As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 38.23  | 37.58  | 38.10  | 41.58   |
| H <sub>2</sub> O               | 23.79* | 23.45* | 23.90* | 19.42** |
| Total                          | 99.50  | 98.50  | 100.42 | 100.00  |
| Формульные коэффициенты        |        |        |        |         |
| Na                             | -      | -      | -      | 0.15    |
| K                              | -      | -      | -      | 0.87    |
| ΣА                             | -      | -      | -      | 1.02    |
| Mn                             | 0.25   | 0.30   | 0.29   | -       |
| Co                             | 1.39   | 1.03   | 1.17   | -       |
| Ni                             | 0.17   | 0.20   | 0.21   | -       |
| Cu                             | 0.18   | 0.25   | 0.16   | -       |
| Zn                             | 0.96   | 1.20   | 1.16   | -       |
| Al                             | -      | -      | -      | 2.52    |
| Fe <sup>3+</sup>               | -      | -      | -      | 1.51    |
| ΣМ                             | 2.95   | 2.98   | 2.99   | 4.03    |
| As                             | 2.01   | 2.01   | 2.00   | 3.00    |
| O                              | 8      | 8      | 8      | 12      |
| ОН                             | -      | -      | -      | 4.11    |
| H <sub>2</sub> O               | 8      | 8      | 8      | 6.89    |

Примечание. 1 – эритрин, 2 – кётигит, 3 – середина ряда эритрин–кётигит, 4 – фармакосидерит.

\* – рассчитано по стехиометрии; \*\* – рассчитано по дефициту суммы анализа; прочерк означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения.

А – крупные катионы (Na, K); М – катионы металлов со средними силовыми характеристиками. Формулы эритрина и кётигита рассчитаны на 16 атомов О, фармакосидерита – на 3 атома As и 23 атома О.

### Описание минералов

Самыми распространенными гипергенными минералами месторождения являются, несомненно, **сульфаты**. Нами установлен целый ряд минералов, принадлежащих к этому химическому классу.

**Бианкит** ZnSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, представленный магнезиальной разновидностью, образует богатые скопления бесцветных (белых в агрегатах) игольчатых кристаллов длиной до 5 см, нарастающих на стенку горной выработки (рис. 3). Химический состав минерала дан в табл. 1, анализ № 1. Параметры моноклинной элементарной ячейки соответствуют минералу группы гексагидрита:  $a = 10.0599(17)$ ,  $b = 7.2337(14)$ ,  $c = 24.424(5)$  Å,  $\beta = 98.417(16)^\circ$ ,  $V =$

1758.2(6) Å<sup>3</sup> (монокристалльные рентгеновские данные).

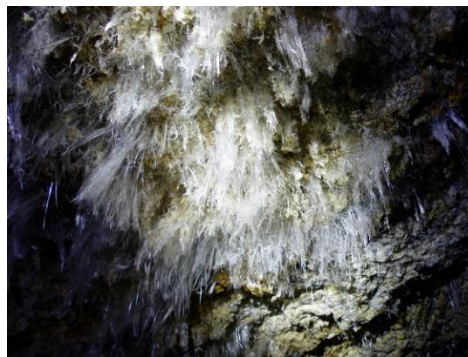


Рис. 3. Белый игольчатый бианкит на стенке горной выработки. Ширина поля зрения 20 см. Фото В.В. Левецкого.

**Гексагидрит** MgSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O слагает снежно-белые мелкозернистые корки на бесцветном до грязно-белого мелкозернистом гипсе (рис. 4). Химический состав минерала приведен в табл. 1, анализ № 2. Параметры моноклинной элементарной ячейки:  $a = 10.115(5)$ ,  $b = 7.224(5)$ ,  $c = 24.515(10)$  Å,  $\beta = 98.42(4)^\circ$ ,  $V = 1772(2)$  Å<sup>3</sup> (монокристалльные рентгеновские данные).



Рис. 4. Корка снежно-белого мелкозернистого гексагидрита на грязно-белом гипсе. 6 × 5 × 1 см. Фото А.Д. Касаткиной.

**Гипс** CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O является одним из самых распространенных гипергенных минералов месторождения. Он образует мелкокристаллические корки грязно-белого цвета, реже небольшие пластинчатые и призматические кристаллы до 0.5 см на отдельных участках стенок горных выработок. Гипс тесно ассоциирует с другими сульфатами и часто сростается с ними на микроуровне (рис. 4, 6, 7, 12).

Электронно-зондовым анализом в минерале установлены только Ca и S в атомном соотношении ~1:1. Порошковая диаграмма и рассчитанные по ней параметры моноклинной элементарной ячейки  $a = 6.245(1)$ ,  $b = 15.155(2)$ ,  $c = 5.662(1)$  Å,  $\beta = 113.80(1)^\circ$ ,  $V = 490.31(7)$  Å<sup>3</sup> отвечают гипсу.



**Пиккерингит**  $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$  обнаружен нами в ассоциации с минералами группы хальканти-та (см. ниже). Пиккерингит образует пучки бесцветных со стекляннм блеском призматических и игольчатых кристаллов размером до 0.5 см (рис. 10). В химическом составе минерала присутствует 32% галотрихитового минала (табл. 1, анализ № 3); образцы с преобладанием железа над магнием, которые соответствовали бы галотрихиту, нами не обнаружены.

Главные линии порошкограммы,  $d$ , Å, ( $I$ ) : 9.60(20), 5.01(25), 4.83(100), 4.58(20), 4.33(50), 3.78(20), 3.47(60) – соответствуют пиккерингиту.

**Роценит**  $Fe^{2+}SO_4 \cdot 4H_2O$  довольно широко распространен на месторождении. Нами встречены три морфологических разновидности этого минерала. Особенно обильны массивные порошковатые скопления грязно-белого цвета на поверхности окисленных сульфидных руд (рис. 5), которые представляют собой цинкистую разновидность роценита (табл. 1, анализ № 4). В качестве механической примеси в таком роцените присутствует кварц. Порошкограмма и рассчитанные по ней параметры моноклинной элементарной ячейки отвечают 4-водному сульфату группы роценита:  $a = 5.889(2)$ ,  $b = 13.544(2)$ ,  $c = 7.876(2)$  Å,  $\beta = 91.40(2)$ ,  $V = 627.95(15)$  Å<sup>3</sup>.

Роценит другого морфологического типа образует антолиты буровато-белого цвета длиной до 7 см, в которых тесно сростается с гипсом (рис. 6). В таком роцените цинка существенно меньше (табл. 1, анализ № 5). Рассчитанные по порошкограмме параметры моноклинной элементарной ячейки таковы:  $a = 5.919(1)$ ,  $b = 13.616(1)$ ,  $c = 7.929(1)$  Å,  $\beta = 91.21(1)^\circ$ ,  $V = 638.88(13)$  Å<sup>3</sup>. Поскольку  $Fe^{2+}$  является несколько более крупным катионом, чем Zn (их ионные радиусы в октаэдрической координации составляют соответственно 0.78 и 0.74 (Shannon, 1976), то закономерно увеличение объема ячейки для роценита этого типа по сравнению с более цинкистой разновидностью.

Наконец, еще одна разность представлена бесцветными мелкозернистыми корочками на породе в ассоциации с бесцветными и красно-коричневыми (окрашенными микровключениями гематита) блестящими пластинчатыми кристаллами гипса (рис. 7). По составу это конечный член ряда роценит – бойлеит; примеси цинка, как в предыдущих разновидностях роценита, здесь в определяемом электронно-зондовым методом количестве нет (табл. 1, анализ № 6). Изменения в химическом составе отражают рассчитанные по порошкограмме параметры и наибольший среди образцов роценита всех трех типов объем моноклинной элементарной ячейки:  $a = 5.9570(8)$ ,  $b = 13.606(2)$ ,  $c = 7.9235(9)$  Å,  $\beta = 90.14(1)^\circ$ ,  $V = 642.21(9)$  Å<sup>3</sup>.

Минералы группы **хальканти-та** широко распространены на месторождении. Они развиваются по стенкам горных выработок и образуют прожилки и кристаллические корочки разных оттенков

синего и голубого цвета в трещинах окисленных сульфидных руд (рис. 8). Отметим, что образец хальканти-та, добытый В.И. Степановым в 1977 году, – единственный представитель гипергенной сульфатной минерализации месторождения Малый Мукулан в коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН.



Рис. 5. Белый порошковатый роценит in situ. Ширина поля зрения 25 см. Фото В.В. Левецкого.



Рис. 6. Фрагмент антолита, сложенного роценитом и гипсом. 3 x 2 x 1 см. Фото А.Д. Касаткиной.

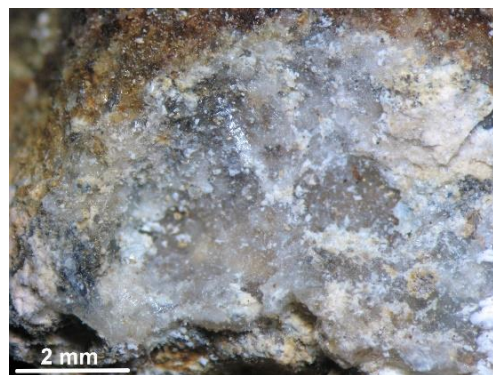


Рис. 7. Корочка бесцветного матового роценита с бесцветным сильно блестящим гипсом на породе. Фото А.В. Касаткина.

**Хальканти-т**, изученный нами, имеет ярко-синий цвет и стеклянный блеск; он слагает корочки и

параллельно-шестоватые агрегаты на лимонитизированной породе (рис. 9). Его химический состав (табл. 1, анализ № 7) практически точно отвечает идеальной формуле  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Рассчитанные по порошковой рентгенограмме параметры триклинной элементарной ячейки таковы:  $a = 6.1145(8)$ ,  $b = 10.698(1)$ ,  $c = 5.9294(7)$  Å,  $\alpha = 82.614(8)^\circ$ ,  $\beta = 107.23(1)^\circ$ ,  $\gamma = 102.49(1)^\circ$ ,  $V = 360.82(5)$  Å<sup>3</sup>.

По мере уменьшения насыщенности синей окраски минерала содержание в нем  $\text{Cu}^{2+}$  снижается, а других двухвалентных катионов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ) увеличивается. Голубые и зеленовато-голубые образцы относятся уже к другому минералу – медисто-цинкистому **сидеротилу**. Последний образует кристаллические корочки на окисленной руде и тесно ассоциирует с бесцветными призматическими до игольчатых собранными в пучки кристаллами пиккерингита (рис. 10). Его химический состав дан в табл. 1, анализ № 8. Рассчитанные по порошковой рентгенограмме параметры триклинной элементарной ячейки соответствуют минералу группы халькантита:  $a = 6.2446(8)$ ,  $b = 10.525(1)$ ,  $c = 6.0370(9)$  Å,  $\alpha = 77.41(1)^\circ$ ,  $\beta = 110.20(1)^\circ$ ,  $\gamma = 92.07(2)^\circ$ ,  $V = 363.10(6)$  Å<sup>3</sup>.

Как известно, в кристаллической структуре минералов группы халькантита присутствуют две независимые катионные позиции ( $M1$  и  $M2$ ), имеющие октаэдрическую координацию (Beevers and Lipson, 1934). Расшифровка структуры «медистого сидеротила» из Калифорнии, США, проведенная канадскими учеными (Peterson et al., 2003), показывает, что катион  $\text{Cu}^{2+}$  в этом минерале проявляет отчетливо выраженную склонность к ян-теллеровскому искажению своего координационного полиэдра октаэдра. Вся медь в этом случае концентрируется в позиции  $M1$  и преобладает в ней, а  $\text{Fe}^{2+}$  доминирует только в позиции  $M2$ . Хотя найденный нами на месторождении Малый Мукулан минерал структурно не изучался, логично предположить, что  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в его структуре также упорядочены. Следует отметить, что упорядочение  $\text{Cu}^{2+}$  и других двухвалентных катионов ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ) в структурах кислородных солей, где они содержатся в сопоставимых количествах, – обычное явление. Среди безводных сульфатов примерами такого рода являются дравергит  $\text{CuMg}(\text{SO}_4)_2$  (Pekov et al., 2017) и германнит  $\text{CuZn}(\text{SO}_4)_2$  (Siidra et al., 2018), а среди сульфатов группы халькантита – белогубит  $\text{CuZn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Kasatkin et al., 2018). Скорее всего, и формулу нашего «медистого сидеротила» было бы корректнее записать как  $\text{CuFe}^{2+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , т.е. речь с большой вероятностью идет не о сидеротиле *sensu stricto*, а о потенциально новом  $\text{Cu-Fe}^{2+}$ -упорядоченном члене группы халькантита.

Интересно, что в одном из образцов в ассоциации с «нормальным» халькантитом нами обнаружен минерал группы халькантита очень бледно-голубой окраски и довольно необычного, смешанного состава в катионной части (табл. 1, анализ № 9). Даже

с учетом того, что медь, как отмечалось выше, скорее всего, обособляется в позиции  $M1$ , без расшифровки кристаллической структуры данного минерала неясно, как распределяются остальные катионы, прежде всего  $\text{Zn}$  и  $\text{Mg}$ , т.е. относится ли этот образец к белогубиту  $\text{CuZn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Kasatkin et al., 2018) или же к пока неназванному  $\text{Cu-Mg}$ -упорядоченному члену группы халькантита.



Рис. 8. Минералы группы халькантита in situ. Ширина поля зрения 50 см. Фото В.В. Левицкого.



Рис. 9. Корочка ярко-синего халькантита на лимонитизированной породе. 6,5 × 5 см. Фото В.В. Левицкого.



Рис. 10. Голубые агрегаты «медисто-цинкистого сидеротила» в ассоциации с пучками бесцветных призматических и игольчатых кристаллов пиккерингита. 6 × 4 × 2 см. Фото А.Д. Касаткиной.



**Эпсомит**  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  встречен на месторождении в виде мелкозернистых корок и сферолитов белого и желтого цвета размером до 0.7 см; он ассоциирует с кальцитом (единственным найденным нами карбонатом), халькантитом, гипсом и недиагностированным ближе глинистым минералом (рис. 11, 12). В химическом отношении минерал очень чистый, примесей других элементов в нем не обнаружено (табл. 1, анализ № 10). Порошкограмма и рассчитанные по ней параметры ромбической элементарной ячейки соответствуют семиводному сульфату группы эпсомита:  $a = 11.852(1)$ ,  $b = 11.981(2)$ ,  $c = 6.8227(7)$  Å,  $V = 968.8(1)$  Å<sup>3</sup>.



Рис. 11. Белые сферолиты эпсомита на корочке бесцветного кальцита. 5 x 5 x 1 см. Фото А.Д. Касаткиной.



Рис. 12. Желтый и белый мелкозернистый эпсомит в тесном сростании с гипсом. 7.5 x 4 x 2 см. Фото А.Д. Касаткиной.

Число диагностированных нами **арсенатов** ограничивается тремя: эритрином, кёттигитом и фармакосидеритом.

Минералы ряда **эритрин**  $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$  – **кёттигит**  $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$  развиваются по трещинам сильно окисленной с поверхности сульфид-арсенидсодержащей руды, преимущественно состоящей из кобальтистого лёллингита и сфалерита. За счет этих минералов, очевидно, и возникают арсенаты. Они образуют пучки мелких, до 0.3 мм, игольчатых с шелковистым блеском кристаллов, цвет которых варьирует от ярко-розового до бледно-розового и практически белого (рис. 13).

Эритрин и кёттигит образуют в указанных кристаллах изоморфный ряд (табл. 2, анализы №№ 1–2), причем цвет является хорошим индикатором уменьшения содержания кобальта и увеличения доли цинка по мере перехода от ярко-розовых разностей к белым.

Бледно-розовые разности имеют промежуточные составы по соотношению Co:Zn, часто отвечающие середине изоморфного ряда (табл. 2, анализ № 3). Порошкограмма и рассчитанные по ней параметры моноклинной элементарной ячейки именно такой разновидности минерала ( $a = 10.225(1)$ ,  $b = 13.4073(8)$ ,  $c = 4.7494(5)$  Å,  $\beta = 105.18(1)^\circ$ ,  $V = 628.38(8)$  Å<sup>3</sup>) соответствуют структурному типу вивианита.

В отличие от эритрина, кёттигит является в природе весьма редким минералом. В Российской Федерации известна достоверная находка железистого кёттигита на месторождении Тигриное в Приморье (Попов и Попова, 1999). В этой же работе упомянут кобальтистый кёттигит из месторождения Хову-Аксы (Тува), однако никаких опубликованных аналитических данных, подтверждающих указанную диагностику, нам найти не удалось. Ярко-розовый хову-аксинский «кёттигит» из коллекции Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана (№ 57266 в систематической коллекции), переданный в 1955 году Е.И. Нефёдовым, после его перепроверки электронно-зондовым методом, оказался эритрином с низким содержанием цинка. Не исключено, что наша находка кобальтистого кёттигита из Малого Мукулана является второй в России.

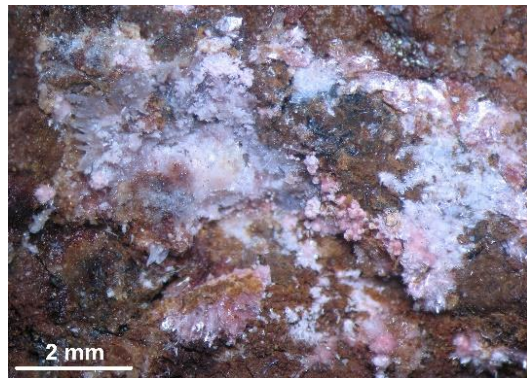


Рис. 13. Кристаллы розового эритрина и белого кёттигита на окисленной сульфид-арсенидсодержащей руде. Фото А.В. Касаткина.

**Фармакосидерит**  $KFe^{3+}_4(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 6-7H_2O$  диагностирован нами в аншлифе при изучении полиминеральной породы, на поверхности которой были обнаружены эритрин и кёттигит. Фармакосидерит образует зерна до 0.3 мм и ассоциирует с нонтронитом и первичными кобальтистым лёллингитом, сфалеритом, арсенопиритом, пиритом, висмутином, висмутом, аннитом и кварцем (рис. 14).

Минерал представлен высокоглиноземистой разновидностью (табл. 2, анализ № 4).

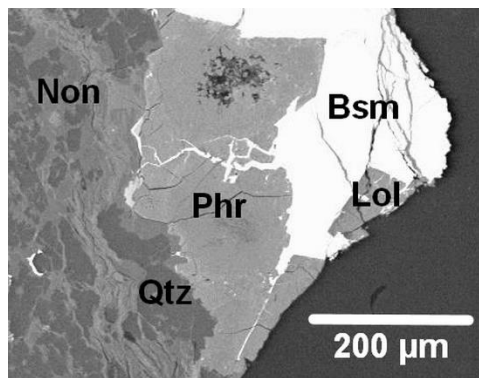


Рис. 14. Зерна Al-содержащего фармакосидерита (Phr) в ассоциации с висмутином (Bsm), лёллингитом (Lol), нонтронитом (Non) и кварцем (Qtz). РЭМ-фото в отраженных электронах: А.В. Касаткин.

### Благодарности

Авторы благодарны И.В. Пекову за ценные замечания и редакторскую правку статьи, а А.Д. Касаткиной – за помощь в фотографировании минералов.

### Список литературы:

Государственная геологическая карта Российской Федерации (2004) Масштаб 1:200 000. Серия Кавказская. Листы К-38-I, VII (Кисловодск). Пояснительная записка. Санкт-Петербург. 364 с.

Попов В.А., Попова В.И. (1999) Железистый кёттитит месторождения Тигриное (Сихотэ-Алинь) // Записки РМО. Ч. 128. Вып. 6. С. 118–121.

Beevers C.A., Lipson L. (1934) The crystal structure of copper sulphate pentahydrate,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  // Proceedings of the Royal Society of London. Vol. A146. P. 570–582.

Kasatkin A.V., Britvin S.N., Škoda R., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V. (2018) Belogubite. IMA 2018-005. CNMNC Newsletter № 43, June 2018, page 782 // Mineralogical Magazine. Vol. 82. P. 779–785.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Sidorov E.G., Pushcharovskiy D.Y. (2017) Dravertite,  $\text{CuMg}(\text{SO}_4)_2$ , a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // European Journal of Mineralogy. Vol. 9. P. 323–330.

Peterson R.C., Roeder P.L., Zhang Y. (2003) The atomic structure of siderotil,  $(\text{Fe,Cu})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  // Canadian Mineralogist. Vol. 41. P. 671–676.

Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica. Vol. A32. P. 751–767.

Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Agakhanov A.A., Lukina E.A., Zaitsev A.N., Turner R., Filatov S.K., Pekov I.V., Karpov G.A., Yapaskurt V.O. (2018) Hermannjahnite,  $\text{CuZn}(\text{SO}_4)_2$ , a new mineral with chalcocyanite derivative structure from the Naboko scoria cone of the 2012–2013 fissure eruption at Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Mineralogy and Petrology. Vol. 112. P. 123–134.