
Научная статья

УДК 549.01

DOI: 10.31084/2619-0087/2024-2-9

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГИПЕРГЕННОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ ЗИГАЗИНО-КОМАРОВСКОЙ СВИТЫ РАЗРЕЗА КАГАРМАНОВО (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

А. А. Самигуллин, С. В. Мичурин

Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, 450077, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 16/2, samigullinaidar85@gmail.com

Впервые в обнажении зигазино-комаровской свиты среднего рифея Башкирского мегантиклинория около д. Кагарманово в Белорецком районе Республики Башкортостан описывается поздняя гипергенная минерализация. В разрезе вскрываются тектонизированные породы: песчаники, алевролиты, глинистые и низкоуглеродистые сланцы. Геологическими наблюдениями выявлено широкое развитие по черным сланцам гипергенных сульфатных минералов, которые образуют в них маломощные желто-коричневые прослои, светло-серые, белые и желтые наросты и натечи площадью несколько десятков дм². Данными растровой электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа и рентгенофазовой порошковой дифрактометрии подтверждено присутствие минералов групп копиапита (копиапит, феррикопиапит) и галотрихита (пиккерингит). Наиболее интенсивно образование гипергенной минерализации происходило в современных условиях в течение последних 15 лет после вскрытия пород при строительстве автодороги Белорецк — Старосубхангулово. На формирование сульфатных минералов наибольшее влияние оказали дислоцированность пород, присутствие черных сланцев, содержащих обильную сульфидную минерализацию и C_{org} , воздействие инфильтрационных и, возможно, метеорных вод. Образование минералов происходило на геохимическом барьере, и является промежуточным этапом в процессе миграции и распределения элементов в условиях зоны гипергенеза. Результаты проведенного изучения необходимо учитывать при проведении геоэкологического мониторинга процессов загрязнения окружающей среды и представляют интерес для будущих детальных минералогических исследований.

Ключевые слова: черные сланцы, гипергенез, копиапит, пиккерингит, алуноген, Кагармановский разрез, Южный Урал

Благодарности: Исследование выполнено в рамках госзаданий ИГ УФИЦ РАН № FMRS-2022–0012 и № FMRS-2022–0015.

Original article

FIRST DATES ABOUT HYPERGENE MINERALIZATION OF BLACK SHALES OF ZIGAZA-KOMAROVO FORMATION OF KAGARMANOVO SECTION (SOUTHERN URALS)

A. A. Samigullin, S. V. Michurin

Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Karl Marx str. 16/2, Ufa, 450077, Russia; samigullinaidar85@gmail.com

Для цитирования: Самигуллин А. А., Мичурин С. В. Первые данные по гипергенной минерализации черных сланцев зигазино-комаровской свиты разреза Кагарманово (Южный Урал) // Геологический вестник. 2024. №2. С. 117–129. DOI: 10.31084/2619-0087/2024-2-9

For citation: Samigullin A. A., Michurin S. V. (2024) First dates about hypergene mineralization of black shales of Zigaza-Komarovo Formation of Kagarmanovo section (Southern Urals). *Geologicheskii vestnik*. 2024. No. 2. P. 117–129. DOI: 10.31084/2619-0087/2024-2-9

© А. А. Самигуллин, С. В. Мичурин, 2024

For the first time, late hypogene mineralization is described in the outcrop of the Zigaza-Komarovo Formation of the Middle Riphean of the Bashkir meganticlinorium near the Kagarmanovo village in the Beloretsk region of the Republic of Bashkortostan. The section reveals tectonized rocks: sandstones, siltstones, clayey and low-carbon shales. Geological observations have revealed the widespread development of supergene sulfate minerals in black shales, which form thin yellow-brown layers, light gray, white and yellow growths and deposits with a square of several tens of dm². Data from scanning electron microscopy, X-ray fluorescence analysis and X-ray powder diffractometry confirmed the presence of minerals of the copiapite (copiapite, ferricopiapite) and halotrichite (pickeringite) groups. The most intensive formation of hypogene mineralization has occurred under modern conditions over the past 15 years after the opening of rocks during the construction of the Beloretsk — Starosubkhangulovo highway. The formation of sulfate minerals was most influenced by the dislocation of rocks, the presence of black shales containing abundant sulfide mineralization and C_{org}, and the influence of infiltration and, possibly, meteoric waters. The formation of minerals occurred at a geochemical barrier, and is an intermediate stage in the process of migration and distribution of elements under the conditions of the hypergenesis zone. The results of the study must be taken into account when conducting geoecological monitoring of environmental pollution processes and are of interest for future detailed mineralogical studies.

Keywords: black shales, hypergenesis, copiapite, pickeringite, alunite, Kagarmanovo section, Southern Urals

Acknowledgements: The research was carried out on the subject № FMRS-2022–0012 and № FMRS-2022–0015 of the state tasks to the Institute of Geology UFRC RAS.

Введение

Геологические, минералогические, изотопные и геохимические особенности пород кагармановского разреза подробно рассматриваются в публикациях многих авторов [Ковалев и др., 1999; Ковалев, Мичурин, 2005; Сначёв и др., 2012]. В. Н. Пучков ранее в связи с проложением новой асфальтовой автодороги Белорецк — Старосубхангулово рекомендовал обратить внимание на это обнажение из-за вскрытия в нем мощных «свежих» выходов черных сланцев (до ~25 м), которые могли быть концентраторами золота и элементов платиновой группы [Сначёв и др., 2015; Сначёв, Пучков, 2010]. Позднее, в 2022 г., одним из авторов настоящего сообщения, А. А. Самигуллин, при геологическом изучении описываемого разреза обнаружены тонкие светло-серые и желто-коричневые прослои, а также многочисленные белые и желтые наросты и натёки гипергенных образований площадью несколько десятков дм², которые издавали сильный запах сероводорода и были приурочены к уже полуоплывшим выходам черных углеродсодержащих сланцев.

Поведение сульфатных минералов в зоне окисления сульфидных и колчеданных месторождений привлекает значительное внимание исследователей [Jamieson et al., 2005; Белогуб, 2009; Блинов и др., 2013; Русаль, 2015, 2018; Блинов, 2016; Paramanick et al., 2021]. Минералогические разновидности гипергенных сульфатов также уже давно вызывают пристальный интерес специалистов-минералогов

[Lausen, 1928; Кашкай, Алиев, 1960; Christidis, Rentzeperis, 1976; Parafiniuk, 1991; Majzlan, Kiefer, 2006; Огородова и др., 2021]. Кроме того, с точки зрения геоэкологии, гипергенные сульфаты выступают в роли концентраторов и минералов-носителей большого количества химических элементов, многие из которых являются токсичными и при этом мигрируют как в кислых, так и щелочных средах, распространяясь на большие расстояния от места загрязнения [Русаль, 2015]. К тому же уникальность этого разреза заключается в том, что обнаруженных обильных гипергенных образований не было 10–15 лет назад. Они формируются прямо сейчас, образно говоря, на наших глазах, и, как установлено нами, являются водорастворимыми и легко выщелачиваются.

Все это побудило авторов к написанию данной статьи, которая не претендует на получение полных результатов минералогического изучения. Наша цель — дать краткую минералогическую и геохимическую характеристику установленных водных сульфатов и попытаться понять природу гипергенной минерализации, а также обратить внимание исследователей на современный уникальный геологический феномен.

Геологическое описание разреза

Кагармановский разрез обнажается в придорожной выемке автотрассы Белорецк — Старосубхангулово в 300–500 м южнее д. Кагарманово. В тектоническом плане описываемый разрез

располагается в зоне сочленения регионального Узяно-Серменевского надвига северо-восточного простирания и субмеридионального взброса меньшего порядка (рис. 1).

Геологическое описание разреза основывается в целом на исследовании [Ковалев, Мичурин, 2005]. В указанной работе говорится о том, что кагармановский разрез приурочен к терригенным отложениям зильмердакской свиты верхнего рифея. Однако согласно геологической карте (1:200 000, [Ларионов, Цветкова, 2003]), названные отложения залегают в 2–3 км северо-восточнее разреза, а в нем обнажаются породы амбарской подсвиты зигазино-комаровской свиты (см. рис. 1). В данной статье мы опирались на государственную геологическую карту. В описываемом обнажении с юга-юго-запада на север-северо-восток в крест простирания (стратиграфически снизу вверх) вскрываются семь интервалов (рис. 2, а):

1. Светлые зеленовато-серые глинистые сланцы, тектонизированные, образующие микроскладки. Контакт со следующим слоем представляет собой тектоническую зону мощностью 30–40 см, выполненную глинистым материалом светло-желтого цвета. Мощность ~25 м.

2. Светло-серые мелко-, среднезернистые кварцевые песчаники и кварцито-песчаники, толстоплитчатые, грубо рассланцеванные. Мощность ~12 м.

3. Темные до черного цвета, тонкополосчатые, низкоуглеродисто-глинистые, пиритизированные сланцы, в которых слойки черного углеродсодержащего материала переслаиваются со светлыми кварцсодержащими алевритовыми слойками. Тонкозернистые сегрегации пирита линзообразной формы, изредка по удлинению достигающих 10 см при мощности до 3 см, приурочены к светлым кварц-серицитовым слойкам и согласны со слоистостью вмещающих пород. В начале интервала присутствуют зоны дробления, а сланцы тонко рассланцованы и гофрированы. Мощность ~20 м.

4. Тонкое переслаивание светло-серых алевролитов и зеленых сланцев. Породы сильно дислоцированы. В них отмечаются кварцевые жилы, количество которых увеличивается в начале интервала, где они имеют сложную ветвящуюся форму и часто будинированы. Мощность ~30 м.

5. Светло-серые, средне-, мелкозернистые кварцито-песчаники, сильно тектонизированные с зонами до 30–40 см, выполненными апосланцевым материалом желтовато-бурого и белого цветов, иногда «кварцевой сыпучкой». Мощность ~10 м.

6. Тонко- и среднеполосчатые зеленые сланцы алевро-пелитовой структуры и слоистой, сланцеватой и микроплойчатой текстуры. Присутствуют обособления неправильной формы, представленными смятыми микрослойками кварц-серицитового состава с нитевидными черными субпараллельными слойками углерод (?) -содержащего материала.

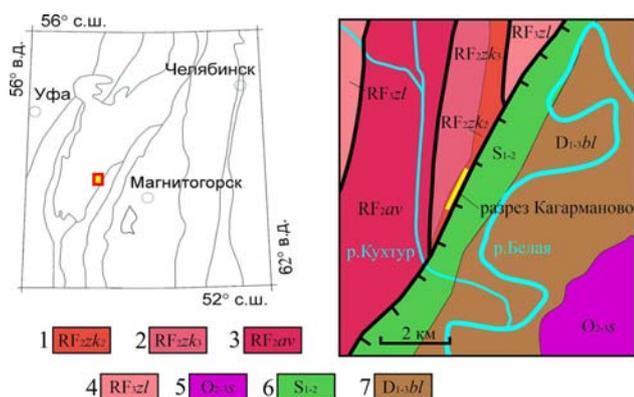


Рис. 1. Фрагмент геологической карты юго-восточной части Башкирского мегантиклинория в районе д. Кагарманово, по [Ларионов, Цветкова, 2003] с некоторыми изменениями

Fig. 1. Fragment of a geological map of the southeastern part of the Bashkir meganticlinorium in the area of the village of Kagarmanovo, after [Larionov, Tsvetkova, 2003] with some changes

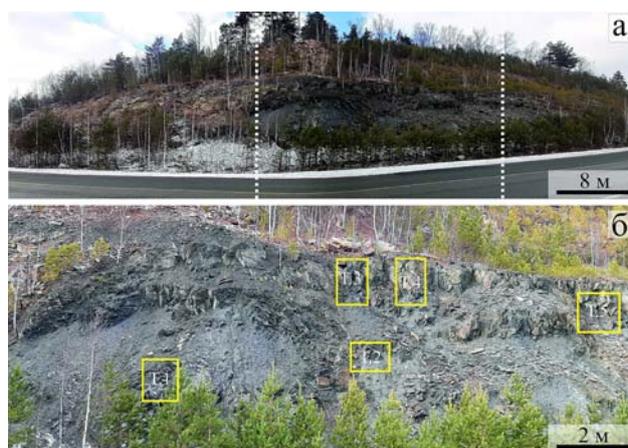


Рис. 2. Фото разреза Кагарманово

Условные обозначения: а – общий вид, белые пунктирные линии маркируют черносланцевую толщу; б – черносланцевая толща с точками гипергенной минерализации.

Fig. 2. Photo of the Kagarmanovo section

Legend: а – general view, white dotted lines mark the black shale formation; б – black shale strata with points of hypergene mineralization.

Рудный минерал основной массы представлен кубическим субидиоморфным окисленным пиритом. Мощность ~9 м.

7. Переслаивание зеленовато-серых, тонкослоистых и рассланцеванных глинистых сланцев и светло-серых тонко- и среднеплитчатых песчаников, субсогласно смятых со сланцами. Мощность ~30 м.

Обнаруженная обильная гипергенная минерализация приурочена к слою 3 черных тонкопосчатых низкоуглеродисто-глинистых пиритизированных сланцев (рис. 2 б) и в других слоях явно не видна. Слои 1–5 преимущественно хорошо обнажаются в западной выемке вдоль автотрассы, 5–7 — в восточной. Песчаники слоя 2, вероятно, надвинуты на черные сланцы слоя 3.

Методы исследований

Настоящее изучение проведено по образцам, отобраным А. А. Самигуллиным из зоны гипергенеза кагармановского разреза с 2022 по 2023 гг. Были отобраны штучные пробы чёрных сланцев и гипергенных образований весом 200–500 грамм вкрест простирания разреза. При выполнении работы использованы методы: рентгенофлюорисцентный анализ, рентгенофазовый анализ (порошковая дифрактометрия), растровая электронная микроскопия. Из образцов было изготовлено 8 аншлифов.

Электронно-микроскопические исследования и изучение состава минералов проводились на сканирующем электронном микроскопе TescanVega 4 Compact с энерго-дисперсионным анализатором Xplorer 15 Oxford Instruments. Обработка спектров производилась автоматически при помощи программного пакета AzTec One с использованием методики TrueQ. Параметры съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда в диапазоне 3–4 нА, время накопления спектра в точке 20 секунд в режиме «Point&ID».

Методом рентгенофлуоресцентного анализа в порошковых пробах определялся химический состав пород и их микроэлементный состав (Zr, Y, Sr, Rb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Nb, Ga) (спектрометр VRA-30, Carl Zeiss с рентгеновской трубкой с W-анодом (30–40 кВ, 40 мА). Предел обнаружения для петрогенных оксидов составлял 0.01–0.1 мас. %, для микроэлементов — около 0.001 мас. %.

Для установления минералов использован рентгеновский дифрактометр ДРОН-4 (аналитик Г. С. Ситдикова) в порошковых пробах навеской

0.5–1 г. Съемка выполнялась в $Cu\ K\alpha$ излучении с шагом 0.02° в области Брэгговских углов $4\text{--}60^\circ$ и временем счета, равным 10 с. Для расчетов использовалась длина волны $K\alpha_1=1.54060\text{ \AA}$, полученная при напряжении и токе на рентгеновской трубке 40 кВ и 40 мА. Определение минералов проводилось по набору их межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на дифрактограмме, ориентируясь на отражения минералов из открытой базы данных МИНКРИСТ Института экспериментальной минералогии РАН (Черноголовка). Кроме того, по результатам рентгенофазового анализа минералогический состав проб диагностировали с помощью программного обеспечения Jade 9 (Materials Data, Калифорния). Количественный анализ фаз проводили с помощью программного обеспечения SiroQuant 4 (Sietronics Pty Ltd, Австралия). Все аналитические исследования проведены в ИГ УФИЦ РАН, Уфа.

Результаты исследования

Химический состав сланцев и гипергенных образований

В химическом составе сланцев (табл. 1, обр. kaгарman1) отмечаются несколько пониженные содержания петрогенных оксидов SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , K_2O по сравнению с кларковыми содержаниями в глинах по К. Таркьяну и К. Ведеполу [Войткевич и др., 1990] и высокие (7.48 мас. %) концентрации ППП (потери после прокаливания). Последние, вероятно, в большей степени связаны с термическим разложением примесных гипергенных водных сульфатных минералов, чем с выделением гидроксильной группы из слюд. На это указывает высокое содержание SO_3 в рассматриваемом образце (8.48 мас. %). Следует отметить, что в нем концентрации Ni, Cu, Y, Zr примерно в полтора раза выше, чем кларк в глинах для этих элементов по К. Таркьяну и К. Ведеполу [Войткевич и др., 1990], а V, Zn, Sr — ниже, Cr, Co, Rb — равны их кларковым содержаниям. Повышение доли сульфатных минералов во всех других образцах, представленных в табл. 1, которое выражено в росте количества в них SO_3 , сопровождается дальнейшим уменьшением концентрации петрогенных оксидов SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , K_2O и сравнительно резким ростом Fe_2O_3 (кроме обр. Sulfat bel). В них в несколько раз увеличиваются содержания Co,

а Ni, Cu, изредка и в меньшей степени Zn, имеют явную тенденцию к повышению их содержаний до 227, 157, 82 г/т соответственно. В образце гипергенного образования белого цвета (Sulfat bel, см. табл. 1) концентрации SO₃ и Al₂O₃ резко преобладают среди других оксидов при их низких содержаниях за исключением MgO. В этом образце значительно увеличиваются концентрации Ni до 1013 г/т, что почти в 15 раз выше его кларка в глинах, а Cu и в меньшей степени Zn имеют превышение в 2.3–5.8 раз.

По результатам рентгенофазового анализа обнаруженные светлые и желтые наросты в разрезе Кагарманово представлены в основном смесью сульфатов Fe, Al, Mg, из которых в пробах желтого цвета преимущественное развитие имеет копиапит

и феррикопиапит с общей кристаллохимической формулой Fe²⁺Fe³⁺₄(SO₄)₆(OH)₂·20(H₂O), в пробах белого цвета — пиккерингит, MgAl₂(SO₄)₄·22(H₂O) (табл. 2). Феррикопиапит отличается от копиапита значительным преобладанием трехвалентного Fe по сравнению с двухвалентным [Кашкай, Алиев, 1960].

Копиапит установлен по отражениям 18.41, 9.25, 5.59, 3.59 Å [Bayliss, Atencio, 1985] или 17.59, 8.96, 5.57, 3.54 Å [Fanfani et al., 1973]. Пиккерингит довольно определенно выявлен по отражениям 4.79, 4.11, 4.16, 2.68 (31) Å [Parafiniuk, 1991], алуноген — по 4.48, 13.34, 3.88, 3.70 Å [Fang, Robinson, 1976] (см. табл. 2).

Образцы T3, T4, Sulfat bel истерты и измерены дважды. В них количество минералов рассчитано с помощью программного обеспечения SiroQuant

Таблица 1 Химический состав углеродсодержащих сланцев и гипергенных сульфатных образований разреза Кагарманово
Table 1 Chemical composition of carbon-containing shales and supergene sulfate formations of the Kagarmanovo section

Компоненты	Образцы						
	kagarman1	kagarman2	T1	T2	T3	T4	Sulfat bel
SiO ₂ , мас.%	52.59	30.27	2.94	3.73	1.05	1.86	2.42
TiO ₂	0.74	0.52	0.10	0.11	0.07	0.07	0.04
Al ₂ O ₃	16.24	12.38	5.94	7.46	4.29	3.98	12.89
Fe ₂ O ₃	6.38	8.55	16.21	14.07	20.57	22.29	1.95
MnO	0.03	0.05	0.07	0.05	0.02	0.02	0.08
CaO	<0.20	0.48	0.47	0.29	0.33	0.26	0.34
MgO	1.72	1.92	2.22	1.90	1.06	0.50	3.89
Na ₂ O	0.22	0.06	0.05	0.09	0.05	0.05	0.05
K ₂ O	5.09	3.06	0.66	0.69	0.48	0.49	0.40
P ₂ O ₅	0.09	0.08	0.09	0.06	0.06	0.06	0.06
SO ₃	8.48	20.72	37.74	39.01	39.72	38.04	46.71
ППП	7.48	21.24	34.13	33.15	31.63	31.92	31.96
Сумма	99.06	99.33	100.63	100.62	99.33	99.55	100.80
V, г/т	111	71	18	22	22	33	<10
Cr	95	66	49	57	51	42	34
Co	18	41	97	73	131	173	<5
Ni	98	131	227	99	108	74	1013
Cu	62	80	157	57	41	28	262
Zn	58	61	82	80	47	34	217
Rb	142	87	22	19	23	30	6
Sr	38	28	9	6	6	10	7
Y	37	24	15	12	8	6	11
Zr	189	116	30	47	25	30	29

4 и «вручную», ориентируясь на интенсивность отражений и открытую базу данных МИНКРИСТ (табл. 3). В целом проведенный анализ показал низкие вариации в содержаниях сульфатных минералов в гипергенных образованиях кагармановского разреза. Содержания минералов группы копиапита в пробах, обчисленных «вручную», варьируют от ~35 до ~55%, пиккерингита — до ~75% и имеют между собой обратную корреляцию. В случае, когда в образцах преобладают копиапиты, пиккерингит отмечается в количестве нескольких процентов и, наоборот, при преобладании пиккерингита минералы группы копиапита имеют наименьшее развитие (<5%). Во всех пробах фиксируется присутствие алуногена ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$) на уровне 8–15% и, возможно, микасаита ($Fe_2(SO_4)_3$) и алунита ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$), которые пока не подтвердились данными электронной микроскопии. При незначительных концентрациях, их линии часто перекрываются другими минералами. Так, например, основные отражения микасаита 6.00 и 4.38 Å [Christidis, Rentzeperis, 1976] не видны из-за одних из главных рефлексов копиапита и алуногена (см. табл. 2).

Минералогические особенности гипергенных образований

Макроскопически вид гипергенной сульфатной минерализации разреза Кагарманово представлен на рис. 3 и 4. Химический состав сульфатных

минералов, определенный на электронном микроскопе (табл. 4), хорошо соответствует копиапиту, пиккерингиту и алуногену. BSE-изображения гипергенных сульфатных минералов разреза Кагарманово приведены на рис. 5.

Обсуждение результатов

Полученные данные показывают, что в Кагармановском разрезе гипергенные сульфаты приурочены только к выходу черных сланцев. Ранее отмечено [Ковалев, Мичурин, 2005], что породы разреза тектонизированы, образуют микроскладки, часто будинированы, сланцы тонко рассланцованы, сильно дислоцированы и гофрированы, иногда контакты между слоями в силу разных реологических характеристик пород представляют собой тектонические зоны, выполненные глинистым материалом светло-желтого цвета. Кроме того, черные сланцы в рассматриваемом разрезе имеют наибольшие содержания сульфидов и $C_{орг}$, равных соответственно >1 и 2.6 мас. % [Мичурин и др., 2004]. Изотопный состав серы сульфидов, представленных преимущественно пиритом, характеризуется постепенным снижением значений $\delta^{34}S$ с 16.4 до 8.9‰ и резко отличается от такового в сульфидах из зеленовато-серых сланцев ($\delta^{34}S$ от –11.1 до –1.4‰). Фиксируется четкое увеличение положительных значений $\delta^{34}S$ в зависимости от роста в черных сланцах количества сульфи-

Таблица 2 Межплоскостные отражения (d , Å) и их относительная интенсивность (%) в основных сульфатных минералах из гипергенных образований кагармановского разреза
Table 2 Interplanar reflections (d , Å) and their relative intensity (%) in basic sulfate minerals from supergene formations of the Kagarman section

Копиапит (феррикопиаптит)				Пиккерингит		Алуноген	
d ($I_{отн}$) эталон	d ($I_{отн}$) обр. Т1	d ($I_{отн}$) эталон	d ($I_{отн}$) обр. Т4	d ($I_{отн}$) эталон	d ($I_{отн}$) обр. Sulfat bel	d ($I_{отн}$) эталон	d ($I_{отн}$) обр. Sulfat bel
18.40 (100)	18.41 (82.1)	17.88 (100)	17.59 (100)	3.50 (100)	3.50 (100)	4.49 (100)	4.48 (100)
9.23 (100)	9.25 (100)	8.94 (64.4)	8.96 (98.2)	4.80 (100)	4.79 (88.4)	4.39 (97.4)	4.38 (<i>nep</i>)
5.57 (70)	5.59 (80.3)	5.53 (45.3)	5.57 (52.5)	4.30 (58)	4.30 (64.9)	4.32 (77.8)	4.30 (<i>nep</i>)
3.58 (60)	3.59 (59.8)	3.55 (23.9)	3.54 (54.5)	4.11 (47)	4.11 (53.2)	13.48 (75.9)	13.34 (46.9)
6.15 (60)	6.15 (53.6)	3.53 (23.9)	3.54 (54.5)	4.16 (35)	4.16 (39)	3.97 (62.6)	3.98 (88.4)
3.49 (60)	3.50 (99.5)	5.96 (23.9)	6.00 (52.5)	2.67 (28)	2.68 (31)	3.92 (47.3)	3.88 (47.7)
4.20 (40)	4.20 (44)	6.83 (17.8)	6.88 (12.6)	4.36 (22)	4.38 (38.2)	3.68 (39.7)	3.70 (32.8)

Примечание. Курсивом выделены перекрывающиеся отражения (*nep* – отмечено курсивом). Использованы эталоны для копиапита из [Bayliss, Atencio, 1985] и [Fanfani et al., 1973], пиккерингита – [Parafiniuk, 1991], алуногена – [Fang, Robinson, 1976].
Note. Overlapping reflections are in italics (translated – marked in italics). We used standards for copiapite from [Bayliss, Atencio, 1985] and [Fanfani et al., 1973], pickeringite – [Parafiniuk, 1991], and alunogen – [Fang, Robinson, 1976].

Таблица 3 Минеральный состав сульфатов разреза Кагарманово по данным дифрактометрического анализа (%)
Table 3 Mineral composition of sulfates from the Kagarmanovo section according to diffractometric analysis (%)

Минерал	T1	T2	T3		T4		Sulfat bel	
Копиапит	43	43	43	50	—	33	—	5
Феррикопиапит	—	—	36	35	82.37	55	—	5
Пиккерингит	39	31	—	<5?	—	<5?	82	75
Алуноген	13	23	21	10	—	8	12	15
Алунит?	—	—	—	5	—	5	—	5

Примечание. Образцы T3, T4, Sulfat bel истерты и измерены дважды. В них количество минералов рассчитано с помощью программного обеспечения SiroQuant 4 (первый столбец в каждом образце) и «вручную», ориентируясь на интенсивность отражений и открытую базу данных МИНКРИСТ (второй столбец). Прочерк – минерал не установлен.

Note. Samples T3, T4, Sulfat bel were ground and measured twice. In them, the amount of minerals is calculated using the SiroQuant 4 software (first column in each sample) and «manually», focusing on the intensity of reflections and the open MINCRYST database (second column). A dash means the mineral has not been identified.

Таблица 4 Химический состав сульфатных минералов по данным электронной микроскопии
Table 4 Chemical composition of sulfate minerals according to electron microscopy

№ п/п	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃	FeO	Всего
1	3.65	10.38	36.49	0	50.52
2	4.43	11.54	43.31	0	59.28
3	4.58	12.6	39.74	0	56.92
4	4.7	13.25	39.6	0	57.55
5	4.46	12.55	39.48	0	56.49
6	3.09	10.72	39.12	0	52.93
7	4.86	13.4	41.29	0	59.55
8	4.84	13.08	40.02	0	57.94
9	4.48	11.57	43.97	0	60.02
10	4.42	12.32	39.05	0	55.79
11	5.23	12.49	46.33	0	64.05
12	0	17.66	43.99	3.87	65.52
13	0	17.19	43.54	3.94	64.67
14	0	17.12	43.99	4.51	65.62
15	0	2.83	44.99	26.53	74.35
16	0	4.1	43.85	25.64	73.59
17	0	2	44.32	26.82	73.14
18	0	13.6	42.15	23.66	79.41
19	0	3.78	43.96	24.75	72.49

Примечание: номера анализов 1–11 — отвечают составу пиккерингита, 12–14 — составу алуногена, 15–19 — копиапиту
 Note: Analysis numbers 1–11 correspond to the composition of pickeringite, 12–14 — alunogen, 15–19 — alunogen.

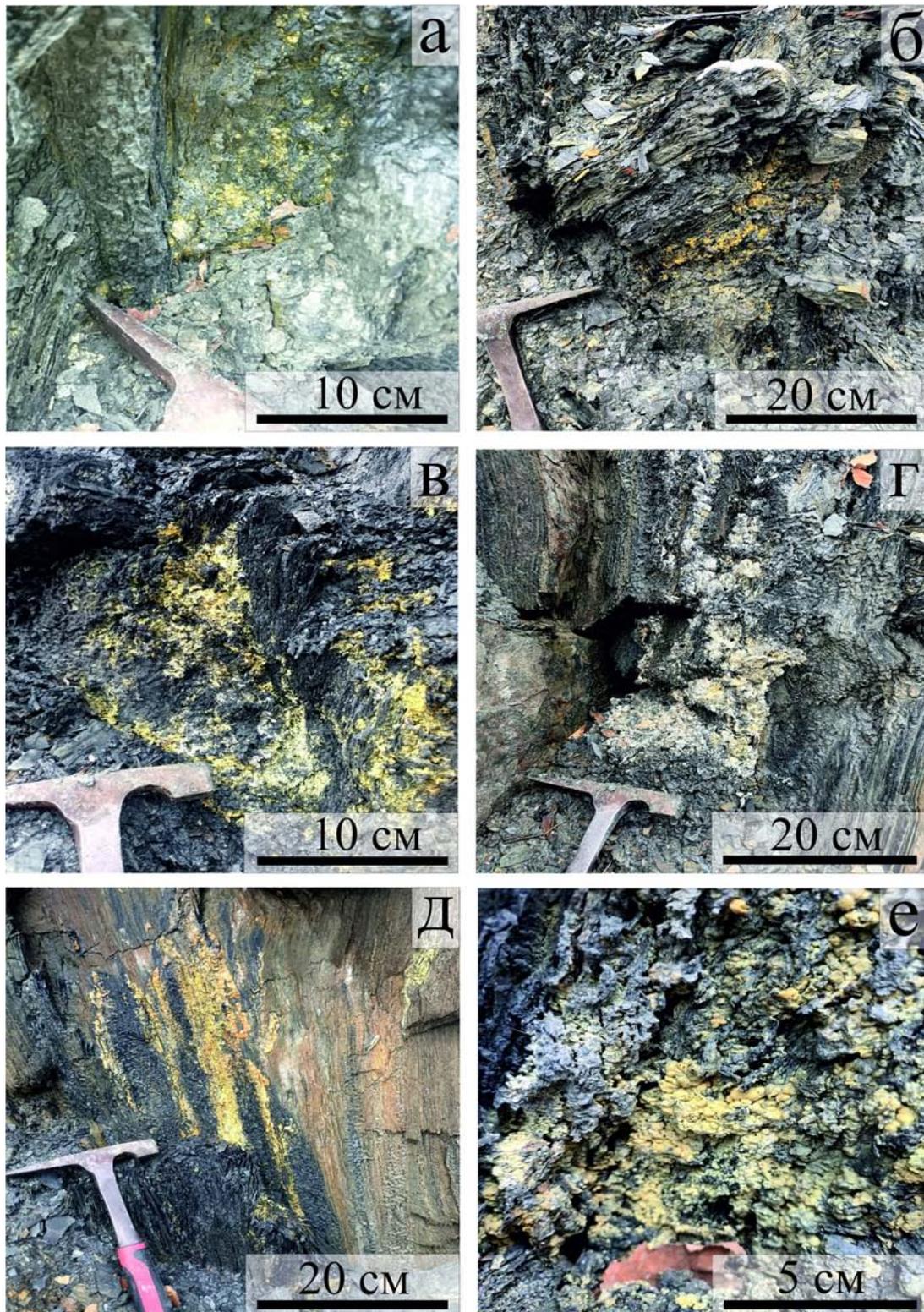


Рис. 3. Внешний вид точек гипергенной сульфатной минерализации разреза Кагарманово

Условные обозначения: а – точка гипергенной минерализации №1, б – точка №2, в – точка №3, г – точка №3, д – точка №4, е – точка №5. Расположение точек указаны на рисунке 26.

Fig. 3. Appearance of points of hypergene sulfate mineralization of the Kagarmanovo section

Legend: а – point of hypergene mineralization №1, б – point №2, в – point №3, г – point №3, д – point №4, е – point №5. Points location see fig. 26.

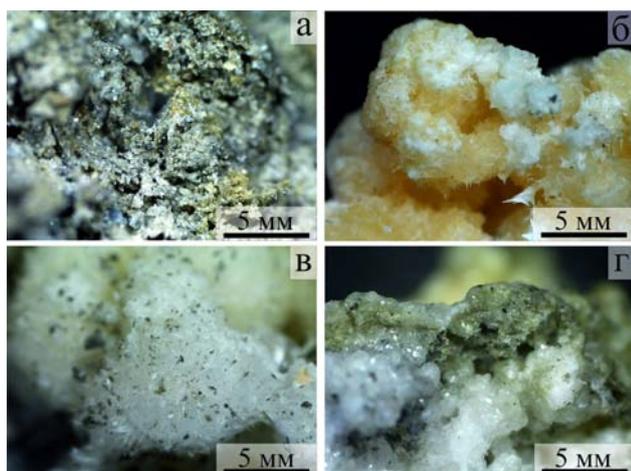


Рис. 4. Внешний вид сульфатных минералов разреза Кагарманово под бинокулярным микроскопом

Условные обозначения: а – копиапит с чёрным сланцем, б – жёлтый копиапит с белым пиккерингитом, в – пиккерингит, г – пиккерингит.

Fig. 4. Appearance of sulfate minerals of the Kagarmanovo section under a binocular microscope

Legend: a – copyapite with black shale, б – yellow copyapite with white pickeringite, в – pickeringite, г – pickeringite.

дов, что указывает сульфатный источник серы при их образовании и процессов сульфат-редукции, протекающих, наиболее вероятно, с участием органического вещества [Мичурин и др., 2004].

Все это создает определенные предпосылки для образования вторичных сульфатных минералов в зоне гипернеза. Рассланцеванность и дислоцированность предполагает большое количество трещин, которые могли быть путями движения водных или газовых растворов. Наличие больших количеств сульфидов железа и органического вещества также являются благоприятными факторами для образования гипергенных сульфатов по сульфидам.

Хорошо известно [Lausen, 1928; Кашкай, Алиев, 1960], что изменение сульфидных месторождений в зоне гипернеза происходят за счет реакций окисления сульфидных минералов и их перехода в сульфаты. Минералы группы копиапита образуются в гипергенных условиях в районах современной вулканической деятельности [Rodrigues, van Bergen, 2017], и очень часто при химическом выветривании железосодержащих минералов, особенно сульфидов, окисление которых обычно и приводит к образованию безводных и водных сульфатов, гидроксисульфатов и других соединений [Филиппова, 2004; Jamieson et al., 2005; Белогуб, 2009; Блинов и др., 2013; Блинов, 2016;

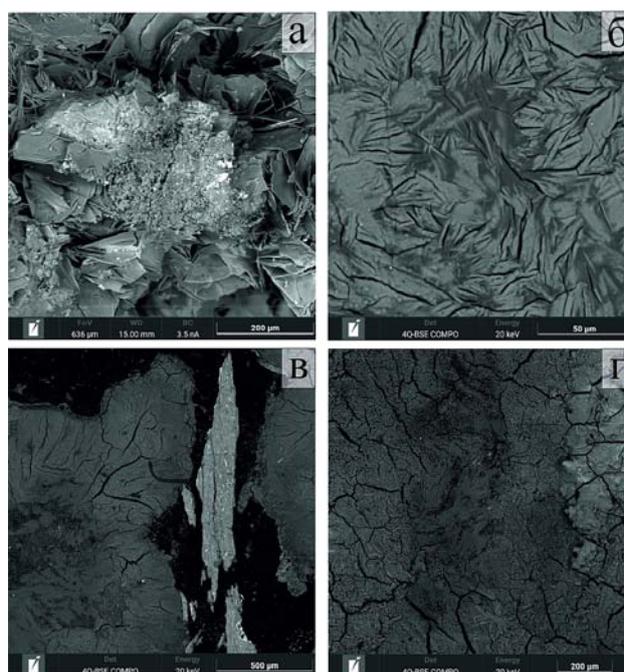


Рис 5. BSE-изображения гипергенных сульфатных минералов разреза Кагарманово

Условные обозначения: а – копиапит, б – пиккерингит, в – алуноген, г – алуноген и эпсомит.

Fig. 5. BSE images of supergene sulfate minerals from the Kagarmanovo section

Legend: a – copyapite, б – pickeringite, в – alunogen, г – alunogen and epsomite.

Огородова и др., 2021 и мн. др.]. Наиболее распространенный в сульфидных месторождениях сульфид – пирит – сначала переходит в сульфат закиси железа $2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$. Сульфат закиси железа подвергается дальнейшему окислению и переходит в сульфат окиси железа $6FeSO_4 + 3H_2O + 1.5O_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe(OH)_3$. Так образуется микасайт. Сульфат окиси железа гидролизуется, давая гидрат окиси и серную кислоту $Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4$. Гидраты окиси железа трудно растворимы и не выносятся из зоны окисления. Серная кислота способствует дальнейшему переходу сульфидов в сульфаты металлов с выделением сероводорода $MeS + H_2SO_4 = H_2S + MeSO_4$. Все эти явления, наиболее вероятно, присутствовали и происходят в настоящее время в сульфидизированных черных сланцах кагармановского разреза, обогащенных органическим веществом.

Строение зон окисления и характер протекающих в них процессов зависят от некоторых региональных (климатический, морфолого-тектонический и другие) и различных локальных

(минеральный состав, структурные и текстурные особенности пород, их условия залегания) факторов [Белогуб, 2009; Блинов и др., 2013; Блинов, 2016]. Важно подчеркнуть, что реакции окисления сульфидов являются экзотермическими и сопровождаются выделением значительного количества теплоты. Когда сульфидные руды вступают в непосредственное соприкосновение с большим количеством кислорода, процессы окисления сульфидов могут протекать очень интенсивно с повышением температуры до 300 °С и выше с выделением обильного количества удушливых газов. Ранее фиксировалось, что интервал развития черных сланцев в разрезе Кагарманово испытал воздействие наиболее высоких температур вплоть до 320–390 °С [Мичурин и др., 2004]. Может быть, это явилось отражением протекавших здесь экзотермических процессов окисления сульфидов, происходивших ранее.

Возможно, не случайно, что гипергенные сульфаты кагармановского разреза образовались именно по пиритам из сланцев зигазино-комаровской свиты среднего рифея. По данным [Маслов и др., 2001], в черных сланцах названной свиты из всех аналогичных пород в рифейских подразделениях отмечается самое большое содержание органического вещества, достигающее около 4%. К тому же в отвалах крупнейшего Бакальского месторождения железа, перекрытого отложениями среднего рифея, ранее обнаружены копиапит и пиккерингит [Филиппова, 2004]. По данным указанного автора, сульфаты формируются на испарительном барьере, т. е. являются сезонными образованиями, появляющимися при определенных климатических условиях. Кристаллизуются они в виде выцветов, корочек, почковидных агрегатов. Помимо копиапита и пиккерингита здесь диагностированы ярозит ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), эпсомит ($Mg(SO_4) \cdot 7H_2O$), гексагидрит ($Mg(SO_4) \cdot 6H_2O$). Считается, что вовлечение литофильных элементов в фазы гидрохимической миграции говорит об интенсивном химическом выветривании породообразующих силикатов. Исследование микроэлементного состава показало, что основной примесью в копиапите и эпсомите является Mn (до 1.8%). На остальные микроэлементы приходится сотые доли процента. В копиапитах они образуют следующий ряд убывания: Ni > Co > Zn > Si > Pb > Cd.

Кроме того, необходимо отметить, что в условиях зоны гипергенеза формирование вторичных минералов на различных типах геохимических

барьеров является только промежуточным этапом в процессах переноса элементов, в частности, редкоземельных [Эпова и др., 2018]. Например, показано [Русаль, 2015], что сравнительно маловодные сульфаты группы роценита не образуются непосредственно по сульфидам, а являются продуктами дегидратации более водных членов сульфатного ряда: пиккеренгита, галотрихита и других, причем почти полностью заимствуют их катионный состав. Из этого следует, что наблюдаемые сегодня гипергенные сульфаты, сформированные по сульфидам из черных сланцев кагармановского разреза, не «долговечны», а являются только небольшой частью, временным явлением, в окислительно-восстановительных процессах преобразования коренных пород разреза Кагарманово.

Выводы

Впервые описаны гипергенные образования Кагармановского черносланцевого разреза. Установлено, что точки гипергенной минерализации расположены исключительно внутри сульфидизированной толщи черных сланцев. Гипергенные сульфаты и фосфаты Кагармановского разреза были образованы в результате окисления пирита. Детально описаны основные минералы: пиккерингит, копиапит, алуноген. Обнаружено несколько неидентифицированных минеральных видов, включающие цинк, марганец, железо — минералы из группы фосфатов и сульфатов. Гипергенные образования черносланцевой толщи разреза Кагарманово представляют собой большой интерес для дальнейших исследований, вероятно, может быть открыто несколько новых минеральных видов.

Список литературы

- Белогуб Е. В. Гипергенез сульфидных месторождений Южного Урала: Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. / СпбГУ. Санкт-Петербург, 2009. 40 с.
- Блинов И. А. Гипергенные минералы цинка на сульфидных месторождениях Южного Урала: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук / СпбГУ. Санкт-Петербург, 2016. 23 с.
- Блинов И. А., Белогуб Е. В., Маляренко М. Н. Зональность техногенных сульфатных выцветов Блявинского и Яман-Касинского колчеданных месторождений: природные данные и эксперимент // Литосфера, 2013. № 5. С. 111–121.
- Войткевич Г. В., Кокин А. В., Мирошников А. Е., Прохоров В. Г. Справочник по геохимии. М: Недра, 1990. 480 с.

Кашкай М. А., Алиев Р. М. Новый минерал кальциокопиаптит (тусиит) из группы копиаптитов и о характеристике этой группы вообще // Тр. Азербайдж. геогр. общ., 1960. С. 49–76.

Ковалев С. Г., Высоцкий И. В., Фаткуллин И. Р. Сложнодислоцированные углеродсодержащие толщи западного склона Южного Урала. Уфа: БГУ, 1999. 118 с.

Ковалев С. Г., Мичурин С. В. Геохимическая специализация углеродсодержащих толщ западного склона Южного Урала // Литология и полезные ископаемые, 2005. № 3. С. 281–291.

Ларионов Н. Н., Цветкова А. А. Государственная геологическая карта Российской Федерации. 1:200000. Южно-Уральская серия. N-40-XXII (Тукан). СПб.: МПР РФ, 2003.

Маслов А. В., Крупенин М. Т., Гареев Э. З., Анфимов Л. В. Рифей западного склона Южного Урала (классические разрезы, седименто- и литогенез, минерогения, геологические памятники природы). Том I. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2001. 351 с.

Мичурин С. В., Ковалев С. Г., Черникова Т. И. Изотопные и термобарогеохимические особенности углеродисто-глинистых сланцев в сложнодислоцированных зонах западного склона Южного Урала // Геологический сборник № 4. ИГ УНЦ РАН. Уфа: ООО «ДизайнПолиграфСервис», 2004. С. 130–136.

Огородова Л. П., Гриценко Ю. Д., Вигасина М. Ф., Косова Д. А., Мельчакова Л. В., Ксенофонтов Д. А., Дедушенко С. К. Физико-химическое и калориметрическое изучение алюмокопиаптитов и термодинамические свойства минералов копиаптитовой группы // Геохимия, 2021. Т. 66. № 3. С. 281–288.

Русаль О. С. Гипергенные сульфаты группы роценита Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения Забайкальского края // Вестник Томского государственного университета. 2015. № 400. С. 414–419. DOI: 10.17223/15617793/400/62

Русаль О. С. Физико-химическая модель образования гипергенных сульфатов на примере Шерловогорского месторождения // Геосферные исследования, 2018. № 3. С. 51–57. DOI: 10.17223/25421379/8/5

Сначёв А. В., Пучков В. Н. Первые находки палладий-золото-редкометаллической минерализации в докембрийских углеродистых сланцах западного склона Южного Урала // Доклады Академии наук. 2010. Т. 433. № 1. С. 77–80.

Сначёв А. В., Сначёв В. И., Ардисламов Ф. Р. Прогнозные ресурсы золота в углеродистых отложениях Зигазино-Комаровской свиты Белорецкого метаморфического комплекса (Южный Урал) // Георесурсы. 2015. № 4–1 (63). С. 99–104.

Сначёв А. В., Сначёв В. И., Рыкус М. В., Савельев Д. Е., Бажин Е. А., Ардисламов Ф. Р. Геология, петрогеохимия и рудоносность углеродистых отложений Южного Урала. Уфа: ДизайнПресс, 2012. 208 с.

Филиппова К. А. Геохимия процессов техногенеза Бакальских железорудных месторождений (Южный Урал): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук / ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2004. 24 с.

Энова Е. С., Русаль О. С., Еремин О. В. Редкоземельные элементы в зоне гипергенеза Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения (Забайкальский край) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 8. С. 88–95.

Bayliss P., Atencio D. X-ray powder-diffraction data and cell parameters for copiapite-group minerals // Canadian Mineralogist 1985. V. 23. P. 53–56

Christidis P. C., Rentzeperis P. J. The crystal structure of rhombohedral $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ // Zeitschrift für Kristallographie. 1976. V. 144. P. 341–352.

Fanfani L., Nunzi A., Zanazzi P. F., Zanzari A. R. The copiapite problem: the crystal structure of a ferric copiapite // American Mineralogist 1973. V. 58. P. 314–322.

Fang J. H., Robinson P. D. Alunogen, $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Its atomic arrangement and water content // American Mineralogist 1976. V. 61, iss. 416. P. 311–317.

Jamieson H. E., Robinson C., Alpers C. N., McCleskey R. B., Nordstrom D. K., Peterson R. C. Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California // Chemical Geology. 2005. V. 215. P. 387–405. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2004.10.001

Lausen C. Hydrated sulphates formed under fumerolic conditions at the United Verde Mine // American Mineralogist. 1928. V. 13. P. 208.

Majzlan J., Kiefer B. An X-Ray- and neutron-diffraction study of synthetic ferric copiapite, $\text{Fe}_{143}(\text{SO}_4)_6(\text{OD},\text{OH})_2(\text{D}_2\text{O},\text{H}_2\text{O})_{20}$, and ab initio calculations on the structure of magnesiocopiapite $\text{MgFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{20}$ // The Canadian Mineralogist. 2006. V. 44. P. 1227–1237.

Parafiniuk J. Fibroferrite, slavikite and pickeringite from the oxidation zone of pyrite-bearing schists in Wieściszowice (Lower Silesia) // Mineralogia Polonica. 1991. V. 22. P. 3–16.

Paramanick S., Rajesh V. J., Praveen M. N., Sajinkumar K. S., Bhattacharya S. Spectral and chemical characterization of copiapite and rozenite from Padinjathara in Wayanad, Southern India: Possible implications for mars exploration // Chemical Geology 2021. V. 575. 120043. 10.1016/j.chemgeo.2020.120043

Rodrigues A., van Bergen M. J. Superficial alteration mineralogy in active volcanic systems: An example of Poás volcano, Costa Rica // Journal of Volcanology and Geothermal Research 2017. V. 346. P. 54–80.

References

Belogub E. V. (2009) *Gipergenez sul'fidnykh mestorozhdenii Yuzhnogo Urala* [Hypergenesis of sulfide deposits of the Southern Urals]. Avtoref. dis. ... dokt. geol.-min. nauk. Sankt-Peterburg. 40 p. (In Russian).

Blinov I. A. (2016) *Gipergennye mineraly tsinka na sul'fidnykh mestorozhdeniyakh Yuzhnogo Urala* [Supergene zinc minerals in sulfide deposits of the Southern Urals]. Avtoref. dis. ... kand. geol.-min. nauk. Sankt-Peterburg. 23 p. (In Russian).

Blinov I. A., Belogub E. V., Malyarenok M. N. (2013) Zonal'nost' tekhnogennykh sul'fatnykh vyvetov Blyavinskogo

- i Yaman-Kasinskogo kolchedannykh mestorozhdenii: prirodnye dannye i eksperiment [Zoning of technogenic sulfate efflorescences of the Blavinsky and Yaman-Kasinsky pyrite deposits: natural data and experiment]. *Litosfera*. 5, 111–121.
- Vojtkевич G. V., Kokin A. V., Miroshnikov A. E., Prohorov V. G. (1990) *Spravochnik po geokhimii* [Handbook of Geochemistry]. M: Nedra. 480 p. (In Russian).
- Kashkaj M. A., Aliev R. M. (1960) Novyi mineral kal'tsiokopiapit (tusiit) iz gruppy kopiapita i o kharakte ristike etoi gruppy voobshche [New mineral calciocopiapite (tusiite) from the copyapite group and the characteristics of this group in general]. *Tr. Azerbajdzh. geogr. obshch.* 49–76. (In Russian).
- Kovalev S. G., Vysockij I. V., Fatkullin I. R. (1999) *Slozhnodislocirovannye uglerodsoderzhashchie tolshchi zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala* [Complexly deformed carbon-bearing strata of the western slope of the Southern Urals]. Ufa: BGU 118 p. (In Russian).
- Kovalev S. G., Michurin S. V. (2005) Geokhimicheskaya spetsializatsiya uglerodsoderzhashchikh tolshch zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala [Geochemical specialization of carbon-bearing strata of the western slope of the Southern Urals]. *Litologiya i poleznye iskopaemye*. (3), 281–291. (In Russian).
- Larionov N. N., Cvetkova A. A. (2003) Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiiskoi Federatsii. 1:200000. Yuzhno-Ural'skaya seriya. N-40-XXII (Tukan) [State geological map of the Russian Federation. 1:200000. South Ural series. N-40-XXII (Tukan)]. SPb.: MPR RF. (In Russian).
- Maslov A. V., Krupenin M. T., Gareev E. Z., Anfimov L. V. (2001) *Rifei zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala (klassicheskie razrezy, sedimento- i litogenez, minerageniya, geologicheskie pamyatniki prirody)*. Tom I [Riphean of the western slope of the Southern Urals (classical sections, sedimentation and lithogenesis, minerageny, geological natural monuments)]. Ekaterinburg: IGG UrO RAN. 1, 351 p. (In Russian).
- Michurin S. V., Kovalev S. G., Chernikova T. I. (2004) Izotopnye i termobarogeokhimicheskie osobennosti uglerodisto-glinistykh slantsev v slozhnodislotsirovannykh zonakh zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala [Isotopic and thermobarogeochemical features of carbonaceous-clayey shales in complexly dislocated zones of the western slope of the Southern Urals]. *Geologicheskij sbornik №4*. IG UNC RAN. Ufa: OOO «DizajnPoligrafServis». 130–136. (In Russian).
- Ogorodova L. P., Gricenko YU. D., Vigasina M. F., Kosova D. A., Mel'chakova L. V., Ksenofontov D. A., Dedushenko S. K. (2021) Fiziko-khimicheskoe i kalorimetricheskoe izuchenie alyuminokopiapita i termodinamicheskie svoistva mineralov kopiapitovoi gruppy [Physico-chemical and calorimetric study of aluminocopiapite and thermodynamic properties of minerals of the copyapite group]. *Geohimiya*. 66 (3), 281–288. (In Russian).
- Rusal' O. S. (2015) Gipergennyye sul'faty gruppy rotsenita Sherlovogorskogo olovo-polimetallicheskogo mestorozhdeniya Zabaikal'skogo kraja [Supergene sulfates of the rocenite group of the Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit of the Transbaikalian region]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta*. 400, 414–419. DOI: 10.17223/15617793/400/62 (In Russian).
- Rusal' O. S. (2018) Fiziko-khimicheskaya model' obrazovaniya gipergennykh sul'fatov na primere Sherlovogorskogo mestorozhdeniya [Physico-chemical model of the formation of supergene sulfates using the example of the Sherlovogorsk deposit]. *Geosfernye issledovaniya*. (3), 51–57. DOI: 10.17223/25421379/8/5 (In Russian).
- Snachev A. V., Puchkov V. N. (2010) Pervye nakhodki palladii-zoloto-redkometal'noi mineralizatsii v dokembriiskikh uglerodistykh slantsakh zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala [First findings of palladium-gold-ree ore mineralization in precambrian carbonaceous shales on the western slope of the Southern Urals]. *Doklady Earth Sciences*. 433 (1), 77–80. (In Russian).
- Snachev A. V., Snachev V. I., Ardislamov F. R. (2015) Prognoznyye resursy zolota v uglerodistykh otlozheniyakh Zigazino-Komarovskoi svity Beloretskogo metamorficheskogo kompleksa (Yuzhnyi Ural) [Predicted gold resources in carbonaceous deposits of the Zigazino-Komarovskaya formation of the Beloretsk metamorphic complex (Southern Urals)]. *Georesources*. 4–1 (63), 99–104. (In Russian).
- Snachev A. V., Snachev V. I., Rykus M. V., Savel'ev D. E., Bazhin E. A., Ardislamov F. R. (2012) *Geologiya, petrogeokhimiya i rudonosnost' uglerodistykh otlozhenii Yuzhnogo Urala* [Geology, petrogeochemistry and ore content of carbonaceous deposits of the Southern Urals]. Ufa: DizajnPress. 208 p. (In Russian).
- Filippova K. A. (2004) *Geokhimiya protsessov tekhnogeneza Bakal'skikh zhelezorudnykh mestorozhdenii (Yuzhnyi Ural)* [Geochemistry of technogenesis processes of the Bakal iron ore deposits (Southern Urals)]. Avtoref. dis. ... kand. geol.-min. nauk. Ekaterinburg. 24 p. (In Russian).
- Epovala E. S., Rusal' O. S., Eremin O. V. (2018) Redkozemel'nye elementy v zone gipergeneza Sherlovogorskogo olovo-polimetallicheskogo mestorozhdeniya (Zabaikal'skii krai) [Rare earth elements in the hypergenesis zone of the Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit (Transbaikalian region)]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring geoesursov*. 329 (8), 88–95. (In Russian).
- Bayliss P., Atencio D. (1985) X-ray powder-diffraction data and cell parameters for copiapite-group minerals. *Canadian Mineralogist* 23, 53–56.
- Christidis P. C., Rentzeperis P. J. (1976) The crystal structure of rhombohedral Fe₂(SO₄)₃. *Zeitschrift für Kristallographie*. 144, 341–352.
- Fanfani L., Nunzi A., Zanazzi P. F., Zanzari A. R. (1973) The copiapite problem: the crystal structure of a ferrian copiapite. *American Mineralogist* 58, 314–322.
- Fang J. H., Robinson P. D. (1976) Alunogen, Al₂(H₂O)₁₂(SO₄)₃·5H₂O: Its atomic arrangement and water content. *American Mineralogist* 61 (416), 311–317.
- Jamieson H. E., Robinson C., Alpers C. N., McCleskey R. B., Nordstrom D. K., Peterson R. C. (2005) Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Chemical Geology*. 215, 387–405. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2004.10.001
- Lausen C. (1928) Hydrous sulphates formed under fumerolic conditions at the United Verde Mine. *American Mineralogist*. 13, 208.

Majzlan J., Kiefer B. (2006) An X-Ray- and neutron-diffraction study of synthetic ferricopiapite, $\text{Fe}_{14/3}(\text{SO}_4)_6(\text{OD},\text{OH})_2(\text{D}_2\text{O},\text{H}_2\text{O})_{20}$, and ab initio calculations on the structure of magnesiocopiapite $\text{MgFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{20}$. *The Canadian Mineralogist*. 44, 1227–1237.

Parafiniuk J. (1991) Fibroferrite, slavikite and pickeringite from the oxidation zone of pyrite-bearing schists in Wieściszowice (Lower Silesia). *Mineralogia Polonica*, 22, 3–16.

Paramanick S., Rajesh V. J., Praveen M. N., Sajinkumar K. S., Bhattacharya S. (2021) Spectral and chemical characterization of copiapite and rozenite from Padinjara in Wayanad, Southern India: Possible implications for mars exploration. *Chemical Geology*. 575, 120043. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.120043

Rodríguez A., van Bergen M. J. (2017) Superficial alteration mineralogy in active volcanic systems: An example of Poás volcano, Costa Rica. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 346, 54–80.

Сведения об авторах:

Самигуллин Айдар Альфридович, Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИГ УФИЦ РАН), г. Уфа. Samigullinaidar85@gmail.com

Мичурин Сергей Васильевич, к.г.-м.н. Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИГ УФИЦ РАН), г. Уфа. s_michurin@mail.ru

About the authors:

Samigullin Aidar Alfridovich, Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (IG UFRC RAS), Ufa. Samigullinaidar85@gmail.com

Michurin Sergey Vasilevich, Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (IG UFRC RAS), Ufa. s_michurin@mail.ru

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interests.*

Статья поступила в редакцию 04.06.2024; одобрена после рецензирования 05.06.2024; принята к публикации 22.07.2024

The article was submitted 04.06.2024; approved after reviewing 05.06.2024; accepted for publication 22.07.2024