



Ge-содержащий касситерит из возгонов природного подземного пожара в урочище Кухи-Малик на Раватском участке Фан-Ягнобского месторождения каменного угля (Таджикистан)

Паутов Л.А.¹, Мираков М.А.², Карпенко В.Ю.¹, Махмадшариф С.²

¹Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, pla58@mail.ru

²Институт геологии, сейсмостойкого строительства и сейсмологии НАН РТ, Душанбе

В возгонах природного подземного угольного пожара в верховьях урочища Кухи-Малик на Раватском участке Фан-Ягнобского месторождения каменного угля (Айнинский район Согдийской области, Таджикистан) обнаружен Ge-содержащий касситерит. В ассоциации с касситеритом находятся Se-содержащий гринокит, англезит, мархининит (?) $TlBi(SO_4)_2$, $BiCdS_2Cl$, $Bi_2(S,Se)_3$, Cd_2InS_3F , $Bi_3(S,Se)_4$, фторид In. Перечисленные минералы образуют каплевидные агрегаты 30–150 мкм в поперечнике, внешняя зона которых сложена мелкими (5–15 мкм) кристаллами касситерита псевдокубического облика. Такие агрегаты чаще всего нарастают на кристаллы гринокита. Касситерит обогащен германием (до 2.3 мас.% GeO_2), сурьмой (до 4 мас.% Sb_2O_3), индием (до 2.5 мас.% In_2O_3) и беден титаном.

Ключевые слова: касситерит, германий, гринокит, псевдофумаролы, угольный пожар, возгоны, Таджикистан, Фан-Ягнобское месторождение, Кухи-Малик, Рават.

Введение

При изучении продуктов конденсации из горячих газов природного подземного угольного пожара в верховьях урочища Кухи-Малик (Таджикистан) в составе налетов на обожженном алевролите был обнаружен касситерит. Возможность образования касситерита из газовой фазы достаточно хорошо изучена экспериментально. Еще в середине XIX века синтез касситерита был осуществлен выдающимся французским натуралистом Габриэлем Огюстом Добре путем пропускания паров $SnCl_4$ и H_2O через нагретую докрасна керамическую трубку (рис. 1). Сен-Клер Девиль в 1861 г. успешно повторил опыты Добре и получил кристаллы касситерита большего размера, чем его предшественник (Pebal, 1861; Чирвинский, 1995). Опыты по синтезу касситерита в результате взаимодействия паров $SnCl_4$ и H_2O при высокой температуре для изучения характера вхождения

ниобия и тантала в касситерит были проведены И.Е. Максимюк (1973) совместно с Г.А. Ивановым. В последние десятилетия интерес к получению пленок, нитевидных кристаллов SnO_2 в том числе и из газовой фазы значительно возрос в связи с применением материалов на основе диоксида олова в качестве газовых сенсоров (Lou et al., 2006).

В природе кристаллизация касситерита из газовой фазы при близком к атмосферному давлении реализуется, вероятно, нечасто. Такие условия могут быть достигнуты в горящих угольных отвалах, в псевдофумаролах природных подземных угольных пожаров, как в нашем случае, и в фумаролах на действующих вулканах. Примеры нахождения касситерита в горящих угольных отвалах единичны. Такой находкой является касситерит в ассоциации с берндтитом SnS_2 , отеманитом Sn_2S_3 , герценбергитом SnS , висмутином Bi_2S_3 , а также фазами

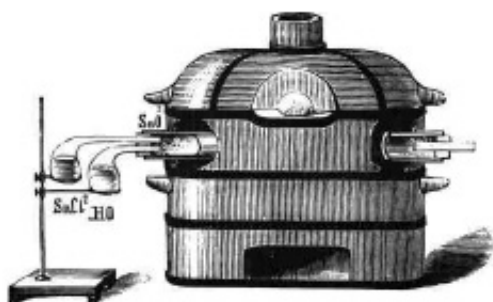


Рис. 1. Лабораторная установка по синтезу касситерита Габриэля Добре (1849 г.). Рисунок заимствован из работы Н.Р. Eugster (1986 г.).

KAlF_4 , GeS_2 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ в горящих отвалах угольных шахт в Восточной Пенсильвании (Lapham et al., 1980). В наиболее близкой обстановке – фумарольных отложениях вулканов – находки касситерита также немногочисленны. Так, в 1966 г. касситерит был диагностирован (на основании рентгеновской дифрактограммы, определения состава спектральным методом и изучения физических свойств) в возгонах вулкана Этна (Италия) (Corsini, 1967). В 1989 г. при опытах по конденсации твердых фаз при смешивании горячих вулканических газов с воздухом на фумаролах вулкана Августина (Восточная Аляска, США) наблюдалось отложение сульфатов Na и K с примесью касситерита и англезита (Getahun et al., 1996). На вулкане Авачинский (Камчатка, Россия) в сублиматах (отложениях на стенках кварцевых трубок, устанавливаемых в вулканических фумаролах для оценки форм нахождения химических элементов, переносимых в газовой форме) отмечен касситерит в ассоциации с сульфатами ряда тенардит–арканит, гематитом, сфалеритом, гринокитом, галенитом и др. (Округин и др., 2015). В 2015 г. касситерит был обнаружен и в возгонах Авачинского вулкана в виде отдельных зерен размером до 5 мкм и в сложных сростаниях с агрегатами медьсодержащих фаз в реальгаре (Округин и др., 2016). В существенных количествах касситерит обнаружен коллективом исследователей под руководством И.В. Пекова в ходе полевых работ 2014–2018 гг. на втором конусе вулкана Толбачик в возгонах фумаролы Арсенатной в ассоциации с гематитом, «солевыми» минералами сильвином, галитом и щелочными сульфатами группы афтиталита, а также с безводородными арсенатами Ca, Mg, Na, Fe и Cu (Pekov et al., 2018; Сандалов и др., 2019, 2020). Касситерит из фумаролы Арсенатной характеризуется необычно высокими содержаниями примесных компонентов: титана (до 21.1 мас.% TiO_2), сурьмы (до 9.3 мас.% Sb_2O_3), железа (до 5.8 мас.% Fe_2O_3) и меди (до 0.5 мас.% CuO) (Сандалов и др., 2019). Обна-

руженный нами в возгонах подземного угольного пожара на Равате касситерит, как будет показано ниже, обогащен германием, сурьмой, индием, но не титаном, в отличие от касситерита с Толбачика.

Краткие сведения о месте находки

Касситерит диагностирован в возгонах природного подземного угольного пожара в верховьях урочища Кухи-Малик (N 39°12'25'', E 68°33'59'') на центральной площади Фан-Ягнобского (Пасруд-Ягнобского) месторождения коксующихся каменных углей в Айнинском районе Согдийской области Таджикистана. В геологическом строении месторождения принимают участие отложения верхнего силура, триаса, юры, мела, палеогена и неогена. Угленосными являются отложения двух среднеюрских свит: габерудской J_2gb и джижикрутской J_2dz . В контурах месторождения известно около 200 действующих и потухших подземных угольных пожаров, как связанных с деятельностью человека, так и природных. Наиболее известен природный пожар в верховьях урочища Кухи-Малик напротив кишлака Рават (Работ). Минералогии, геохимии, геологии угольных пожаров на этом месторождении и истории освоения «горящих копей» посвящен ряд работ (Ермаков, 1935; Вадило, 1958; Новиков и др., 1979; Новиков и Супрычев, 1986; Баратов, Новиков, 1988; Белаковский, Москалев, 1988; Белаковский и др., 1988; Новиков, 1989, 1993; Belakovski, 1990; Новиков, 1991; Nasdala, Pekov, 1993; Сокол и др., 2003; 2005; Шарыгин и др., 2009; Охунов и др., 2017; Мираков и др., 2017, 2019, 2020; Фозилов, Алидодов, 2017; Паутов и др., 2019, Pautov et al., 2020; Карпенко и др., 2021, и др.). Угленосные отложения характеризуются повышенными относительно регионального кларка содержаниями ряда редких и рассеянных элементов (Охунов и др., 2017). Подробный анализ полученных ранее результатов спектрального анализа углей и вмещающих пород Фан-Ягнобского месторождения, проведенный Д.Н. Фозиловым и Б.А. Алидодовым (2017), показывает, что угольные пласты в целом имеют сходную геохимическую специализацию. По их данным, к элементам с коэффициентами концентрации $KK > 5$ относятся V, Mo, Cu, Ag, Sb, Sn, P; а к элементам с $KK > 2$ – Cr, Pb, Zn, Ga, Be, W, Ge, Ba, Sr и Sc. Абсолютные содержания германия в угольных пластах Фан-Ягнобского месторождения составляют от 0.1 до 22 г/т, и некоторые пласты могут рассматриваться как перспективные на германиевое оруденение (Охунов и др., 2017; Фозилов, Алидодов, 2017).

Описание касситерита из возгонов в Кухи-Малике

Образцы, в которых диагностирован касситерит, отобраны из зоны трещиноватости алевро-

литов в задней стенке наиболее крупной полости в скальном выходе в верховьях Кухи-Малика, известной в литературе как «грот» (Новиков, 1989). Через эту трещиноватую зону происходит разгрузка горячих газов от подземного пожара, и на поверхностях обломков обожженных алевролитов образуется сложная ассоциация минералов, а сами алевролиты подвергаются газовому метасоматозу. Образцы из горячей зоны добывались с помощью лома и длинных щипцов. Извлеченные образцы имели температуру не менее 350 °С. По мере остывания до приемлемой температуры (около 100 °С) образцы упаковывались в герметичные контейнеры.

Изученные образцы представляют собой обломки серого измененного алевролита, частично покрытые полиминеральными налетами. Участками преобладающим минералом налетов является селенистый гринокит (Se до 3.6 мас.%) от желто-коричневого до оранжевого цвета (диагности-

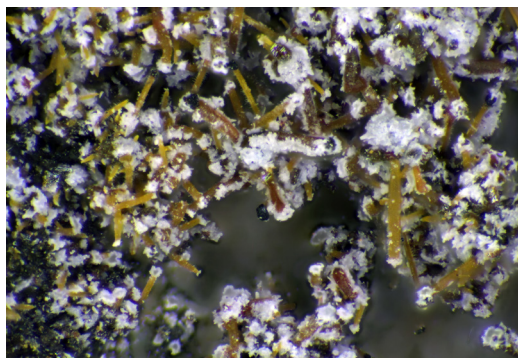
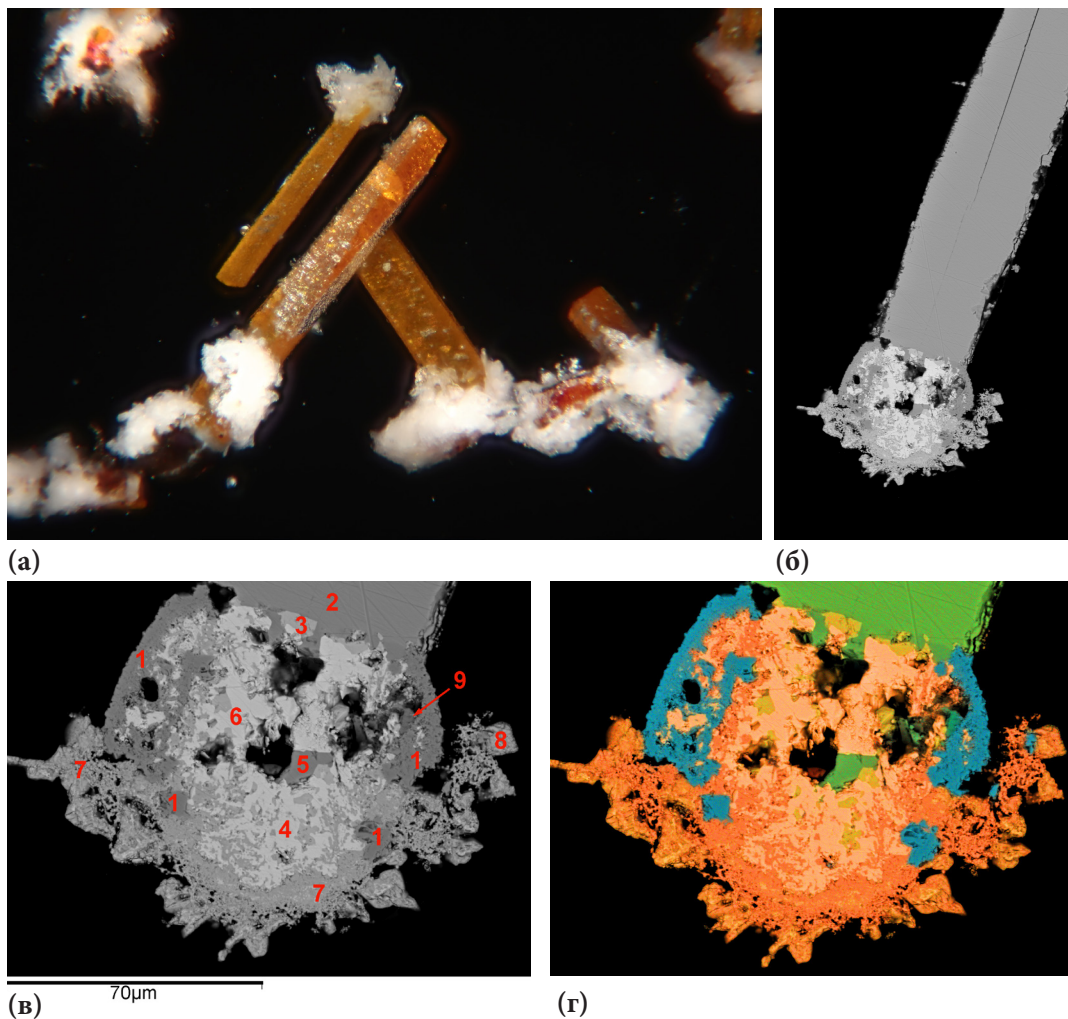


Рис. 2. Вид образца возгонов подземного угольного пожара в верховьях Кухи-Малика под бинокулярным микроскопом. Ширина поля зрения 2 мм. Столчатые желто-коричневые до оранжево-коричневых кристаллы – селенистый гринокит. Черные округлые обособления – полиминеральные агрегаты с касситеритом. Белое – сульфаты свинца, кадмия, сурьмы и олова. Фото М.А. Миракова.



(а)

(б)

(в)

70µm

(г)

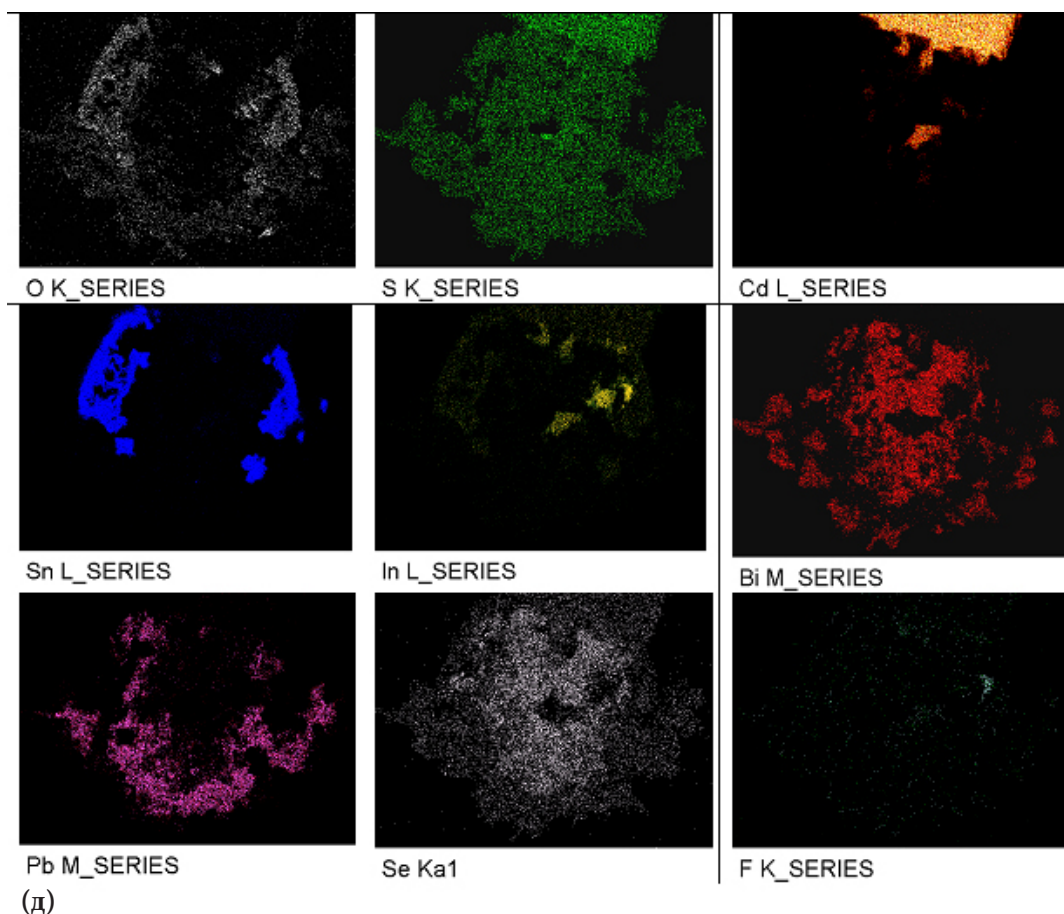


Рис. 3. Полиминеральные агрегаты, содержащие касситерит из возгонов подземного угольного пожара в урочище Кухи-Малик.

а – столбчатые кристаллы гринокита (оранжевые) с нарощими на них агрегатами сульфатов (белое) и почками касситерита (темно-коричневые). Косое освещение. Ширина поля зрения 0.9 мм.

б – полированный срез кристалла гринокита с полиминеральным агрегатом на вершине кристалла. Изображение в режиме BSE. Ширина поля зрения 180 мкм.

в–г – фрагмент предыдущего снимка в режимах BSE и Cameo: 1 – касситерит SnO_2 , 2 – гринокит $\text{Cd}(\text{S,Se})$, 3 – BiCdS_2Cl , 4 – $\text{Bi}_2(\text{S,Se})_3$, 5 – $\text{Cd}_2\text{InS}_3\text{F}$, 6 – $\text{Bi}_3(\text{S,Se})_4$, 7 – англезит PbSO_4 , 8 – мархининит (?) $\text{TlBi}(\text{SO}_4)_2$, 9 – фторид In. В режиме Cameo (г) касситерит отображается синим, гринокит – зеленым.

д – рентгеновские карты распределения указанных под снимками элементов (учтены спектральные наложения) участка шлифа, показанного на рис. в, г.

рован по химическому составу и рентгеновской порошкограмме), образующий столбчатые кристаллы до 0.5 мм по удлинению (рис. 2). Отметим, что замечательные вис커ры гринокита с близкими содержаниями селена (Se до 4.11 мас.%) описаны из возгонов горящих угольных отвалов в Верхней Силезии в Польше (Nowak et al., 2020). Грани кристаллов гринокита Равата часто покрыты тонкими корочками и вискерами сульфата кадмия (рис. 5 в, г). На кристаллах гринокита и в промежутках между ними развиты тонкозернистые белые полиминеральные агрегаты сульфатов Bi, Sb, Sn и Pb. Многие кристаллы гринокита венчаются

темно-коричневыми, почти черными округлыми агрегатами (каплевидными почками), в составе которых и диагностирован касситерит. Иногда такие почки обрамляются белыми венчиками из пластинчатых зерен сульфатов висмута и англезита (рис. 4 а–в). Касситерит чаще всего слагает внешние зоны таких образований, иногда в ассоциации с англезитом и сульфатами висмута, кадмия, олова, реже – матлокидом PbFCl , фторидом индия. Центральные зоны почек обычно сложены агрегатом разнообразных сульфидов Bi, Sb, Cd, In (рис. 3), изучение которых еще продолжается. Кроме касситерита, в описываемых агрегатах от-

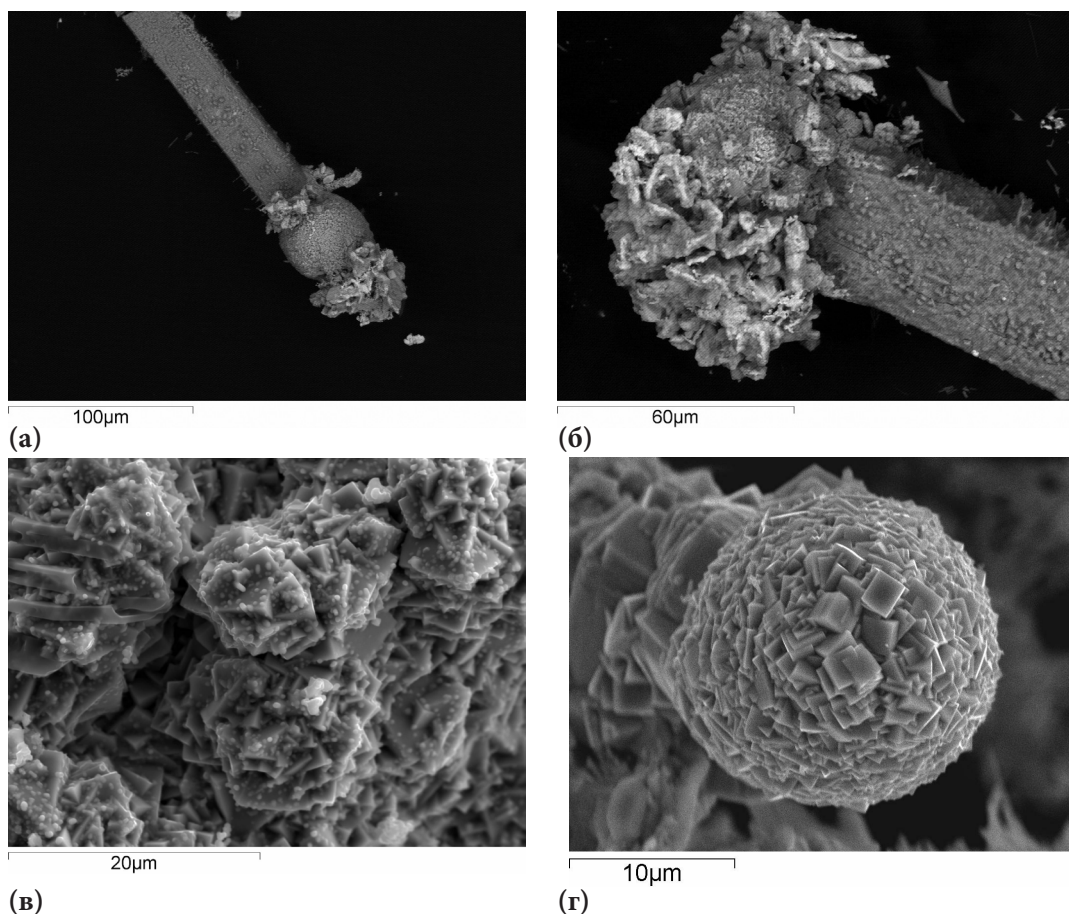


Рис. 4. Вид округлых полиминеральных агрегатов, внешняя зона которых сложена щетками кристаллов касситерита, а–в – нарастающих на кристаллы гринокита (в режиме BSE), г – среди полиминеральных налетов, сложенных англезитом, сульфатами Sb, Cd, Bi и пауфлеритом на обожженных алевролитах (в режиме SEI).

носительно редко встречаются плохо принимающие полировку округлые обособления (5–70 мкм в поперечнике), сложенные фазой (или фазами?), близкой по составу к SnO_2 . В отличие от касситерита, суммы электронно-зондовых анализов участков таких агрегатов находятся в диапазоне 93–95 мас.%. Другое отличие заключается в постоянной примеси серы (1.9–11.6 мас.% SO_3), иногда селена (0.1–3.6 мас.% SeO_3) и сурьмы (до 20 мас.% Sb_2O_3).

Химический состав касситерита из возгонов природного подземного пожара на Равате изучен в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН на рентгеновском микроанализаторе JCSA-733 JEOL с помощью энергодисперсионного Si(Li)-детектора с ультратонким окном ATW2 и системой анализа INCA Energy 350 при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 1 нА. В качестве стандартов использовались: SnO_2 – (Sn L), Ge – (Ge K), InAs – (As L, In L), BaSO_4 – (S K), Fe_2O_3 – (Fe K), Sb_2O_3 – (Sb

L), PbTiO_3 – (Ti K, Pb M). Время набора спектров – 100–120 с живого времени. Диаметр электронного зонда при анализе составлял 0.5–1 мкм. Поправки на матричные эффекты вводились методом ХРР. Результаты элементного анализа касситерита приведены в табл. 1. Как видно из результатов микрозондовых анализов, касситерит обогащен германием (до 2.3 мас.% GeO_2), сурьмой (до 4 мас.% Sb_2O_3), индием (до 2.5 мас.% In_2O_3) и, в отличие от касситерита из возгонов вулкана Толбачик (Рекон et al., 2018; Сандалов и др., 2019, 2020), не содержит титана на уровне чувствительности микрозондового анализа. Такие высокие концентрации индия и в особенности германия в касситерите встречаются редко. Среднее содержание In в касситерите оценивается разными авторами различно, но оно укладывается в диапазон $n \cdot 10^2$ ppm, только в деревянистом олове (касситерите) отмечались значительно более высокие концентрации индия – до 20 мас.% (Геохимия... 1964; Средние содержа-

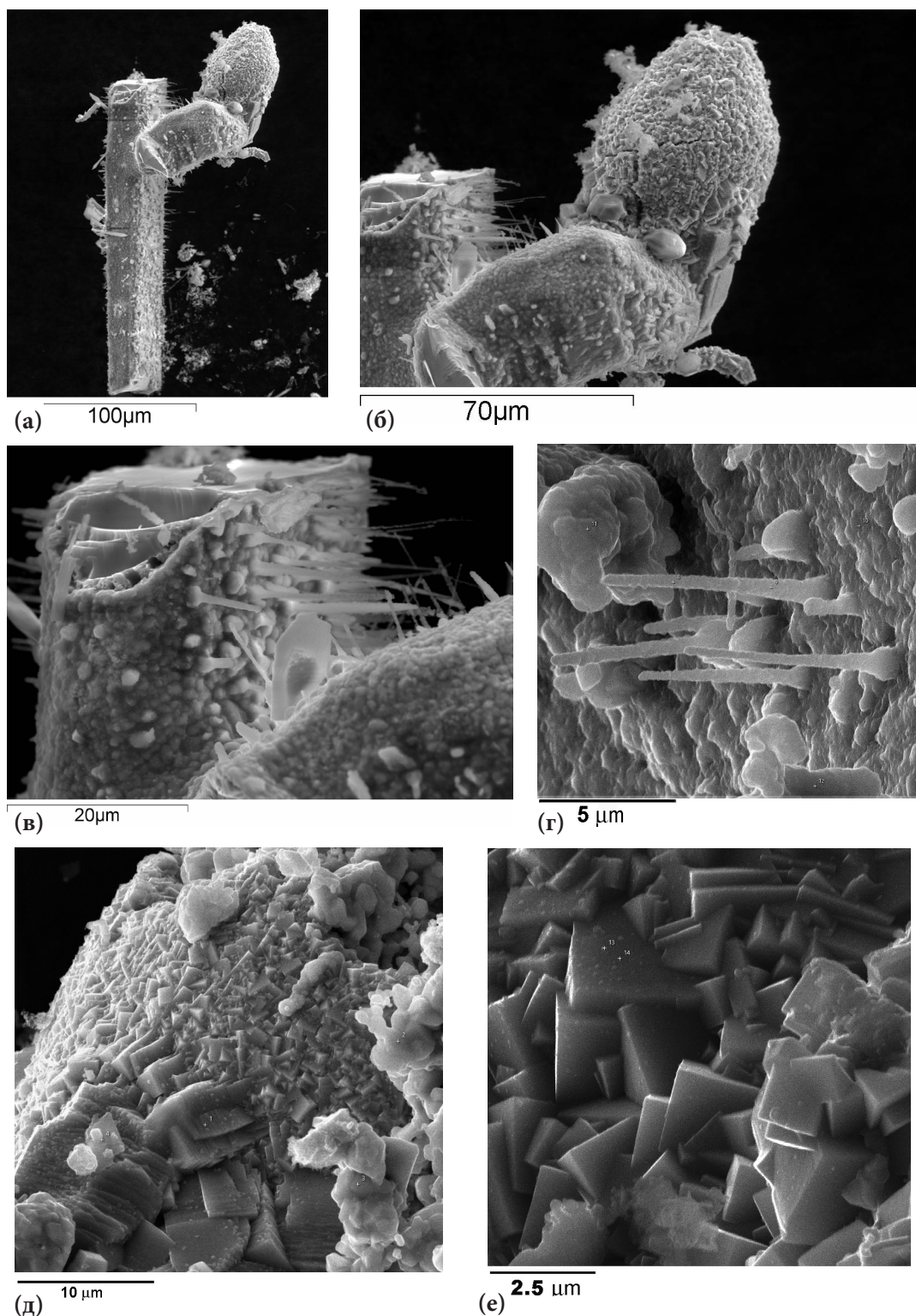


Рис. 5. Каплевидный агрегат касситерита на ростке кристаллов гринокита; а и б – касситеритовая почка, с которой получена рентгеновская порошковая диаграмма; в и г – вискозы (нитевидные кристаллы) сульфата кадмия на кристалле гринокита; д и е – вид поверхности агрегата касситерита, сложенного щетками кристаллов касситерита псевдокубического облика. Изображение в режиме SEI.

Таблица 1. Химический состав касситерита (мас.%) из возгонов подземного природного пожара в урочище Кухи-Малик

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SnO ₂	93.63	95.03	92.50	90.65	94.09	95.27	97.03	98.30	97.37	95.63	90.47
GeO ₂	1.37	2.27	1.53	1.37	1.02	1.20	1.10	1.77	2.06	1.05	1.09
TiO ₂	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
As ₂ O ₅	1.08	<0.10	<0.10	0.92	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.92
SO ₃	0.43	<0.10	<0.10	0.93	0.51	<0.10	<0.10	0.51	0.82	0.68	<0.10
Fe ₂ O ₃	<0.10	<0.10	<0.10	0.24	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.18	<0.10	0.35
In ₂ O ₃	1.56	1.43	1.41	2.45	2.09	1.24	0.67	0.45	<0.10	1.42	2.35
Sb ₂ O ₅	1.01	<0.10	2.33	2.71	1.20	1.45	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	4.43
PbO	<0.10	0.47	0.55	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.32	<0.10	<0.10
Сумма	99.08	99.20	98.32	99.27	98.91	99.16	98.80	101.03	100.75	98.78	99.61
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов металлов ΣM = 1											
Sn	0.93	0.95	0.94	0.90	0.94	0.96	0.98	0.96	0.95	0.96	0.90
Ge	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
As	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
S	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
In	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.03
Sb	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	2.01	1.99	2.00	2.02	2.00	2.00	1.99	2.00	2.01	2.00	2.01

ния... 1973; Максимюк, 1974; Тихомиров, Хохлов, 1980; Pavlova et al., 2015 и др.). Примесь германия в касситерите обычно составляет от n до $n \times 10^2$ ppm, максимальное содержание Ge отмечается в деревянстом олове (до $n \times 10^3$ ppm) (Геохимия... 1964; Bernstein, 1985). По экспериментальным данным, в системе SnO₂–GeO₂ диоксид германия имеет ограниченную растворимость в SnO₂. При 1250 °C в твердом растворе на основе SnO₂ может содержаться 4 моль.% GeO₂ (Watanabe et al., 1983).

Рентгеновская порошковая диаграмма минерала (табл. 2) получена фотометодом с почки касситерита, показанной на рис. 5 а–б, и, несмотря на малое количество материала и слабые отражения на дебаеграмме, вполне однозначно сопоставима с эталонной рентгенограммой касситерита. Недостаточное количество чистого материала не позволило провести повторную съемку минерала с внутренним стандартом, и по этой причине параметры элементарной ячейки не рассчитывались.

Выделения касситерита из возгонов представляют собой щетки мелких темно-коричневых, почти черных кристаллов весьма необычного кубического облика (рис. 4е, 5д, 5е, 6), многие из которых напоминают двойники прорастания флюорита либо двойники шпинелевого типа. Можно предложить два варианта трактовки тако-

го облика кристаллов: 1) кристаллы касситерита в возгонах представляют собой псевдоморфозы по кубической фазе, 2) кристаллы имеют не кубический, а псевдокубический облик, обусловленный сильным развитием граней пинакоида {001} и укороченной призмы {100}.

Если рассматривать первую версию, то можно было бы предположить параморфозу касситерита по кубической модификации SnO₂ флюоритового типа (Liu, 1978), но она была синтезирована при давлении порядка 250 кбар. Другой вариант: кристаллы касситерита с Равата представляют собой псевдоморфозы по кубическому минералу, например неустойчивому гидростаннату (природные гидростаннаты и многие синтетические гидростаннаты кристаллизуются в кубической сингонии). Как отметил С.Н. Бритвин (персональное сообщение), такое предположение находит некоторое подтверждение в недавних работах (Kong et al. 2020) по получению топохимическим путем (CaSn(OH)₆–CaSnO₃–SnO₂) микропористых кристаллов касситерита кубического облика в качестве усовершенствованного анода литий-ионных батарей. Этот процесс состоял из нескольких стадий: получение кубических кристаллов гидростанната кальция, прокаливание их при 500 °C для удаления H₂O и образования CaSnO₃ с той

же кубической морфологией, выщелачивание Са раствором трилона Б (Na_2EDTA). Вполне вероятно, что псевдокубические кристаллы касситерита на Равате – это действительно параморфозы по гидростаннату Zn или Cd (или, что еще привлекательнее в рамках этого предположения, – гипотетическому гидростаннату аммония) либо по перовскиту после улегучивания ZnO или CdO (или NH_3). К сожалению, никаких реликтов других протофаз в касситерите с Равата обнаружить не удалось, соответственно, нет аргументов в пользу первой версии.

Вторая версия: облик кристаллов касситерита с Равата псевдокубический, обусловленный развитием пинакоида $c\{001\}$ и тетрагональной призмы $a\{100\}$. Вообще для касситерита такая морфология не характерна, пинакоид хоть во многих случаях и присутствует, но, как правило, развит слабо (Евзикова, 1984). Поскольку кристаллы касситерита крайне мелкие и недоступны для гониометрического изучения, ниже дается интерпретация их кристалломорфологии (рис. 6), выполненная путем сопоставления облика кристаллов с построенными чертежами идеализированных кристаллов. При построении кристаллов использованы программы KrystalShaper (автор S. Weber) и WinXmorph (автор W. Kaminsky). На снимках под электронным сканирующим микроскопом (рис. 5д, 5е, 6) довольно часто видны сростки кристаллов касситерита с входящими углами, которые, вероятнее всего, можно интерпретировать как двойники по (101) и (111) (рис. 6). Наиболее распространенными для минералов со структурой типа рутила, к которым относится и касситерит, являются двойники по (101), что обусловлено наибольшей ретикулярной плотностью анионов в плоскости дипирамиды (101) (Белов, 1945; Стулов, 1953). Для касситерита характерны двойники, также нередки тройники, четверники и более сложные срастания по этому закону (Рундквист, 1959; Евзикова, 1984). Другие типы двойников, напоминающие двойники по флюоритовому и шпинелевому законам, для касситерита ранее не отмечались. Однако внешний вид сростков кристаллов касситерита с Равата (рис. 6), очень схожий с построенными для касситерита гипотетическими моделями двойников отражения по (111) и вращения вокруг [111] на 180° , позволяет предположить, что они тоже являются таковыми. Если в будущем будут обнаружены кристаллы и их сростки, пригодные для гониометрического изучения, то это предположение будет подтверждено или опровергнуто.

Основные результаты и их обсуждение

В возгонах природного подземного угольного пожара в верховьях Кухи-Малика обнаружен бо-

Таблица 2. Порошковые рентгеновские данные для касситерита

Касситерит Кухи-Малик, Таджикистан		SnO ₂ Касситерит синтетический JCPDS 77-0448		
d (Å)	I	d (Å)	I	hkl
3.36	10	3.3593	999	110
2.65	7	2.6520	762	101
2.39	2 ш.	2.3754	206	200
2.32	1	2.3157	34	111
		2.1246	12	210
1.900*	3			
1.771	3	1.7694	526	211
1.678	2	1.6797	120	220
1.600	1	1.5982	60	002
1.509	1 ш.	1.5023	107	310
		1.4869	1	221
		1.4432	109	112
1.424	1 ш.	1.4190	132	301
		1.3596	1	311
		1.3260	53	202
		1.2772	2	212
1.219	2 ш.	1.2182	76	321
		1.1877	23	400
1.159	2 ш.	1.1578	50	222

Примечание. Дебаеграмма получена в камере РКУ-86 на Сг Ка излучении (V-фильтр).

Сокращение «ш.» в столбце интенсивностей означает широкую линию.

* Отражение, не принадлежащее касситериту. Идентифицировать фазу по одному отражению не представляется возможным.

гатый сурьмой и индием Ge-содержащий касситерит (до 2.3 мас.% GeO_2) в сложных каплевидных агрегатах, нарастающих на кристаллы селенистого гринокита. В составе агрегатов, кроме касситерита, присутствуют недоизученные богатые селеном сульфиды и сульфаты Bi, Pb, Cd, Sn и In. Образцы с касситеритом извлечены из горячей зоны (с температурой более 350°C) разгрузки угольных газов. В отличие от фумарольного касситерита с вулкана Толбачик, наш касситерит беден титаном.

Морфология полиминеральных агрегатов с касситеритом, наличие вискероов сульфата кадмия на кристаллах гринокита позволяют предположить образование их по механизму ПЖК (VLS), пар-жидкость–кристалл, или по более сложному механизму VQS, пар–квазижидкость, т.е. жидкость неоднородного состава, содержащая твердые частицы-кристаллы, недавно описанному K. Nowak, I. Galuskina и E. Galuskin (2020). Жидкостью, которая конденсировалась на обломках породы в зоне разгрузки горячих газов и на кристаллах гринокита, могла быть серная кислота, насыщающаяся из

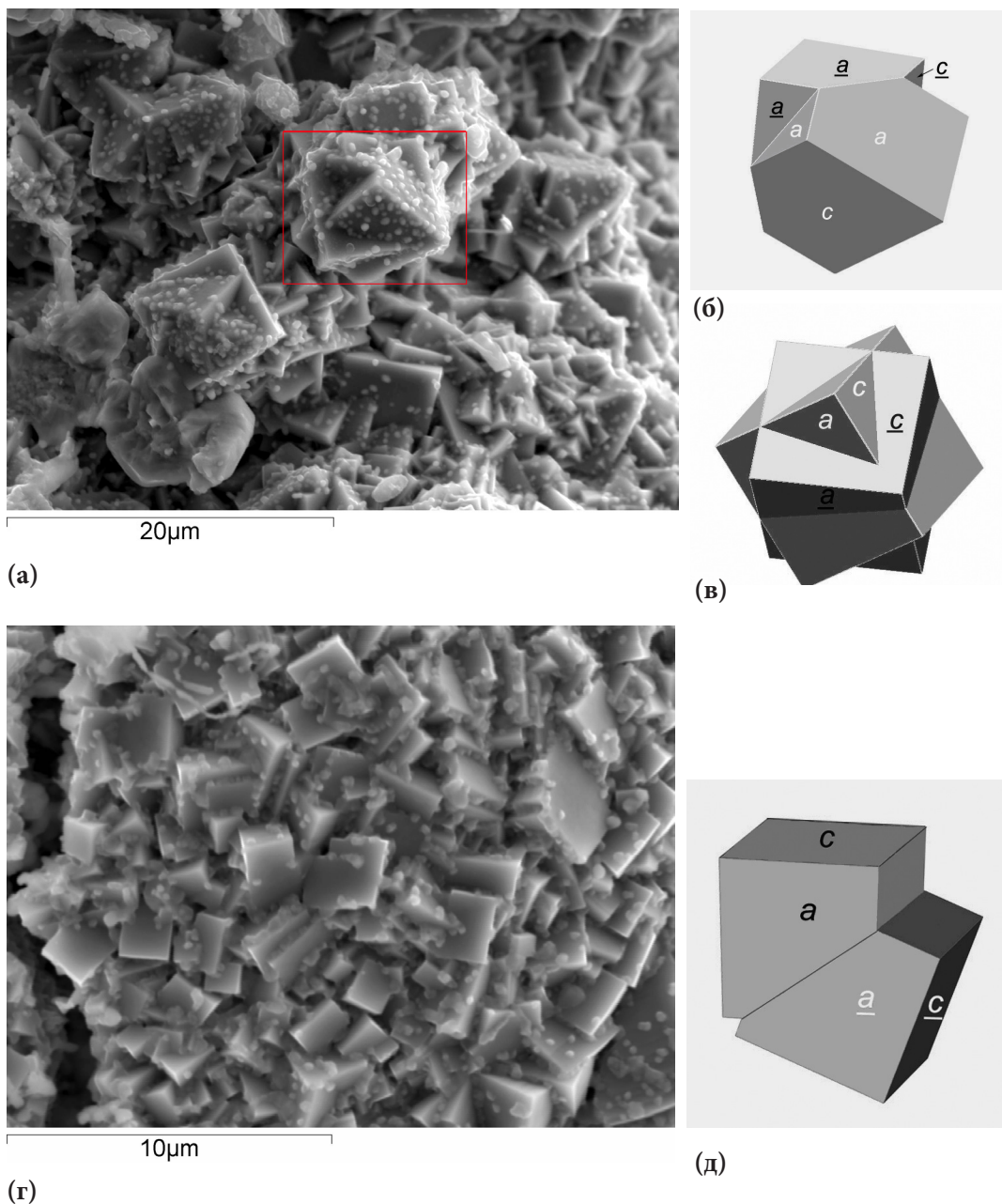


Рис. 6. Щетки псевдокубических кристаллов Ge-содержащего касситерита (а, г) и некоторые характерные двойниковые сростки: шпинелевого (б), флюоритового (в) и рутилового (д) типа. б, в – произвольная ориентировка (б – приближенная к выделенному на фото двойнику), д – ортогональная проекция.

циркулирующих угольных газов сульфатами щелочных элементов, сульфатом аммония и рудными элементами (Bi, Pb, Cd, Sn и In).

В более холодных участках разгрузки угольных газов подземного пожара происходит интенсивное отложение нашатыря и самородной серы, что косвенно может указывать на хлоридные формы

переноса рудных элементов в горячем газе и отложение касситерита, подобное опытам Габриэля Добре в 1849 г. и Сен-Клера Девиля в 1861 г. Возможно, в газовом транспорте элементов некоторая роль принадлежит и фтору. Наличие в ассоциации с касситеритом матлокита $PbFCl$, редких сульфидов с хлором, фтором, фторида индия под-

тверждает это предположение. Следует отметить, что сульфаты несравнимо более распространены в описываемой ассоциации, чем хлориды и фториды. Это находит логичное объяснение, если допустить, что в образовании описываемой ассоциации участвует конденсат серной кислоты, особенно насыщенный сульфатами, что повышает температуру ее кипения. В аналитической химии широко используется дымление с серной кислотой для удаления фторидов и хлоридов при разложении минералов HF и HCl (Бок, 1984). Наличие сульфидов в описываемой ассоциации заставляет вспомнить знаменитый Вёлеровский синтез сульфида олова SnS_2 («муссивного золота») и пирита с участием серы и нашатыря (Wöhler, 1836). Галогенный способ газового переноса элементов – только один из наиболее вероятных вариантов (Laufek et al., 2017). Транспортирующим олово агентам могут выступать и многие другие газы (Шефер, 1964). Возможно, для интерпретации фазового состава возгонов подземных угольных пожаров применимы в определенной степени подходы к изучению газового транспорта элементов, образованию возгонов в вулканических фумаролах (Зеленский, 2003).

Образование Ge-содержащего касситерита в ассоциации с минералами S, Se, Bi, Cd, Sb, Pb, In в возгонах природного подземного угольного пожара согласуется с геохимической специализацией угленосных пород Фан-Ягнобского угольного месторождения (Охуну и др., 2017). Возможность

образования минералов перечисленных элементов в возгонах определяется в значительной степени эффективностью газовой экстракции их из вмещающих пород, газовым транспортом и температурными и окислительно-восстановительными условиями в месте разгрузки горячих газов.

Касситерит в возгонах Раватского пожара представлен щетками кристаллов и их сростков необычного для касситерита кубического или псевдокубического облика, многие из которых напоминают флюоритовые и шпинелевые двойники. Наиболее вероятным объяснением такого облика кристаллов нам представляется ограничение касситерита в основном гранями пинакоида и призмы и двойникование по плоскости (101) и не описанное ранее двойникование по плоскости (111) или путем вращения вокруг [111]. Другая версия объяснения необычного облика кристаллов, ничем, однако, не подтвержденная, – это псевдоморфозы касситерита по кубической фазе, например по кубическим гидростаннатам.

Благодарности

Авторы благодарят за помощь в организации полевых работ А.Р. Файзиева, Ш. Ёрова и М.А. Шодибекова, за помощь в проведении исследований – И.Б. Афанасьева, за обсуждения, помощь в подборе литературы и советы – А.О. Карпова, С.Н. Бритвина, И.В. Пекова, Д.И. Белаковского, И.В. Чаплыгина, П.М. Карташова, П.Ю. Плечова и В.В. Шарыгина.

Список литературы:

Баратов Р.Б., Новиков В.П. Каменное чудо Таджикистана. 2-е изд. Душанбе: Ифрон, 1988. 216 с.

Белаковский Д.И., Москалев И.В. Аммониевая селитра из продуктов угольного пожара в урочище Кухи-Малик (Центральный Таджикистан) // Новые данные о минералах. 1988. № 35. С. 191–194.

Белаковский Д.И., Новиков В.П., Паутов Л.А., Супрычев В.В. Первая находка летовицита на территории СССР (Центральный Таджикистан) // Доклады Академии наук Таджикской ССР. 1988. Т. 31. № 9. С. 603–606.

Белов Н.В. Некоторые элементарные свойства минералов в свете их тонкой структуры // ЗВМО. 1945. Вып. 74 (2). С. 80–98.

Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 432 с.

Вадило П.С. Подземный пожар в Центральном Таджикистане // Природа. 1958. № 8. С. 88–91.

Евзикова Н.З. Поисковая кристалломорфология. М.: Недра, 1984. 143 с.

Ермаков Н.П. Пасруд-Ягнобское месторождение углей и горящие копи г. Кан-Таг // К геологии каменноугольных месторождений Таджикистана / Под ред. А.Р. Бурачека и П.П. Чуенко. Материалы Таджикско-Памирской экспедиции 1933 г. Вып. XII. Л.: Химгеорет, 1935.

С. 47–66.

Зеленский М.Е. Транспорт элементов и условия минералообразования в зонах разгрузки высокотемпературных фумарол на вулкане Мутновский (Камчатка). Дис. Новосибирск. [Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии им. А.А. Трофимука СО РАН]. 2003. 21 с.

Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 1. Геохимия редких элементов. М.: Наука, 1964. 688 с.

Карпенко В.Ю., Паутов Л.А., Мираков М.А., Сийдра О.Й., Махмадишариф С., Шодибеков М.А., Плечов П.Ю. Находка бонаццита и алакрanita в возгонах природного подземного угольного пожара в урочище Кухи-Малик, Таджикистан. // Новые данные о минералах. 2021. Т. 55. Вып. 4. С. 82–93.

Максимюк И.Е. Касситериты и вольфрамиты. М.: Недра, 1973. 136 с.

Мираков М.А., Файзиев А.Р., Паутов Л.А. Самородный селен в продуктах подземного пожара Фан-Ягнобского угольного месторождения (Центральный Таджикистан) // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2017. Т. 60. № 9. С. 456–460.

Мираков М.А., Паутов Л.А., Карпенко В.Ю., Файзиев А.Р., Махмадишариф С. Пауфлерит $\beta\text{-VO}(\text{SO}_4)$ в

возгонах природного подземного пожара в урочище Кухи-Малик (Рават) на Фан-Ягнобском угольном месторождении, Таджикистан // Новые данные о минералах. 2019. Т. 53. Вып. 4. С. 114–121.

Мираков М.А., Паутов Л.А., Махмадишариф С., Карпенко В.Ю., Шодибекоев М.А. Первая находка ртутных минералов – тиманнита и киновари в возгонах природного подземного пожара в урочище Кухи-Малик на Фан-Ягнобском угольном месторождении (Таджикистан) // Новые данные о минералах. 2020. Т. 54. Вып. 4. С. 96–106.

Новиков В.П., Супрычев В.В., Бабаев М.А. Нашатырь из возгонов подземного пожара на Раватском угольном месторождении (Центральный Таджикистан) // Доклады АН Таджикской ССР. 1979. Т. 22. № 11. С. 687–690.

Новиков В.П., Супрычев В.В. Условия современного минералообразования в процессе подземного горения углей на Фан-Ягнобском месторождении // Минералогия Таджикистана. 1986. № 7. С. 91–104.

Новиков В.П., Супрычев В.В., Салихов Ф.С. Некоторые геохимические особенности гипергенного минералообразования в условиях современного угольного пожара на примере Фан-Ягнобского месторождения // Минералогия Таджикистана. 1989. № 8. С. 107–118.

Новиков В.П. Пожар, которому тысяча лет // Наука и жизнь. 1989. № 9. С. 30–32.

Новиков В.П. Значение угольных пожаров в развитии материально-культурных знаний в Средней Азии // Древнейшие этапы развития горно-геологических знаний в Средней Азии. Тезисы докл. Душанбе: Дониш, 1991. С. 28–29.

Новиков В.П. Органические производные угольного пожара на Фан-Ягнобском месторождении // Известия АН Республики Таджикистан, Отделение наук о Земле. 1993. № 4 (7). С. 51–58.

Округин В.М., Малик Н.А., Москалева С.В., Плутахина Е.Ю., Чубаров М.В., Козлов В.В. Новые данные о минералах в продуктах фумарольной деятельности Авачинского вулкана (2013–2014 гг.) // Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога, «Вулканизм и связанные с ним процессы». Петропавловск-Камчатский: ИВиС, 2015. С. 253–260.

Округин В.И., Малик Н.А., Плутахина Е.Ю., Назарова М.А., Козлов В.В. Новые данные о возгонах и сублиматах Авачинского вулкана (2014–2015 гг.) // Вулканизм и связанные с ним процессы: Материалы региональной научной конференции вулканологов. Петропавловск-Камчатский: ИВиС, 2016. С. 400–405.

Охунов Р.В., Ёров З.Ё., Негматов И.И. Атлас-справочник угольного месторождения Фон-Ягноб. Душанбе, 2017. 170 с.

Паутов Л.А., Мираков М.А., Махмадишариф С., Карпенко В.Ю., Файзиев А.Р. Находка самородного теллура в возгонах природного подземного пожара в урочище Кухи-Малик на Фан-Ягнобском угольном месторождении (Таджикистан) // Новые данные о минералах. 2019. Т. 53. С. 95–99.

Рундквист Д.В. О комплексных двойниках касситерита // ЗВМО. 1959. Вып. 88(3). С. 225–233.

Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Янаскурт В.О., Ханин Д.А., Сидоров Е.Г. Касситерит из фумарольных эксгалляций вулкана Толбачик (Камчатка): химический состав и морфогенетические особенности // Новые данные о минералах. 2019. Т. 53. Вып. 3. С. 60–70.

Сандалов Ф.Д., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Янаскурт

В.О., Агаханов А.А., Сидоров Е.Г., Бритвин С.Н. Богатый халькофильными элементами (Sb, Sn, Te) рутил и высококислотистые разновидности трипугита и касситерита из возгонов активных фумарол вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) // ЗВМО. 2020. Вып. 2. С. 22–41.

Средние содержания элементов-примесей в минералах. М.: Недра, 1973. 208 с.

Сокол Э.В. Минералообразование в процессах пирогенного метаморфизма. Диссертация на соискание ученой степени доктора геол.-минерал. наук: 25.00. 05. Новосибирск, 2003. 461 с.

Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Шарыгин В.В., Калугин В.М. Пирогенный метаморфизм. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 307 с.

Стулов Н.Н. О двойниковых сростаниях касситерита // ЗВМО. 1953. Вып. 82(1). С. 22–31.

Тихомиров Н.И., Хохлов В.В. Акцессорные элементы в касситеритах Забайкалья // ЗВМО. 1980. Вып. 4. С. 434–442.

Цирвинский П.Н. Избранные труды. Искусственное получение минералов в XIX столетии. М.: Наука, 1995. 510 с.

Шарыгин В.В., Сокол Э.В., Белаковский Д.И. Фаялит-секанинаитовые паралавы Раватского угольного пожара (Центральный Таджикистан) // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 8. С. 910–932.

Шефер Г. Химические транспортные реакции (Транспорт неорганических веществ через газовую фазу и его применение). М.: Мир, 1964. 190 с.

Фозилов Д.Н., Алидов Б.А. Элементы-примеси в углях каменноугольного месторождения Фан-Ягноб // Известия Академии наук Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. 2017. № 2. С. 101–110.

Belakovski D.I. Die Mineralien der brennenden Kohleflöze von Ravat in Tadshikistan // Lapis. 1990. B. 15. H. 12. S. 21–26 (in German).

Bernstein L. R. Germanium geochemistry and mineralogy // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1985. Vol. 49. № 11. P. 2409–2422.

Corsini F. La cassiterite fra i prodotti fumarolici dell'Etna // Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti. Serie 8. 1967. Vol. 42. № 4. P. 530–537.

Eugster H.P. Minerals in hot water // American Mineralogist. 1986. Vol. 71. № 5/6. P. 655–673.

Getahun A., Reed M.H., Symonds R. Mount St. Augustine volcano fumarole wall rock alteration: mineralogy, zoning, composition and numerical models of its formation process // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 1996. Vol. 71. № 2/4. P. 73–107.

Kong S., Xu J., Lin G., Zhang S., Dong W., Wang J., Huang F. A rationally designed 3D interconnected porous tin dioxide cube with reserved space for volume expansion as an advanced anode of lithium-ion batteries // Chemical Communications. 2020. Vol. 56. № 71. P. 10289–10292.

Lapham D.M., Barnes J.H., Downey W.F., Finkelman R.B. Mineralogy associated with burning anthracite deposits in eastern Pennsylvania: Mineral Resource Report 78 // Pennsylvania Geological Survey, Harrisburg. 1980. 82 p.

Laufek F., Veselovský F., Drábek M., Kříbek B., Klementová M. Experimental formation of Pb, Sn, Ge and Sb sulfides, selenides and chlorides in the presence of sal ammoniac: A contribution to the understanding of the mineral formation

processes in coal wastes self-ignition // International Journal of Coal Geology. 2017. V. 176. P. 1–7.

Liu L.G. A. Fluorite Isotype of SnO_2 and a New Modification of TiO_2 ; Implications for the Earth's Lower Mantle // Science. 1978. Jan 27. 199(4327):422-5. DOI: 10.1126/science.199.4327.422

Lou X.W., Wang Y., Yuan C., Lee J.Y., Archer L.A. Template-free synthesis of SnO_2 hollow nanostructures with high lithium storage capacity // Advanced Materials. 2006. Vol. 18. № 17. P. 2325–2329.

Nowak K., Galuskina I., Galuskin E. Greenockite Whiskers from the Bytom Burned Coal Dump, Upper Silesia, Poland // Minerals. 2020. V. 10(5). 470. P. 1–24.

Pavlova G.G., Palessky S.V., Borisenko A.S., Vladimirov A.G., Seifert T., Phan L.A. Indium in cassiterite and ores of tin deposits // Ore Geology Reviews. 2015. 66. P. 99–113.

Pautov L.A., Mirakov M.A., Siidra O.I., Faiziev A.R., Nazarchuk E.V., Karpenko V.Y., Makhmadsharif S. Falgarite, $\text{K}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_5$, a new mineral from sublimates of a natural underground coal fire at the tract of Kukhi-Malik, Fan-Yagnob coal deposit, Tajikistan // Mineralogical Magazine. 2020. Vol. 84(3). P. 455–462.

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchepalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization // European Journal of Mineralogy. 2018. Vol. 30. P. 305–322.

Pebal L. Ueber die künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1861. Bd. 120. № 2. S. 176–187.

Watanabe A., Kikuchi T., Tsutsumi M., Takenouchi S., Uchida K. Solid solubility of GeO_2 in SnO_2 // Journal of the American Ceramic Society. 1983. Vol. 66. № 7. P. 104–105.

Wöhler W. Künstliche Bildung von krystallisirtem Schwefelkies // Liebigs Annalen. 1836. Bd. 17. S. 260.