

Научная статья

УДК 549.01; 549.767; 549.767.14; 552.086

DOI: 10.31084/2619-0087/2024-3-6

ГИПЕРГЕННАЯ СУЛЬФАТНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ПЕТЛИНСКОМ КАРЬЕРЕ БАКАЛЬСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО РАЙОНА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

С. В. Мичурин¹, В. С. Мичурина²

¹*Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, г. Уфа, s_michurin@mail.ru*

²*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, vicka.michurina@gmail.com*

Описываются гипергенные сульфатные минералы, образующие совместно с мусковитом-2 тонкие наросты на поверхности кварца и мусковита-1, которые в свою очередь развиваются на кристаллах преимущественно кубического пирита, отобранного из дезинтегрированных «сланцев перемыва» в бурожелезняковом Петлинском карьере на Южном Урале. Исследования проведены с использованием рентгенофазового анализа и энергодисперсионного микроанализа. С пиритом, кварцем и мусковитом-1 ассоциируют мелкие выделения Sr-содержащего барита. Пирит характеризуется постоянной небольшой примесью Co и Ni до 0.16–0.23 мас. %, изредка — Cu и Pb. По периферии в нем часто отмечаются сростания с халькопиритом. Установлено, что среди водных сульфатных минералов в образцах больше всего развит феррикопиаптит с примесью Al. Этот минерал встречается в виде округлых и овальных «щеточек» размером 0.01–0.3 мм в ассоциации с гексагидритом и гипсом. Самым поздним гипергенным сульфатом является блёдит, образующий на феррикопиаптите микротаблички размером около 5 мкм. Предполагается присутствие пиккерингита, алуногена и некоторых других водных сульфатных минералов. Феррикопиаптит описывается впервые для Бакальского железорудного района. Проведенные исследования сульфатов, сформированных на поверхности пирита из Петлинского карьера, подтверждают и дополняют ранее полученные сведения о техногенной гипергенной сульфатной минерализации в карьерах и отвалах Бакальских месторождений и могут быть использованы для их геоэкологической оценки.

Ключевые слова: водные сульфатные минералы, феррикопиаптит, блёдит, Петлинский карьер, Бакальский железорудный район, Южный Урал

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

Original article

HYPERGENE SULFATE MINERALIZATION IN THE PETLINO QUARRY OF THE BAKAL IRON ORE DISTRICT (SOUTHERN URALS)

S. V. Michurin¹, V. S. Michurina²

¹ — *Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, s_michurin@mail.ru*

² — *Novosibirsk state university, Novosibirsk, vicka.michurina@gmail.com*

Hypergene sulfate minerals are described, which together with muscovite-2 form thin outgrowths on the surface of quartz and muscovite-1, which in turn develop on crystals of predominantly cubic pyrite

Для цитирования: Мичурин С. В., Мичурина В. С. Гипергенная сульфатная минерализация в Петлинском карьере Бакальского железорудного района (Южный Урал) // Геологический вестник. 2024. № 3. С. 58–69. DOI: 10.31084/2619-0087/2024-3-6

For citation: Michurin S. V., Michurina V. S. (2024) Hypergene sulfate mineralization in the petlino quarry of the bakal iron ore district (Southern Urals). *Geologicheskii vestnik*. 2024. No. 3. P. 58–69. DOI: 10.31084/2619-0087/2024-3-6

© С. В. Мичурин, В. С. Мичурина, 2024

selected from disintegrated “washout shales” in the brown ironstone Petlino quarry in the Southern Urals. The studies were carried out using X-ray phase analysis and energy dispersive microanalysis. Small secretions of Sr-containing barite are associated with pyrite, quartz and muscovite-1. Pyrite is characterized by a constant small impurity of Co and Ni up to 0.16–0.23 wt. %, occasionally Cu and Pb. On the periphery, accretions with chalcopyrite are often noted in it. It was found that among the aqueous sulfate minerals in the samples, ferricopiapite with an admixture of Al is most developed. This mineral occurs in the form of rounded and oval “brushes” measuring 0.01–0.3 mm in association with hexahydrate and gypsum. The latest hypergenic sulfate is bledite, which forms microtables of about 5 microns in size on ferricopiapite. The presence of pickeringite, alunogen and some other aqueous sulfate minerals is assumed. Ferricopiapite is described for the first time for the Bakal iron ore region. The conducted studies on sulfates formed on the surface of pyrite from the Petlino quarry confirm and supplement previously obtained information on technogenic hypergene sulfate mineralization in quarries and dumps of Bakal deposits and can be used for their geoecologic assessment.

Keywords: aqueous sulfate minerals, ferricopiapite, bledite, Petlino quarry, Bakal iron ore district, Southern Urals

Acknowledgements: The research was carried out on the subject FMRS-2022–0015 of the state task to the Institute of Geology UFRS RAS.

Введение

Во время полевой экскурсии в июле 2022 г. по наиболее известным на Южном Урале Саткинскому и Бакальскому месторождениям магнезита и сидерита нами отобраны отдельные индивиды пирита размером 2–7 мм. Сульфиды железа выбраны «вручную» в карьере Петлинского месторождения, который ранее в основном разрабатывался на бурые железняки, из так называемых «сланцев перемыва» [Сергеев, 1963]. В описываемом районе, приуроченном к северной части Башкирского мегантиклинория, нижнерифейские карбонатно-терригенные отложения бакальской свиты с угловым несогласием перекрыты среднерифейскими кварцитовидными песчаниками зигальгинской свиты, которые залегают согласно на «сланцах перемыва» [Крупенин и др., 2007]. Последние относятся к предзигальгинской коре выветривания и по данным названных исследователей имеют кварц-хлорит-гидрослоудистый состав. Считается [Сергеев, 1963], что они представляют собой метаморфизованные делювиальные отложения мощностью до 20 м, образовавшиеся при континентальном выветривании бакальских пород и ставшие пестроцветными под действием гидротермальных процессов.

В южной стенке Петлинского карьера у поверхности наблюдается выход «сланцев перемыва», под которым они сильно дезинтегрированы (рис. 1). В этом месте породы представляют собой крутую делювиальную осыпь площадью несколько квадратных метров, состоящую из сланцевых обломков размером 0.1–1 см. Под руководством М. Т. Крупенина, проводившего геологическую экскурсию, «кубики» сульфидов железа легко

были набраны из почти полностью разрушенных выветрелых сланцев для пополнения минералогической коллекции. Однако кристаллы пирита не были чистыми. Их поверхность почти всегда была покрыта неровными тонкими «щеточками» других минералов белого и желтого цвета высотой до 0.5 мм. Кроме того, они издавали сильный запах сероводорода. По внешнему виду минералы «щеточек» были сходны с гипергенными сульфатами.

Минералогическое изучение гипергенной минерализации в зонах окисления сульфидных и железорудных месторождений важно с точки зрения минералогии, процессов техногенеза и геологического мониторинга [Кашкай, Алиев, 1960; Hawthorne et al., 2000; Филиппова, 2004; Majzlan, Michalik, 2007; Белогуб, 2009; Блинов, 2016; Эпова и др., 2018; Огородова и др., 2021 и многие другие]. Некоторые исследователи обращают внимание на находки гипергенных сульфатов в связи с оценкой перспектив изучаемых территорий на обнаружение природных источников минерализованных вод [Хлыбов, Симакина, 2005]. В последнее время в Башкирском мегантиклинории в отложениях среднерифейской зигазино-комаровской свиты обнаружена поздняя гипергенная сульфатная минерализация, которая развивается по пиритизированным углеродсодержащим сланцам и довольно значительно, до ~1000 г/т, обогащена тяжелыми металлами (Ni, Cu, Zn) [Самигуллин, Мичурин, 2024]. При изучении геохимии процессов техногенеза Бакальских железорудных месторождений ранее также установлен ряд легкорастворимых водных сульфатных минералов, характеризующихся высоким содержанием этих и других токсичных элементов [Филиппова, 2004]. Нами дополнены сведения о техногенных минералах

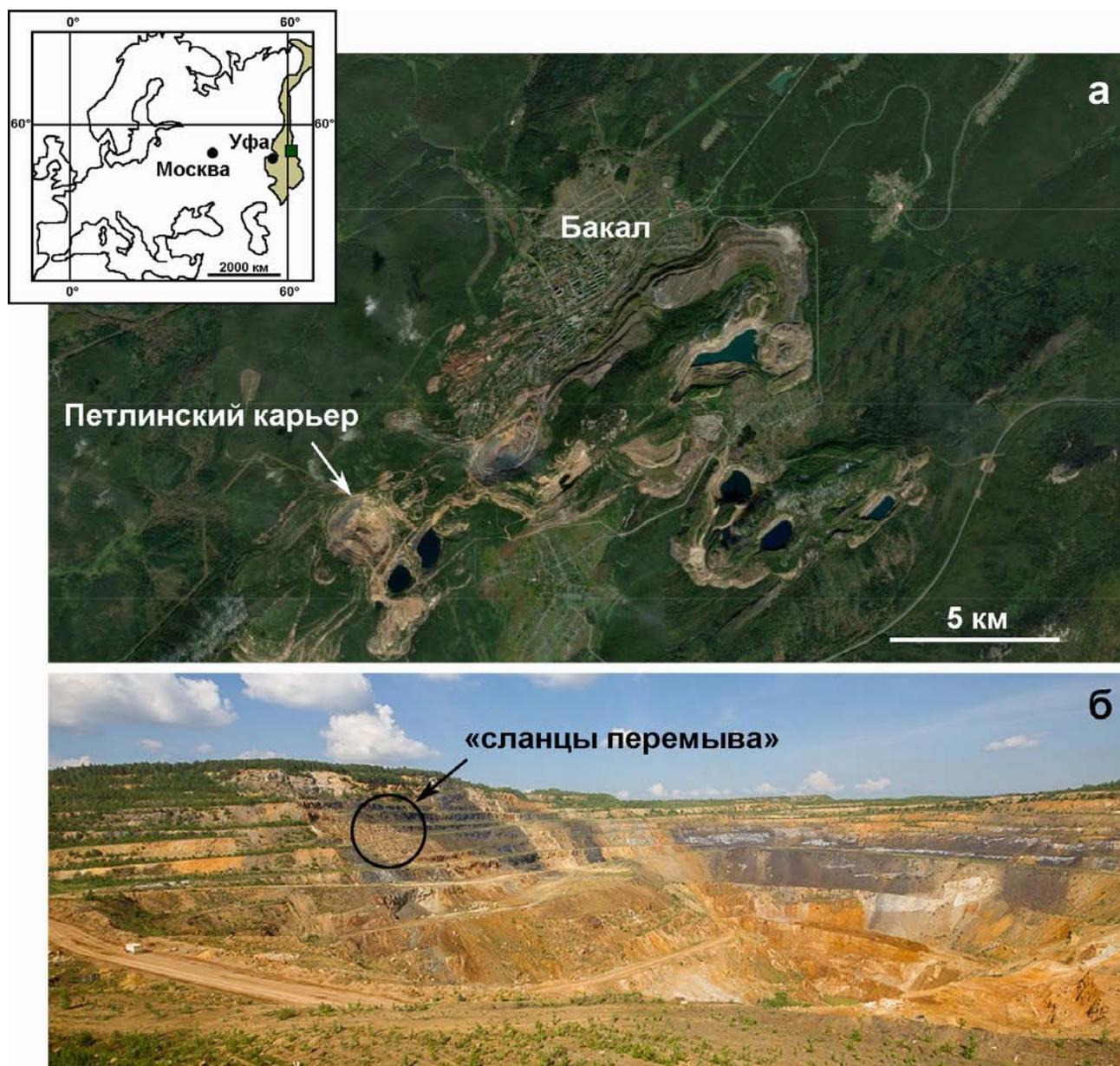


Рис. 1. Петлинский бурожелезняковый карьер около г. Бакал (а) и положение «сланцев перемыва» в южной стенке карьера (б)

Fig. 1. Petlino brown limestone quarry near Bakal (a) and the position of the «washout shale» in the southern wall of the quarry (b)

Бакальского района выявлением в Петлинском карьере некоторых ранее не установленных гипергенных сульфатов (феррикопиапит, блёдит и др.) [Мичурина, Мичурин, 2024]. По сравнению с нашей предыдущей работой, настоящее сообщение основано на большем количестве аналитического материала и представляет собой более детальное изучение минералов из тонких наростов на кристаллах пирита в Петлинском бурожелезняковом

карьере. Цель исследования — диагностировать минеральные виды «щеточек», выявить условия, последовательность и природу их образования.

Материал и методы исследования

Для изучения отобрано около 50 отдельных кристаллов пирита и их сростков, которые имеют преимущественно кубический габитус (рис. 2

а, б), редко — пентагондодекаэдрический (см. рис. 2в). Минералы часто вытянуты по одной из осей и немного «сплюснуты». Наросты «щеточек» (см. рис. 2 г, д) на кристаллах пирита придают им изменчивую бело-желтую окраску и оваловидную шарообразную форму (см. рис. 2а).

Минералы, развивающиеся по пириту, исследованы на электронном микроскопе в естественном виде, а также по аншлифам ($n = 5$), изготовленным из сульфидов железа, поверхность которых незначительно притиралась без участия воды. Электронно-микроскопическое изучение

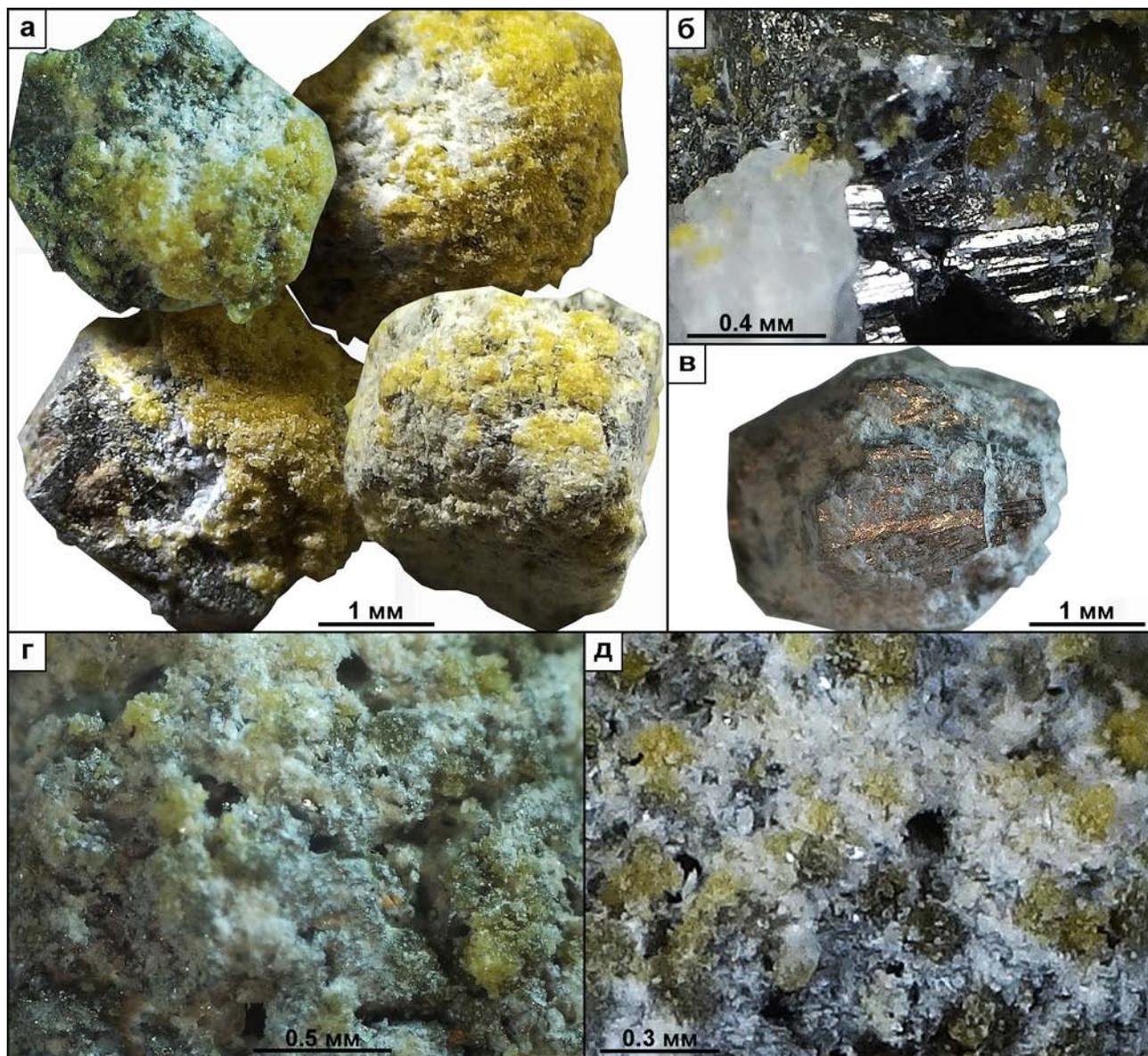


Рис. 2. Внешний вид пирита и наростов на нем кварца, мусковита и сульфатных минералов под бинокулярным микроскопом

Условные обозначения: а, б — кристаллы пирита кубического габитуса с наростами на них кварцем и мусковитом белого и серого цвета, и сульфатными минералами желто-коричневого цвета; в — «искаженный» пентагондодекаэдр пирита в сростании с кварцем и мусковитом; г, д — желто-коричневые округлые включения сульфатных минералов в мусковите и кварце на поверхности кристаллов пирита.

Fig. 2. The appearance of pyrite and quartz, muscovite and sulfate minerals grown on it under a binocular microscope

Legend: а, б — pyrite crystals of cubic habit with white and gray quartz and muscovite grown on them and yellow-brown sulfate minerals; в — "distorted" pentahondodecahedron of pyrite in fusion with quartz and muscovite; г, д — yellow-brown rounded inclusions of sulfate minerals in muscovite and quartz on the surface of pyrite crystals.

состава минералов проводилось на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 4 Compact с энерго-дисперсионным анализатором Xplore 15 Oxford Instruments в ИГ УФИЦ РАН. Обработка спектров производилась автоматически при помощи программного пакета AzTec One с использованием методики TrueQ. При съемке использованы следующие установки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда в диапазоне 3–4 нА, время накопления спектра в точке 20 секунд в режиме «Point&ID». Кристаллохимические формулы минералов рассчитывались по результатам анализа их химического состава на сумму атомов, мусковита — с помощью программы MineralCalc, версия 1.1.

Для рентгенофазового изучения и определения минералогического состава взяты хорошо истертые в яшмовой ступке соскобы с поверхности отобранных кристаллов пирита. Анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 (аналитик Г. С. Ситдикова, ИГ УФИЦ РАН) в порошковых пробах навеской 0.2–0.3 г. Съёмка выполнялась в $Cu\ K\alpha$ излучении с шагом 0.02° в области Брэгговских углов $4–60^\circ$ и временем счета, равным 10 с. Напряжение и ток на рентгеновской трубке составляли 40 кВ и 40 мА. Определение минералов проведено по набору их межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на дифрактограммах с использованием открытой базы данных МИНКРИСТ (Институт экспериментальной минералогии РАН, Черногоровка). Кроме того, по результатам рентгенофазового анализа минералогический состав проб диагностировали с помощью программного обеспечения Jade 9 (Materials Data, Калифорния).

Результаты исследования

Энергодисперсионный микроанализ. Пирит ($n = 10$) по химическому составу отвечает кристаллохимической формуле $(Fe_{1.981}Co_{0.005}Ni_{0.003}Cu_{0.001})_{0.99}S_{2.01}$. В нем постоянно отмечаются небольшие примеси Co и Ni, в среднем составляющие соответственно 0.23 и 0.16 мас. %, а также изредка Cu до 0.24 мас. %, в одном случае Pb (0.43 мас. %). Пирит иногда содержит включения TiO_2 , наиболее вероятно, рутила с небольшой примесью FeO, составляющей 0.45 мас. %. По периферии кристаллов пирита часто наблюдаются его сростания с халькопиритом (рис. 3а). Этот сульфид ($n = 14$) имеет кристаллохимическую формулу $Fe_{1.00}Cu_{0.97}S_{2.03}$, редко содержит примеси Co до 0.15 мас. %, а в одном случае — Bi (0.83 мас. %).

Халькопирит также содержит включения TiO_2 и развивается в ассоциации с кварцем на границе пирита. Отдельные ксеноморфные зерна халькопирита достигают 100 мкм, иногда отмечаются его более крупные полугогранные кристаллы псевдододекаэдрического габитуса размером около 150 мкм (см. рис. 3а). По химическому составу халькопириты, фиксирующиеся в сростаниях с пиритом, а также представленные в виде отдельных зерен, полностью сходны между собой и характеризуются небольшим избытком серы, дефицитом меди и часто присутствующей небольшой примесью Co.

На границе пирита часто отмечается кварц, ассоциирующий с мусковитом первой генерации (мусковит-1), по которому развивается мусковит второй генерации (мусковит-2) (см. рис. 3 а — г). Разные генерации мусковита различаются морфологически, имеют несколько отличающиеся между собой химические составы, что, как правило, хорошо подчеркивается оттенками на их BSE-изображениях (см. рис. 3 а, б).

Мусковит-1 представлен крупночешуйчатыми выделениями с размером отдельных вытянутых «чешуек» до 200–300 мкм, которые нередко располагаются под небольшим углом или перпендикулярно к поверхности пирита. Кристаллохимическая формула мусковита-1 ($n = 7$): $\{K_{0.900}Ba_{0.049}\}_{0.9} [Fe^{2+}_{0.106}Mg_{0.121}Al^{VI}_{1.802}Ti_{0.003}]_{2.0} (Si_{3.132}Al^{IV}_{0.869})_{4.0} O_{10} (OH)_2$. Мусковит-2 сложен очень мелкими, разно ориентированными неровными зернами и тонкозернистыми агрегатами, размер кристаллитов обычно составляет менее 5 мкм. Его кристаллохимическая формула ($n = 7$) имеет вид: $\{K_{0.867}Ba_{0.018}\}_{0.9} [Fe^{2+}_{0.137}Mg_{0.081}Al^{VI}_{1.845}Ti_{0.001}]_{2.1} (Si_{3.129}Al^{IV}_{0.872})_{4.0} O_{10} (OH)_2$. По химическому составу ранняя генерация мусковита отличается от поздней большими количествами (в мас. %) BaO и MgO, соответственно 1.48–2.32 и 1.14–1.24 против 0.52–0.79 и 0.70–0.91, а также немного более высокими содержаниями TiO_2 (до 0.26 против 0.13) и несколько меньшими — FeO (1.54–2.16 против 2.02–2.87). Содержания основных минералообразующих элементов Si, Al, K в обеих разновидностях мусковита сходно между собой.

Часто отмечаются таблички барита размером до 30 мкм (см. рис. 3в). В барите изредка присутствует примесь Sr до 2.5 мас. %.

Среди водных сульфатных минералов на поверхности кристаллов пирита главным образом развит феррикопиапит, который характеризуется примесью Al и по соотношению главных

элементов рассчитывается на формулу ($n = 8$) $(\text{Fe}_{0.41}\text{Al}_{0.20})_{0.61}\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_{6.06}(\text{OH})_2 \times 20\text{H}_2\text{O}$. Этот минерал встречается в виде мелких листочков, которые образуют скопления округлой и овальной формы диаметром 0.01–0.3 мм, развивающихся на мусковите-2 (см. рис. 3в).

Из водных сульфатов хорошо устанавливается также блёдит, который изредка образует на феррикопиапите микротаблички размером около 5 мкм (см. рис. 3 г). В химическом составе в ряде энергодисперсионных анализов совместное увеличение содержаний натрия и магния не коррелирует с ро-

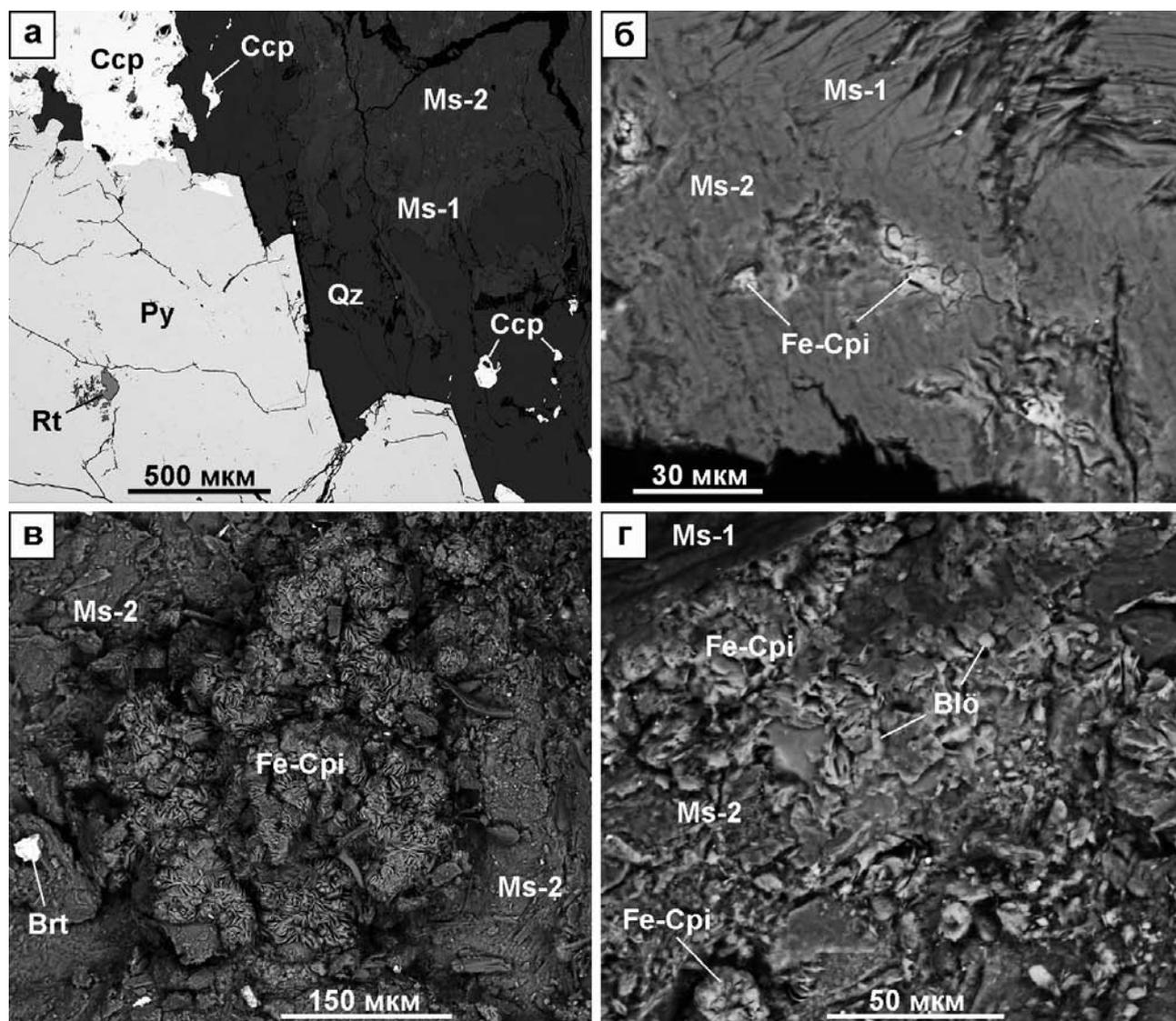


Рис. 3. BSE-изображения пирита, кварца, мусковита и сульфатных минералов

Условные обозначения: а — пирит, на границе которого развиваются кварц с ксеноморфными зёрнами и полуогранёнными кристаллами псевдододекаэдрического халькопирита и мусковит-1, затем выделяется мусковит-2; б — обрастание чешуйчатого мусковита первой генерации тонкозернистым мусковитом-2 с выделениями в нем феррикопиапита; в — выделения феррикопиапита в мусковите-2, на котором присутствуют таблички безстронциевого барита; г — развитие феррикопиапита в мусковите-2 на границе с мусковитом-1, на феррикопиапите отмечаются таблички блёдита. Blö — блёдит; Brt — барит; Ccp — халькопирит; Fe-Cpi — феррикопиапит; Ms — мусковит; Py — пирит; Qz — кварц.

Fig. 3. BSE-images of pyrite, quartz, muscovite and sulfate minerals

Legend: a — pyrite, at the boundary of which quartz with xenomorphic grains and semi-faceted crystals of pseudododecahedral chalcopyrite and muscovite-1 develop, then muscovite — 2 is released; б — fouling of scaly muscovite of the first generation with fine-grained muscovite-2 with ferricopiapite secretions in it; в — ferricopiapite secretions in muscovite-2, which contains plates of strontium-free barite; г — the development of ferricopiapite in muscovite-2 on the border with muscovite-1, blodite tablets are marked on ferricopiapite. Blö — blodite; Brt — barite; Ccp — chalcopyrite; Fe-Cpi — ferricopiapite; Ms — muscovite; Py — pyrite; Qz — quartz.

стом количества других элементов, за исключением серы. Это указывает на присутствие сульфата Na и Mg, который рассчитывается на формулу ($n=3$) $\text{Na}_{1.98}\text{Mg}_{1.02}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, незначительно отклоняясь от кристаллохимического стехиометрического соотношения блёдита [Wyskoff, 1963].

В сульфатных минералах, развивающихся на поверхности пирита, нередко отмечается примесь кальция, содержания которого обнаруживают положительную не высокую связь ($K_{\text{корр}} = 0.52$) только с концентрациями серы. Такая же картина в анализах наблюдается и с магнием, когда он при отсутствии натрия положительно коррелирует в средней степени ($K_{\text{корр}} = 0.49$) только с серой. Это говорит о вероятном вхождении Ca и Mg в самостоятельные сульфатные минералы.

Рентгенофазовый анализ. Изученные пробы представлены полиминеральными смесями, поэтому на дифрактограммах присутствует значительное количество рентгеновских отражений, которые часто перекрываются и осложняют диагностику отдельных минералов. Вместе с тем из них довольно уверенно определяются пирит, кварц, мусковит, барит, феррикопиапит, блёдит. Кварц устанавливается по главным рефлексам 3.33–3.34 и 4.24–4.26 Å. Мусковит дает целый ряд рентгеновских отражений, которые соответствует двум генерациям этого минерала. Мусковит-1 фиксируется по рефлексам 2.56, 4.45–4.48, 3.49–3.51, 2.99–3.00, 3.19–3.20, 9.98–10.03 Å и согласно работе [Güven, 1971] соответствует политипу 2M1. Мусковит-2 имеет другие основные отражения, из которых не перекрываются и хорошо проявлены 9.89–9.94, 3.64–3.66, 4.56–4.57 Å. Эти и иные рефлексы этого минерала в наших образцах соответствует политипу 1M [Жухлистов и др., 1983].

Из сульфатных минералов хорошо диагностируется феррикопиапит, относящийся к группе копиапита. В изученных образцах он имеет межплоскостные расстояния 17.74–17.96, 8.93–8.97, 5.51–5.56, 5.97–5.98 Å и другие [Fanfani et al., 1973; Majzlan, Michallik, 2007].

Почти все основные дифракционные отражения блёдита в районе $19.5\text{--}33.0^\circ$ углов Брэгга 2θ перекрываются более высокими рефлексами в основном мусковита, реже — кварца и пирита. Тем не менее, его можно определить по главному отражению 3.25 Å, обычно соответствующему калиевому полевому шпату (КПШ), который в наших пробах по данным электронной микроскопии отсутствует. КПШ обычно не сохраняется в водных окислительных условиях и легко распадается

на мусковит и кварц [Зарайский, 2007]. Кроме того, на дифрактограммах изученных образцов есть также менее слабые рефлексы 2.92–2.93 и 2.62–2.63 Å, которые тоже присущи блёдиту [Wyskoff, 1963].

В образцах рентгенографически подтверждается присутствие водного сульфата магния — гексагидрита ($\text{Mg}(\text{SO}_4)_6 \times \text{H}_2\text{O}$) по характерным для него отражениям 4.39, 4.03–4.04, 5.45, 5.09–5.10 Å [Zalkin et al., 1964]. На дифрактометрические рефлексы другого водного сульфата магния — эпсомита ($\text{Mg}(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$), ранее установленного в Бакальских рудниках [Филиппова, 2004], в наших пробах оказывают мешающее влияние все установленные минералы (кварц, мусковит, пирит, феррикопиапит, блёдит), и подтвердить его наличие по рентгенофазовому анализу не удается.

По результатам дифрактометрии не четко проявлены барит (BaSO_4) и гипс ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) из-за осложняющих их отражений от пирита и других перечисленных выше присутствующих минералов. Вместе с тем в пробах проявлены повышенные рефлексы 3.44, 3.58 и 7.63–7.68, 2.08 Å, которые могут быть обусловлены соответственно баритом [Hill, 1977] и гипсом [Pederson, Semmingsen, 1982].

Обсуждение результатов

Выполненные нами исследования показывают, что из гипергенных сульфатов, образованных по пиритам из «сланцев перемыва» Петлинского карьера, больше всего развит феррикопиапит. Копиапит является наиболее распространённым минералом трёхвалентного железа из класса сульфатов [Кашкай, Алиев, 1960]. По приведенным в указанной работе данным, впервые этот водный сульфат железа был описан в 1833 г. Густавом Розе [Rose, 1833], но название копиапита (по местности Копиапо, Чили) получил лишь в 1845 г. благодаря минералогу Вильгельму фон Гайдингеру [Haidinger, 1845]. Помимо копиапита существует еще 6 разновидностей минералов в этой группе. Общая кристаллохимическая формула копиапита может быть представлена в виде $X\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \times 20\text{H}_2\text{O}$, где X — Fe^{2+} (копиапит), $\text{Fe}_{0.67}^{3+}$ (феррикопиапит), $\text{Al}_{0.67}$ (алюминокопиапит), Ca (кальциокопиапит), Cu^{2+} (купрокопиапит), Mg (магнезиокопиапит), Zn (цинкокопиапит). Структура копиапита построена из бесконечных тетраэдрически-октаэдрических цепей состава $[\text{Fe}_4^{3+}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6]$ параллельных плоскости, изолированных катионов X, октаэдрически координированных шестью молекулами

воды $X(H_2O)_6$, и шести молекул воды, находящихся в интерстициях и связанных с каркасом слабыми водородными связями [Hawthorne et al., 2000]. В алюмокопиапите и феррикопиапите присутствуют по 2/3 атомов алюминия и трехвалентного железа соответственно, а цинкокопиаптит содержит 18 молекул воды, а не 20, как другие минералы этой группы [Majzlan, Michallik, 2007; Огородова и др., 2021].

Минералы группы копиапита образуются в гипергенных условиях в самой различной физико-химической обстановке, в особенности при химическом выветривании Fe-содержащих сульфидов и сульфатов под воздействием сернокислых растворов или непосредственно из водяных паров, содержащих SO_3 [Кашкай, Алиев, 1960]. Находки минералов копиапитовой группы часто привязаны к угольным месторождениям, в которых они формируются при кислотной обработке сланцев, углей, содержащих пирит и вообще пиритсодержащих пород [Zodrow, 1980].

Окисление пирита, наиболее распространенного сульфида железа, на воздухе происходит по реакциям:

- 1) $2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$;
- 2) $4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.

Образующийся при этом закисный сульфат переходит в окисный. Если в сернокислом растворе, просачивающемся через сульфидо- и сульфатосодержащие породы, присутствует только окисное железо, первым минералом выпадет феррикопиаптит, который стабилен приблизительно до 90 °C [Кашкай, Алиев, 1960]. Вместе с тем, согласно проведенным недавно исследованиям [Огородова и др., 2021], наряду с купрокопиаптитом он относится к наименее термодинамически устойчивым минералам в группе копиапита. Минералы этой группы, как и другие водные соли, в атмосферных условиях устойчивы лишь в том случае, если давление водяных паров в воздухе будет превышать давление пара самих минералов, поэтому они не являются стабильными и очень легко разрушаются.

Широкое распространение различных по составу осадочных пород влияет на разнообразие водных сульфатов на серных и сульфидных месторождениях, при этом копиаптит часто встречается в парагенезисе с вторичными минералами, такими, как, мелантерит, алуноген, бутлерит, амарантит, галотрихит и другими сульфатами [Хлыбов, Симакова, 2005]. По мнению назван-

ных исследователей, среди минералов группы копиапита, имеющих широкое географическое распространение, генетически преобладает алюмокопиаптит.

Как видно из выше приведенных данных энергодисперсионного анализа, соотношение главных элементов установленного феррикопиаптата очень близко к таковому в стехиометрической кристаллохимической формуле этого минерала. Однако стоит отметить в нашем случае часто присутствующую примесь Al, что может указывать на возможное присутствие в «сланцах перебива» его самостоятельной разновидности копиапита — алюмокопиаптата.

В изученных пробах дифрактометрические отражения феррикопиаптата почти всегда сдвоены и частично они отвечают магнезиокопиаптиту, который имеет небольшой сдвиг всех своих главных рефлексов в область меньших углов по сравнению с феррикопиаптитом [Susse, 1972]. Однако присутствие магнезиокопиаптата не подтверждается данными энергодисперсионного микроанализа, кроме того, в феррикопиаптите не фиксируется примесь Mg, и, вероятнее всего, магнезиокопиаптит отсутствует на поверхности исследованных кристаллов пирита.

Следует отметить, что часть рентгеновских отражений незначительной интенсивности в исследованных нами образцах, таких как 14.16–14.35, 13.56–13.60, 9.06–9.12, 4.79–4.84 Å и некоторых других, до конца остались не диагностированными. Возможно, эти рефлексы указывают на присутствие в пробах небольших количеств хлорита, алуногена, славикита и пиккерингита, которые пока не подтвердились данными электронной микроскопии. Кроме того, в отдельных энергодисперсионных микроанализах сульфатов отмечается близкое к 1 атомное отношение Fe/S, что может говорить о низких содержаниях в пробах водных сульфатов с аналогичным соотношением главных компонентов, например, ромбоклаза или кокимбита, или мелантерита и других. В целом все это указывает на более сложный минералогический состав водных сульфатов, которые развиваются по пиритам в Петлинском карьере.

Согласно проведенному изучению устанавливается следующая последовательность минералообразования: пирит + халькопирит + кварц + Sr-барит + мусковит-1 → мусковит-2 + феррикопиаптит + гексагидрит + гипс → блёдит. Первая из указанных ассоциаций является ранней и формировалась, по-видимому, при гидротермальной деятельности,

фиксируемой обогащением «сланцев перемыва» редкоземельными элементами [Крупенин и др., 2007]. Этот вывод подкрепляется также высокими содержаниями Sr в барите в соответствии с эмпирической закономерностью его накопления при гидротермальном отложении барита [Schroll, 1976]. Измеренные нами содержания примесей Co и Ni в пирите Петлинского карьера хорошо соответствуют и даже чуть выше, чем в пиритах из интрузивных пород магнезитовых месторождений Южного Урала [Крупенин, Мичурин, 2011]. В пирите устанавливается отношение Co/Ni, равное 1.48, которое гораздо больше, чем в дисульфидах железа осадочно-диагенетического происхождения и обычно для пирита гидротермального генезиса [Типоморфизм ..., 1989].

Пирит из «сланцев перемыва» ассоциирует с мусковитом-1 политипа 2M1. Известно, что эта разновидность слюды является в общем случае более высокотемпературной по сравнению с мусковитом политипа 1M [Дриц, Коссовская, 1991; Огородников и др., 2015]. Соответствующий последнему типу мусковит-2, совместно с феррикопиапитом, гексагидритом и гипсом, развивается, наиболее вероятно, в низкотемпературном гипергенезе по мусковиту-1. Гипс, образующийся при воздействии от полученного в результате окисления пирита серной кислоты, хорошо растворяется и переносится даже в слабокислых растворах [Кашкай, Алиев, 1960]. Последним водным сульфатом в предполагаемой последовательности является блёдит, который формируется в виде микроскопических выделений на поверхности феррикопиапита.

Наши исследования подтверждают и дополняют ранее полученные данные о гипергенной сульфатной минерализации в отвалах Бакальских месторождений, которая в них кристаллизуется в виде выцветов, корочек, почковидных агрегатов [Филиппова, 2004]. Из водных сульфатных минералов указанным автором установлены: 1) Fe-содержащие — копиапит и ярозит ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$); 2) Ca-содержащие — гипс; 3) Mg-содержащие — пиккерингит ($MgAl_2(SO_4)_4 \times 22H_2O$), эпсомит, гексагидрит. По данным К. А. Филипповой [2004], эти минералы являются сезонными образованиями и формируются на испарительном барьере при определенных климатических условиях, и вовлечение литофильных элементов в фазы гидрохимической миграции говорит об интенсивном химическом выветривании породообразующих силикатов.

С точки зрения геоэкологии, гипергенные сульфаты могут концентрировать токсичные химические элементы и, являясь легко растворимыми соединениями, быть источником загрязнения рудничных вод [Филиппова, 2004; Эпова и др., 2018]. В настоящее время в установленных нами сульфатах примеси токсичных элементов находятся ниже предела обнаружения энергодисперсионного анализа, однако, это не исключает их полного отсутствия. При дальнейших исследованиях, по-видимому, необходимо обратить внимание на возможное присутствие соединений Cu как в целом в продуктах выветривания «сланцев перемыва» из-за наличия в них халькопирита, так и, в частности, в гипергенных минералах.

Таким образом, проведенное изучение показывает, что в Петлинском карьере на поверхности кристаллов пирита, высвободившихся из дезинтегрированных «сланцев перемыва», встречается главным образом водный сульфат железа феррикопиапит, образующийся совместно с мусковитом-2 в гипергенных условиях по мусковиту-1 и кварцу. Последние в свою очередь были сформированы вместе с пиритом. В феррикопиапите часто отмечается примесь Al. В изученных образцах феррикопиапит ассоциирует с гипсом, гексагидритом и блёдитом, имеющих в своем составе Ca, Mg и Na. Это указывает на обогащение поздних порций минералообразующих растворов перечисленными литофильными элементами и сильное химическое выветривание породообразующих силикатов «сланцев перемыва» и, по-видимому, других пород. Полученные данные дополняют сведения в Бакальских железорудных месторождениях о геохимии процессов техногенеза и могут быть использованы для их экологической оценки.

Список литературы

- Белогуб Е. В. Гипергенез сульфидных месторождений Южного Урала / Автореф. дис. докт. геол.-мин. наук. СПб.: СПбГУ, 2009. 40 с.
- Блинов И. А. Гипергенные минералы цинка на сульфидных месторождениях Южного Урала / Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук. Санкт-Петербург, 2016. 23 с.
- Дриц В. А., Коссовская А. Г. Глинистые минералы: слюды, хлориты. М.: Наука, 1991. 176 с.
- Жухлистов А. П., Звягин Б. Б., Шурига Т. Н. Электрографическое исследование кристаллической структуры ди-триоктаэдрического Li, Fe-фенгита 1M // Кристаллография. 1983. Т. 28. Вып. 5. С. 874–879.

Зарайский Г. П. Эксперимент в решении проблем метасоматизма. М.: ГЕОС, 2007. 136 с.

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

Крупенин М. Т., Мичурин С. В. Изотопно-геохимические характеристики сульфидов из магнетитовых месторождений Южно-Уральской провинции // Геология. Известия Отделения наук о Земле и природных ресурсов АН РБ. 2011. № 16. С. 64–80.

Крупенин М. Т., Шардакова Г. Ю., Кузнецов А. Б. О геохимии процессов формирования «сланцев перемыва» и лиственитов по породам Главной дайки (Бакальский район) // Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минералогия Северо-Запада России / Материалы Всероссийской конференции. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН, 2007. С. 199–203.

Мичурин В. С., Мичурин С. В. Гипергенная сульфатная минерализация Петлинского бурожелезнякового карьера (Южный Урал) // Минералы и минералообразование в природных и техногенных процессах / Материалы Всероссийской научной геологической конференции, посвященной 55-летию Башкирского отделения РМО, 2024. (в печати).

Огородников В. Н., Бабенко В. В., Поленов Ю. А., Савичев А. Н. Генетические типы мусковитов золоторудных и хрусталеносных месторождений Урала // Литосфера. 2015. № 5. С. 90–98.

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 алюминиокопиаптита и термодинамические свойства минералов копиаптитовой группы // Геохимия. 2021. Т. 66. № 3. С. 281–288.

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

Сергеев О. П. Стратиграфия бакальской свиты Уральского протерозоя / Материалы по региональной стратиграфии СССР. М.: Госгеолтехиздат, 1963. С. 45–54.

Типоморфизм минералов: Справочник. Под ред. Л. В. Чернышевой. М.: Недра, 1989. 560 с.

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

Хлыбов В. В., Симакина Ю. С. Гипергенная сульфатная минерализация на келловейских глинах реки Ухтым (Западное Прикамье) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2005. № 6. С. 6–11.

Эпова 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.

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

Guven N. The crystal structures of $2M_1$ phengite and $2M_1$ muscovite // Zeitschrift für Kristallographie. 1971. V. 134. P. 196–212.

Haidinger W. Handbuch der bestimmenden Mineralogie, enthaltend die Terminologie, Systematik, Nomenklatur und Charakteristik der Naturgeschichte des Mineralreiches. Wien, Braumüller & Seidel. 1845. 630 p.

Hawthorne F. C., Krivovichev S. V., Burns P. C. The Crystal Chemistry of Sulfate Minerals. Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2000. V. 40. 608 p.

Hill R. J. A further refinement of the barite structure // The Canadian Mineralogist. 1977. V. 15. № 4. P. 522–526.

Majzlan J., Michallik R. The crystal structures, solid solutions and infrared spectra of copiapite-group minerals // Mineralogical Magazine, 2007. V. 71. № 5. P. 553–569.

Pederson B. F., Semmingsen D. Neutron Diffraction Refinement of the Structure of Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallographica. 1982. V. 38. P. 1074–1077.

Rose G. Über einige in Südamerika vorkommende Eisenoxydsaize // Annalen der Physik. — 1833. V. 27. P. 309–319.

Schroll E. Analytische geochemie. — Band II: Grundlagen und Anwendungen. Stuttgart: Enke, 1976. 311 p.

Susse P. Crystal structure and hydrogen bonding of copiapite // Zeitschrift für Kristallographie. 1972. V. 135. P. 34–55.

Wyckoff R. W. G. Crystal Structures. New York: Interscience Publishers, 1963. V. 1. 467 p.

Zalkin A., Ruben H., Templeton D. H. The crystal structure and hydrogen bonding of magnesium sulfate hexahydrate // Acta Crystallographica. 1964. V. 17. P. 235–240.

Zodrow E. L. Hydrated sulfates from Sydney Coalfield, Cape Breton Island, Nova Scotia, Canada: the copiapite group // American Mineralogist. 1980. V. 65 (9–10). P. 961–967.

References

Belogub E. V. (2009) *Gipergenez sul'fidnykh mestorozhdenii Yuzhnogo Urala* [Hypergenesis of sulfide deposits in 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* [Hypergenic zinc minerals in the sulfide deposits of the Southern Urals] / Avtoref... dis. kand. geol.-min. nauk. Sankt-Peterburg. 23 p. (In Russian).

Drits V. A., Kossovskaya A. G. (1991) *Glinistyie mineraly: slyudy, khlority* [Clay minerals: micas, chlorites]. Nauka Publ., Moscow, Russia. 176 p. (In Russian).

Zhukhlistov A. P., Zvyagin B. B., Shuriga T. N. (1983) Electronographic study of the crystal structure of di-trioctahedral Li, Fe-phengite 1M. Elektronograficheskoe issledovanie kristallicheskoj struktury di-triooktaedricheskogo Li, Fe-

fengita 1M [Electronographic study of the crystal structure of di-trioctahedral Li, Fe-phengite 1M]. *Kristallografiya*. 28 (5), 874–879. (In Russian).

Zaraiskii G. P. (2007) *Ekspieriment v reshenii problem metasomatizma* [An experiment in solving the problems of metasomatism]. GEOS Publ., Moscow, Russia. 136 p. (In Russian).

Kashkai M. A., Aliev R. M. (1960) A new mineral calciocopiapite (tusiite) from the copiapite group and about the characteristics of this group in general [Novyi mineral kal'tsiokopiapit (tusiit) iz gruppy kopiapita i o kharakteristike etoi gruppy voobshche]. *Tr. Azerbaidzh. geogr. obshch.* 49–76. (In Russian).

Krupenin M. T., Michurin S. V. (2011) Isotopic and geochemical characteristics of sulfides from the magnesite deposits of the Southern Urals province [Izotopno-geokhimicheskie kharakteristiki sul'fidov iz magnezitovykh mestorozhdenii Yuzhno-Ural'skoi provintsii]. *Geologiya. Izvestiya Otdeleniya nauk o Zemle i prirodnykh resursov AN RB*. (16), 64–80. (In Russian).

Krupenin M. T., Shardakova G. YU., Kuznetsov A. B. (2007) O geokhimii protsessov formirovaniya «slantsev peremyva» i listvenitov po porodam Glavnoi daiki (Bakal'skii raion) [On the geochemistry of the processes of formation of «washout shales» and listvenites by rocks of the Main dyke (Bakalsky district)] // *Geodinamika, magmatizm, sedimentogenez i minerageniya Severo-Zapada Rossii* / Materialy Vserossiiskoi konferentsii, Petrozavodsk, 12–15 noyabrya 2007. Petrozavodsk: Institut geologii KaRNTS RAN, 199–203. (In Russian).

Michurina V. S., Michurin S. V. (2024) Gipergennaya sul'fatnaya mineralizatsiya Petlinskogo burozheleznyakovogo kar'era (Yuzhnyi Ural) [Hypergenic sulfate mineralization of the Petlinsk brown limestone quarry (Southern Urals)] // *Mineraly i mineraloobrazovanie v prirodnykh i tekhnogennykh protsessakh* / Materialy Vserossiiskoi nauchnoi geologicheskoi konferentsii, posvyashchennoi 55-letiyu Bashkirskogo otdeleniya RMO. (In Press). (In Russian).

Ogorodnikov V. N., Babenko V. V., Polenov YU. A., Savichev A. N. (2015) Genetic types of muscovites from the gold ore and crystal bearing deposits of the Urals [Geneticheskie tipy muskovitov zolotorudnykh i khrustalenykh mestorozhdenii Urala]. *Litosfera*. (5), 90–98. (In Russian).

Ogorodova L. P., Gritsenko YU. D., Vigasina M. F., Kosova D. A., Mel'chakova L. V., Ksenofontov D. A., Dedushenko S. K. (2021) Physico-chemical and calorimetric study of aluminocopiapite and thermodynamic properties of minerals of the copiapite group [Fiziko-khimicheskoe i kalorimetriceskoe izuchenie alyuminokopiapita i termodinamicheskie svoistva mineralov kopiapitovoi gruppy]. *Geokhimiya*. 66 (3), 281–288. (In Russian).

Samigullin A. A., Michurin S. V. (2024) The first data on the hypergenic mineralization of black shales of the Kagarmanovo Zigazino-Komarovo formation of the Middle Riphean (Southern Urals) [Pervye dannye po gipergennoi mineralizatsii chernykh slantsev razreza Kagarmanovo zigazino-komarovskoi svity srednego rifeya (Yuzhnyi Ural)]. *Geologicheskii vestnik*. (2), 117–129.

Sergeev O. P. (1963) Stratigrafiya bakal'skoi svity Ural'skogo proterozoya [Stratigraphy of the Bakal formation of the Ural Proterozoic] / Materialy po regional'noi stratigrafii SSSR. Moskva: Gosgeoltekhizdat, 45–54. (In Russian).

Tipomorfizm mineralov: Spravochnik [Typomorphism of minerals: A reference book]. (1989) Pod red. L. V. Chernyshevoi. Nedra Publ. Moscow, Russia. 560 p. (In Russian).

Filippova K. A. (2004) *Geokhimiya protsessov tekhnogenezna Bakal'skikh zhelezorudnykh mestorozhdenii (Yuzhnyi Ural)* [Geochemistry of the processes of technogenesis of the Bakal iron ore deposits (the Southern Urals)] / Avtoref... dis. kand. geol.-min. nauk. EkaterinburgThe Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. 24 p. (In Russian).

Khlybov V. V., Simakina YU. S. (2005) Hypergenic sulfate mineralization on the Kellovian clays of the Ukhtym River (Western Pritiman) [Gipergennaya sul'fatnaya mineralizatsiya na kelloveiskikh glinakh reki Ukhtym (Zapadnoe Pritiman'e)]. *Vestnik of the Institute of Geology of the Komi Science Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*. (6), 6–11. (In Russian).

Epova E. S., Rusal' O. S., Eremin O. V. (2018) Rare earth elements in the hypergenesis zone of the Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit (Zabaikal region) [Redkozemel'nye elementy v zone gipergenezna Sherlovogorskogo olovo-polimetallicheskogo mestorozhdeniya (Zabaikal'skii kraj)]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*. 329 (8), 88–95. (In Russian).

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.

Guven N. (1971) The crystal structures of $2M_1$ phengite and $2M_1$ muscovite. *Zeitschrift fur Kristallographie*. 134, 196–212.

Haidinger W. (1845) *Handbuch der bestimmenden Mineralogie, enthaltend die Terminologie, Systematik, Nomenklatur und Charakteristik der Naturgeschichte des Mineralreiches*. Wien, Braumüller & Seidel. 630 p.

Hawthorne F. C., Krivovichev S. V., Burns P. C. (2000) The Crystal Chemistry of Sulfate Minerals. Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 608 p.

Hill R. J. (1977) A further refinement of the barite structure. *The Canadian Mineralogist*, 15 (4), 522–526.

Majzlan J., Michallik R. (2007) The crystal structures, solid solutions and infrared spectra of copiapite-group minerals. *Mineralogical Magazine*, 71 (5), 553–569.

Pederson B. F., Semmingsen D. (1982) Neutron Diffraction Refinement of the Structure of Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica*, 38, 1074–1077.

Rose G. (1833) Über einige in Südamerika vorkommende Eisenoxydsäure. *Annalen der Physik*, 27, 309–319.

Schroll E. (1976) Analytische geochemie. Band II: Grundlagen und Anwendungen. Stuttgart: Enke. 311 p.

Susse P. (1972) Crystal structure and hydrogen bonding of copiapite. *Zeitschrift fur Kristallographie*, 135, 34–55.

Wyckoff R. W. G. (1963) *Crystal Structures*. Vol. I. New York: Interscience Publishers. 467 p.

Zalkin A., Ruben H., Templeton D. H. (1964) The crystal structure and hydrogen bonding of magnesium sulfate hexahydrate. *Acta Crystallographica*. 17, 235–240.

Zodrow E. L. (1980) Hydrated sulfates from Sydney Coalfield, Cape Breton Island, Nova Scotia, Canada: the copiapite group. *American Mineralogist*. 65 (9–10), 961–967.

Сведения об авторах:

Мичурин Сергей Васильевич, кандидат геолого-минералогических наук, 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

Мичурин Викторья Сергеевна, Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск. vicka.michurina@gmail.com

About the authors:

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

Michurina Victoriya Sergeevna, Novosibirsk state university, Novosibirsk. vicka.michurina@gmail.com

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 30.08.2024; одобрена после рецензирования 06.09.2024; принята к публикации 01.10.2024

The article was submitted 30.08.2024; approved after reviewing 06.09.2024; accepted for publication 01.10.2024