УДК 549.767:550.4 (477.9)

О.В. ЗІНЧЕНКО [1], О.В. АНДРЕЄВ [2], С.П. САВЕНОК [2], Є.В. НАУМЕНКО [2]

[1] Інститут телекомунікацій і глобального інформаційного простору НАН України,
03186, м. Київ, Чоколівський бульвар, 13
[2] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
03022, м. Київ, вул. Васильківська, 90

СУЛЬФАТНІ АНСАМБЛІ МИСУ ФІОЛЕНТ (КРИМ): ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ

Досліджено вміст видоутворювальних (Mg, Al, Fe тощо), другорядних (Mn, Zn, Cd, Cu тощо) та домішкових (Pb, As, Y, Rb, Sr тощо) елементів у сульфатних ансамблях мису Фіолент (Крим) за даними мікрозондового і рентгенофлуоресцентного методів аналізу.

Вступ. Околиці мису Фіолент (Південно-Західний Крим) — чи не єдине місце на території України, де в умовах субтропічного клімату практично без втручання будь-яких техногенних факторів упродовж тривалого геологічного часу відбувалось і відбувається донині утворення розмаїтих кристалогідратів та основних сульфатних солей Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Al, Ba, Cu, Pb тощо, пов'язаних із зоною окиснення сульфідної мінералізації у гідротермально змінених основних вулканітах [2, 5].

Загальна кількість мінеральних видів класу сульфатів, що згадуються у публікаціях, присвячених мінералогії мису Фіолент, сягає 38 (наші підрахунки, за [1—3, 5, 6, 8—10]). Проте майже чверть із них фігурують у списках під знаком (?), більшість тільки названа і лише для поодиноких представників є різної повноти мінералогічний опис. Ще незадовільніший стан має хімічна вивченість сульфатів району. На сьогодні існує лише один опублікований хімічний аналіз пікерингіту, виконаний С.П. Поповим майже 100 років тому [6]. Недавно оприлюднено результати напівкількісного спектрального аналізу зразка, якому приписують галотрихітовий склад [9]. Наводимо їх повністю, оскільки вони окреслюють коло хімічних елементів, залучених із зруденілих порід у геохімічні процеси кристалізації вторинних сульфатів, %: Mg 5; Si 5; Al 2,5; Fe 0,8; Mn 0,5; Zn 0,5; Ca 0,4; Na 0,12; *n* 0,001 – *n* 0,0001; сліди: Cu, Pb, Ni, Co, Cr, V, Ti, Sn, Be, Zr, Ga, La, Y, Yb, Ag, Bi, P, Tl, B, Cd.

Головна причина відставання у вивченості хімічної конституції сульфатів району полягає, на наш погляд, у складності будови мінеральних агрегатів, їх мікрозернистості і поліфазності, у неможливості виготувати стандартні препарати для кристалооптичних, мікрозондових та інших досліджень. Фотознімки на рис. 1 і подальших ілюструють викладене.

© О.В. ЗІНЧЕНКО,
О.В. АНДРЕЄВ,
С.П. САВЕНОК,
Є.В. НАУМЕНКО, 2009

Об'єкти і методи дослідження. Із зазначеними труднощами стикнулись і автори цієї статті, досліджуючи колекцію сульфатних ансамблей, відібраних у 250 м на північний схід від географічної точки мису Фіолент у межах зони IV, за [5], сульфідної мінералізації. Опис морфології сульфатних ансамблей (коралітів, за [3]), їх класифікація за зовнішніми ознаками, будовою, мінеральним складом, а також кристалооптична і рентгенометрична характеристика трьох мінеральних видів, виявлених тут уперше (старкіїт, алуноген, ботріоген), наведено у попередній статті авторів [3]. Там само викладені методика відбору і підготовки проб для дифрактометричних досліджень і способи інтерпретації рентгенометричних даних. Користуючись нагодою, виправляємо прикру помилку з дубляжем рис. 3 на с. 82 статті [3] і наводимо справжню дифрактограму ботріогену з мису Фіолент (рис. 2).

Безпосередніми об'єктами для хімічного вивчення сульфатних ансамблей слугували ті самі аналітичні наважки, в яких дифрактометрично визначали фазовий склад матеріалу. Задіяно переважно два методи дослідження хімічної конституції проб: рентгенофлуоресцентний (Київський національний університет імені Тараса Шевченка) і мікрозондовий на приладі РЕММА 102-01 (УкрДГРІ) у растровому режимі з порошкових проб, нанесених на електропровідну графітову плівку. Вміст компонентів оцінювали як середнє арифметичне з трьох вимірювань у різних точках. Вміст води безпосередньо не визначали, а розраховували для кожної проби, виходячи зі співвідношення в ній окремих водовмісних фаз, виявлених рентгенометрично. Масову частку H_2O уводили у ZAF — поправку при опрацюванні енергодисперсійних спектрів як компонент, що не визначали. Концентрацію ZnO (метод РФА) оцінювали за спеціально виготовленими на основі хімічних сполук $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ і $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ марки ЧДА робочими стандартами. Вибрані методи аналізу дали змогу визначити валовий склад проб, особливо співвідношення в них вмісту Mg, Fe і Al (мікрозонд), а також концентрацію достатньо широкого кола домішкових елементів (РФА). Зіставлення результатів хімічних досліджень із рентгенометричними даними дали змогу дійти достатньо обґрунтованих висновків щодо можливого розподілу хімічних елементів в окремих мінералах і передбачити здогадні форми їх знаходження у речовині сульфатних ансамблей. Важливу додаткову інформацію стосовно внутрішньої будови останніх і хімічного складу вибіркових мікрооб'єктів у них отримано на електронному мікроскопі LEO-1430 VP (м. Новосибірськ, Росія).

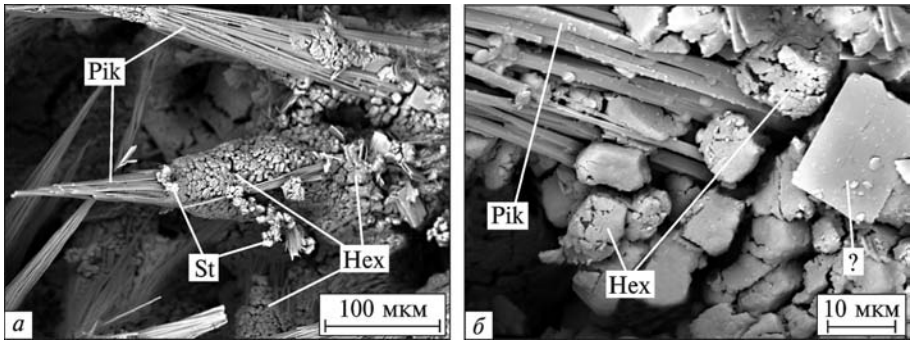

Рис. 1. Агрегати сульфатів з поверхні кораліту-180 (*а*) і деталі морфології його окремих індивидів (*б*):

Pik — пікерингіт; Hex — гексагідрит; St — старкіїт; ? — неідентифікований основний сульфат заліза з домішками магнію, алюмінію і цинку. Звертає на себе увагу розтріскана поверхня кристалів гексагідриту, очевидно, через їх часткове зневоднення. Електронний мікроскоп LEO-1430 VP

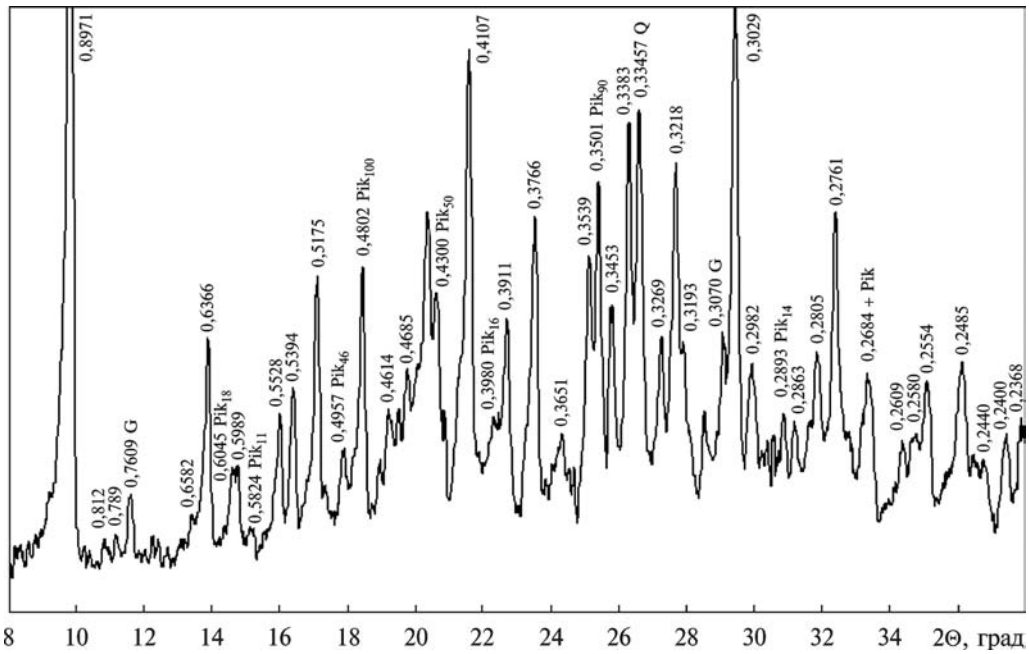

Рис. 2. Дифрактограма ботріогену з домішками кварцу (Q), пікерингіту (Pik) і гіпсу (G)

Незважаючи на широкий спектр методів, використаних для встановлення речовинного складу сульфатних ансамблей м. Фіолент, низка питань їх хімічної конституції і фазового складу залишається не визначеною до кінця. Тому результати цієї роботи слід розглядати як перший досвід хімічного вивчення поліфазових водорозчинних мінеральних систем району.

Результати досліджень та їх обговорення. Увесь аналітичний матеріал зведено у табл. 1. У верхній її частині разом з номером проби наведено назву превалюючого у пробі мінералу (напівжирний шрифт) і другого за вмістом (звичайний шрифт), якщо його кількість переважає 25 % загального об'єму проби (за рентгенометричними даними). У примітці до табл. 1 перелічено решту мінеральних фаз, виявлених за комплексом методів, у порядку зменшення їх вмісту у пробі. Там само наведено необхідну інформацію про особливості проб. Номери проб у табл. 1 повторюють їхню нумерацію у попередній публікації ([3], табл. 1) і поширюються на всі частини (фракції) сульфатних коралітів, додатково вивчених у цій роботі. На початку табл. 1 розміщено проби сульфатних ансамблей у цілому або їх великих фрагментів, а далі — окремих фракцій, збагачених певним мінеральним видом.

Одразу ж впадає в око різне співвідношення у вивчених сульфатних коралітах і, особливо в їх окремих частинах, вмісту магнію і заліза. За величиною $Mg_{ат.к}/Fe_{ат.к}$ (далі Mg/Fe) кораліти можна поділити умовно на суттєво магнезіальні (проби 120, 180 тощо, Mg/Fe = 2,4 і більше) і магнезіально-залізисті (проби 182, 183, 184 тощо, Mg/Fe = 2,0 і менше). Величина Mg/Fe, з одного боку, відбиває співвідношення у пробах індивідуальних магній- і залізовмісних фаз, а з іншого — є дискримінаційним показником виокремлення мінеральних видів і різновидів у ізоморфних серіях пікерингіт — галотрихіт, гексагідрит — ферогексагідрит, старкіїт — роценіт тощо.

Спираючись на значення величини Mg/Fe і враховуючи параметри елементарних комірок мінералів (табл. 2), у межах зазначених ізоморфних серій можна достеменно виокремити: пікерингіт, пікерингіт залізистий, гало-

Таблиця 1. **Вміст оксидів (%) та елементів-домішок (г/т) у сульфатних ансамблях мису Фіолент**

Компонент, показник	**Пікерингіт,** гексагідрит		**Пікерингіт,** старкіїт		**Галотрихіт,** роценіт	**Ботріоген**, пікерингіт		
	120	180	184-1	184-2	180-7	182-OR	183-OR	183-ORE
Na_2O	*	*	*	*	*	—	—	—
MgO	4,66	5,33	4,74	3,95	2,27	4,28	3,75	4,32
Al_2O_3	7,2	7,18	8,11	7,49	7,46	7,48	7,26	5,76
SiO_2	1,28	1,53	2,28	7,38	1,24	2,17	5,62	7,92
SO_3	35,05	35,24	38,13	34,88	37,3	39,2	37,85	35,35
K_2O	0,19	0,25	0,16	0,23	0,1	0,08	0,02	0,51
CaO	0,28	0,28	0,3	0,46	0,23	0,42	0,63	0,97
TiO_2	0,24	0,09	0,13	—	—	0,02	0,13	0,11
MnO	1,47	1,72	1,59	1,25	0,49	0,36	0,42	0,41
FeO	3,51	3,83	4,18	4,48	11,72	9,03	9,83	11,98
ZnO	1,79	1,41	1,24	1,15	0,46	0,4	0,26	0,05
H_2O	44,3	43,1	39,1	38,7	38,7	37,2	36,8	32,7
Cu	244	202	160	140	81	470	280	47
Ni	*	*	96	*	*	*	*	*
Cd	81	73	35	52	—	49	46	28
Pb	39	14	22	27	28	4	1	26
As	470	506	253	760	1250	5	6	–
Rb	10	13	2	6	4	2	<2	5
Ba	32	27	15	24	260	26	273	172
Sr	3	—	2	<2	34	—	—	6
Zr	*	*	10	11	6	11	14	30
Y	60	53	24	29	40	28	18	24
La	<10	<10	<10	<10	17	Сліди	Сліди	14
Ce	<10	<10	<10	<10	17	<10	13	10
Nd	<10	<10	<10	<10	22	<10	12	14
$Mg_{ат.к}/Fe_{ат.к}$	2,37	2,48	2,02	1,57	0,35	0,85	0,68	0,64
Fe/Mn	2,04	2,23	2,63	3,58	23,9	25,1	23,4	29,2

Компонент, показник	Пікерингіт			Гексагідрит		Старкіїт		**Алуноген, гексагідрит**
	180-1	181-Б	185-Б	180-2	181-Р	186-Р	184-Р	120-Р
Na_2O	*	*	0.03	*	*	*	*	*
MgO	4,53	4,74	4,47	10,35	10,07	10,56	9,24	4,27
Al_2O_3	9,17	10,16	9,75	5,79	5,04	3,3	2,69	8,78
SiO_2	10,64	2,36	2,86	5,24	11,29	6,81	3,21	0,18
SO_3	32,35	35,69	34,58	29,61	31,04	36,57	38,67	34,81
K_2O	0,04	0,12	0,07	0,52	0,61	0,89	0,6	0,02
CaO	0,14	0,15	0,11	0,32	0,27	0,49	0,75	0,32
TiO_2	0,07	0,05	—	0,3	0,09	0,25	0,09	0,07
MnO	0,87	0,82	1,13	0,43	0,46	0,64	1,17	1,31
FeO	0,21	0,32	0,37	2,38	1,99	3,34	8,47	1,6
ZnO	0,19	0,56	0,24	0,66	0,85	0,95	2,14	1,36
H_2O	41,7	45	46,4	44,6	38,4	36,2	33	47,6
Cu	380	510	640	1346	728	602	290	360
Ni	*	*	*	35	*	28	98	*
Cd	31	45	83	78	103	75	66	45
Pb	—	4	3	5	2	8	90	4
As	3	—	1	29	15	21	1273	154
Rb	Сліди	—	—	13	12	12	17	<2
Ba	22	15	25	96	160	159	93	4
Sr	—	—	—	4	9	5	19	2
Zr	—	4	4	40	46	57	27	—
Y	40	102	79	80	110	103	59	69

Закінчення табл. 1

Компонент, показник	Пікерингіт			Гексагідрит		Старкіїт		**Алуноген, гексагідрит**
	180-1	181-Б	185-Б	180-2	181-Р	186-Р	184-Р	120-Р
La	<10	<10	18	<10	15	16	<10	<10
Ce	Сліди	<10	23	22	38	31	<10	<10
Nd	”	17	12	22	25	24	<10	<10
$Mg_{ат.к}/Fe_{ат.к}$	38,5	26,4	21,5	7,9	9	5,6	0,68	4,59
Fe/Mn	0,24	0,39	0,33	5,53	4,33	5,22	7,24	0,85

Компонент, показник	**Алуноген, гексагідрит**		**Ярозит**, кварц		Алюмосилікатна речовина			Порода
	184-3	184-4	184-5	120-3	181-2	186-R	183-C	183-1
Na_2O	*	*	*	*	0,28	1,63	–	2,97
MgO	3,52	3,54	1,2	1,81	1,83	2,53	5,12	2,53
Al_2O_3	11,43	10,85	13,68	9,92	13,94	38,57	22,51	12,67
SiO_2	0,02	0,07	30,56	39,53	43,57	19,95	51,26	71,83
SO_3	37,31	37,29	18,63	27,99	10,29	9,87	2,69	0,45
K_2O	0,02	0,07	1,47	1,82	2,93	2,08	3,66	0,92
CaO	0,28	0,31	0,41	0,82	3,48	0,41	0,27	0,07
TiO_2	—	—	0,17	0,19	0,39	0,36	0,65	0,52
MnO	1,52	1,59	0,13	0,51	0,13	0,1	0,2	0,09
FeO	0,66	0,83	27,08	8,86	14,79	13,38	7,09	3,28
ZnO	1,6	1,46	0,16	0,73	0,05	0,37	0,04	0,007
H_2O	43,6	44	6,5	18,8	8,3	11	7,5	4,7
Cu	116	99	233	*	140	497	60	20
Ni	96	78	—	*	*	—	*	*
Cd	18	12	4	28	9	151	8	—
Pb	1	2	99	*	36	16	17	8
As	35	34	4280	*	55	147	–	—
Rb	<2	—	23	*	37	46	53	2
Ba	12	5	174	147	412	473	827	104
Sr	4	3	24	*	10	12	7	14
Zr	8	79	164	*	129	170	281	146
Y	25	28	40	*	41	76	97	38
La	<10	<10	<10	–	Сліди	24	<10	<10
Ce	<10	<10	<10	–	13	42	20	Сліди
Nd	<10	<10	<10	–	12	46	19	”
$Mg_{ат.к}/Fe_{ат.к}$	95,1	76	0,08	0,26	0,22	0,34	1,29	1,37
Fe/Mn	0,43	0,52	208	17,4	114	134	35,5	36,4

П р и м і т к а. 120 — ясно-сірий кораліт у цілому (старкіїт, кварц, гіпс); 180 — те саме (кварц, старкіїт, гіпс, копіапіт); додатково рентгенофлуоресцентним методом на приладі СРМ-25 у пробах 120 і 180 визначено відповідно, %: Na_2O 0,95 і 0,28; Cl 0,06 і 0,08; P_2O_5 0,08 і 0,04; 184-1 — верхня частина плямисто забарвленого у рожево-червоний колір коралiту (гексагідрит, “1,032 нм”-фаза, гіпс, ярозит, кварц); 184-2 — нижня частина того самого коралiту (гексагідрит, ярозит, кварц, “1,032 нм”-фаза, гіпс); 180-7 — облямівка на пірит-марказитовому агрегаті з основи кораліту-180 (гіпс, кварц, “1,032 нм”-фаза (?)); 182-OR — верхня частина оранжевого кораліту (алуноген, гексагідрит, кварц, гіпс); 183-OR — верхня частина ясно-оранжевого кораліту (алуноген, гіпс, кварц, гексагідрит); 183-ORE — електромагнітна фракція кораліту-183 (пікерингіт, гіпс, кварц), додатково визначено сліди хрому і брому; 180-1 — щільний сплутано-волокнистий агрегат із середини кораліту-180 (аморфний SiO_2, гексагідрит); 181-Б — верхня сферолітова частина ясно-сірого кораліту (старкіїт, гексагідрит, кварц); 185-Б — верхня частина молочно-білого кораліту (алуноген, гексагідрит, кварц); 180-2 — порошковий наліт з поверхні й каверн агрегату 180-1 (епсоміт, пікерингіт, кварц); 181-Р — порошковий наліт з поверхні кораліту-181 (старкіїт, пікерингіт, гіпс, кварц); 186-Р — відсепарований від електромагнітної складової порошковий матеріал кораліту-186 (пікерингіт, гексагідрит, гіпс, кварц); 184-Р — щільний тонкодисперсний наліт на поверхні

кораліту-184 ("1,032 нм"-фаза, пікерингіт, ярозит, гіпс, кварц); 120-Р — кристалізат декантованого від осаду водного розчину фрагмента кораліту-120 (епсоміт); 184-3 — кристалізат водного розчину проби 184-1, початкова частина (галун натрієвий); 184-4 — те саме, залишкова частина (галун натрієвий, новоутворений пікерингіт); 184-5 — нерозчинний осад (іліт, польові шпати та ін.); 120-3 — залишок після розчинення фрагмента кораліту-120 (алуноген, гіпс та ін.); 181-2 — підкладинка кораліту-181 (алофан, іліт, кварц, гіпс, ярозит); 186-R — те саме кораліту-186 (іліт, кварц, ярозит, гіпс та ін.), додатково визначено 0,44 % хлору; 183-С — рихлий матеріал, що заповнює ботріогенові сферули кораліту-183 (кварц, іліт, хлорит, каолініт, гіпс); 183-1 — піритизований хлорит-альбіт-кварцовий метасоматит з основи кораліту-183. Зірочкою позначено, що компонент не визначали, тире — компонент не виявлено.

трихіт магніїстий, гексагідрит, гексагідрит залізистий, старкіїт, старкіїт залізистий, роценіт магніїстий. Роценіт (перша знахідка в Криму) виявлено у складі тонкого (1,0—1,5 мм) шару волокнистого агрегату, який облямовує пірит-марказитовий зросток розміром $3 \times 4 \times 5$ мм в основі гексагідрит-пікерингітового кораліту (проба 180). Виходячи з величин параметрів b_0 і c_0 роценіту з проби 180-7 і літературних даних для чистого $Fe[SO_4] \cdot 4H_2O$ (табл. 2), хімічна формула мінералу з мису Фіолент може мати вигляд $(Fe_{0,8}Mg_{0,2})[SO_4] \cdot 4H_2O$.

Сульфатна оболонка на сульфідах заліза, крім роценіту (~45 % за об'ємом), містить магніїстий галотрихіт (~55 %). Ідентифікація останнього здійснена не тільки за даними хімічного складу проби 180-7 (табл.1) і кристалооптичними ознаками ($Ng' = 1,490—1,493$; $Np' = 1,488—1,490$; $cNg = 30—33°$), а й на основі порівняльних розрахунків параметрів елементарної комірки мінералу з його дифрактограми: спочатку в індексах пікерингіту, а потім — галотрихіту. У другому варіанті похибка розрахунків різко зменшилась, а значення параметрів наблизились до еталонних (табл. 2). Отже, за сприятливих локальних умов (наявність піриту і марказиту) у суто гексагідрит-пікерингітовому кораліті кристалізуються залізисті члени пікерингіт-галотрихітової і стар-

Таблиця 2. **Параметри елементарної комірки сульфатних мінералів**

Номери проб та еталонів	Сталі кристалічної гратки, нм			Кут β, град.	Мінерал
	a_0	b_0	c_0		
Пікерингіт-галотрихітова серія					
3685 [4]	0,61844	2,42715	2,12265	100,326	Пікерингіт
120	0,61858	2,42962	2,12234	100,328	"
180-1	0,61849	2,42889	2,12346	100,328	"
184-1	0,61887	2,43017	2,12392	100,293	Пікерингіт залізистий
180-7	0,61907	2,42850	2,12746	100,340	Галотрихіт магніїстий
б/н [11]	0,61954	2,42620	2,12620	100,30	Галотрихіт
Гексагідрит-ферогексагідритова серія					
б/н [12]	1,011	0,7212	2,441	98,30	Гексагідрит
120-Р	1,01238	0,72159	2,44233	98,314	"
180-2	1,01111	0,72166	2,44347	98,270	Гексагідрит залізистий
181-Р	1,01207	0,72167	2,44464	98,291	" "
Старкіїт-роценітова серія					
4526 [4]	0,5922	1,36040	0,79050	90,85	Старкіїт
181-Р	0,59208	1,35999	0,79024	90,842	"
186-Р	0,59249	1,36064	0,79121	90,900	"
184-Р	0,59229	1,36001	0,79142	90,893	Старкіїт залізистий
180-7	0,59709	1,36330	0,79604	90,520	Роценіт магніїстий
4020 [4]	0,59700	1,36400	0,79800	90,43	Роценіт

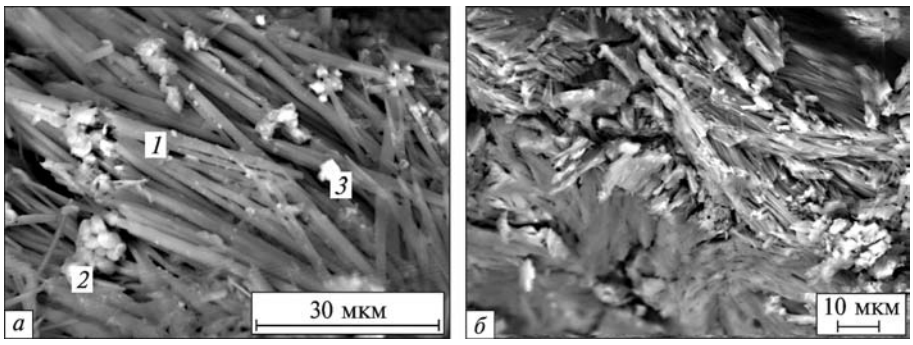

Рис. 3. Кораліт-184. Електронний мікроскоп LEO-1430 VP:
а — брускоподібні кристали пікерингіту (*1*) $(Mg_{0,74}Mn_{0,09}Fe_{0,09}Zn_{0,08})Al_2[SO_4]_4 \cdot 22H_2O$, з присипкою старкіїту (*2*) $(Mg_{0,88}Zn_{0,09}Mn_{0,03})_{1,00}[SO_4]_4 \cdot 4H_2O$ і натроярозиту (*3*) $(Na_{0,82}K_{0,18})Fe_3[SO_4]_2(OH)_6$; *б* — агрегати голчасто-волокнистих кристалів залізистого пікерингіту, що має орієнтовний склад катіонів у позиції *A*: $(Fe_{0,40}Mg_{0,38}Mn_{0,15}Zn_{0,07})_{1,00}$

кіїт-роценітової серій. Цей приклад не єдиний. Так, у невеликому об'ємі (10—15 мм^3) мінеральної речовини (проба 184) співіснують практично беззалізисті брускоподібні кристали пікерингіту з агрегатами голчасто-волокнистого пікерингіту, індивіди якого одночасно містять Fe, Mn і Zn у підвищеній кількості (див. пояснення до рис. 3).

На загал магнезіально-залізисті кораліти побудовані пікерингітом з більшим вмістом заліза, в них з'являються власні фази Fe^{3+} (наприклад ботріоген), через що у певному сенсі їх можна розглядати як окиснені представники звичайно поширеніших пікерингітових коралітів.

Повною мірою викладене відносно варіацій хімічного складу пікерингіт-галотрихітової серії стосується і двох інших із зазначених вище груп чотирьох- і шестиводних сульфатів. Проте, як свідчать дані табл. 1 і 2, у загальній масі сульфатних ансамблей переважають їх магнієві члени — власне старкіїт і гексагідрит.

Перш ніж перейти до характеристики особливостей складу елементів-домішок у сульфатних ансамблях, розглянемо коротко результати експерименту з розчинення у водному дистиляті фрагментів коралітів з різним співвідношенням Mg/Fe: магнезіального (проба 120) і магнезіально-залізистого (проба 184) коралітів. Крім різниці у величинах Mg/Fe, кораліти розрізнялися дещо і мінеральним складом: вихідна проба 120 мала гексагідрит-пікерингітовий склад з незначною домішкою старкіїту, а проба 184 — старкіїт–пікерингітовий склад із суттєвою домішкою гексагідриту і умовно названої нами "1,032 нанометрової" фази, точну ідентифікацію якої за рентгенометричними даними здійснити не вдалося.

Експеримент із коралітом-184 (розчиняли повністю наважку проби 184-1) у цілому повторив описаний у статті [3] експеримент із фрагментом коралітy-120: пікерингіт (як подвійна сіль) розпався на алуноген і гексагідрит; "1,032-нм"-фаза, старкіїт та інші домішки сульфатів зникли або перейшли (ярозит, гіпс) в осад разом із нерозчинними несульфатними фазами. Хімічну сторону цих експериментів, зокрема характер переходу у розчинний стан видоутворювальних, другорядних і домішкових елементів, розподіл їх за фракціями кристалізату тощо, зручно проаналізувати за допомогою нормалізованого показника C_i^N — частки від ділення вмісту *i*-го компонента у кристалізаті водного розчину, на вміст того самого *i*-го компонента у пробі, що підлягала розчиненню. Нормалізація даних у такий спосіб (див. табл. 1)

проби 120-Р на пробу 120 і 184-3 — на 184-1 дає змогу поділити всі компоненти за величиною C_i^N на три більш-менш чітко окреслені групи:

• S, Mg, Mn, Ca, Al, Cu, Ni, Y, Nd — переходять у розчин у кількостях, сумірних з їхньою концентрацією у вихідній пробі ($C_i^N \geqslant 1$—0,9);

• Zn, Cd, Sr, Fe, As — частково переходять у розчин (C_i^N = 0,76—0,33);

• Si, Ti, Ba, K, Rb, Zr — у кристалізатах наявні у мінімальних кількостях (C_i^N = 0,29—0,10) або вміст яких не визначено через недостатню чутливість методів аналізу (La, Ce тощо).

У певному сенсі виокремлені групи відбивають також можливі природні парагенезиси елементів і форми знаходження останніх як у вихідних коралітах, так і у різноманітних продуктах їх трансформації. Зокрема, з високим ступенем імовірності можна передбачати, що такі елементи з першої групи, як Mn, Ca, Cu, Y, Nd, а з другої — Zn, Cd тощо, є ізоморфними у вихідних сульфатах або утворюють добре розчинні у воді власні фази.

У статті [3] зазначалось, що пікерингіти в цілому є мангановмісними і у їх різновидах з білих сульфатних ансамблей Mn суттєво переважає над Fe (див. аналізи 180-2, 181-1Б, 185-Б), як це визначено ще С.П. Поповим [6]. На нашу думку, переважне входження у структуру пікерингіту крупнішого іона Mn^{2+} (r_i = 0,091 нм), ніж Fe^{2+} (r_i = 0,067 нм) відіграє в парі з Mg^{2+} певну стабілізувальну роль. Однак уже у залізистих різновидах пікерингіту (проба 184-1), галотрихіті (проба 180-7) вміст Mn помітно знижується, а співвідношення Fe/Mn змінюється на користь Fe. Ця тенденція простежується далі у мінералах тривалентного заліза (ботріогені, ярозиті) і взагалі в усіх фракціях сульфатних коралітів, збагачених залізом, причому вміст MnO зменшується не тільки відносно FeO, але й абсолютно. Іншими словами, відбувається чітке розділення шляхів міграції Mn і Fe, як це притаманно в цілому зоні гіпергенезу. Мінералогія Mn у межах мису Фіолент — поки що суцільна "біла пляма" і чекає на детальне вивчення.

Типоморфними елементами-домішками пікерингітів є Zn, Cd, Cu, Ni, які ізоморфно заміщують Mg^{2+}. На місце Mn^{2+} у структуру мінералу, очевидно, може входити майже рівновеликий з ним Ca^{2+}, хоча основна його частка у вивчених зразках пов'язана з гіпсом. Передбачається також наявність у структурі пікерингіту невеликих кількостей натрію [6], точний вміст якого в усіх пробах нам не вдалося визначити мікрозондовим методом через високий вміст цинку.

Дещо неочікуваною виявилась поведінка в пікерингітах і взагалі у сульфатах району ітрію та рідкіснозем ельних елементів. По-перше, ітрій у дослідах з розчинення пікерингіту переходить у кристалізат у кількостях, сумірних із його концентрацією у вихідній речовині. По-друге, ітрій майже в усіх пробах сульфатів помітно переважає над легкими лантанідами, зокрема La і Ce, тоді як у породах земної кори, зокрема основних вулканітах, співвідношення вмісту Y і легких лантанідів, особливо Y/Ce звичайно зворотне. Розгадку цього феномену слід, очевидно, шукати у геохімічних особливостях ітрію в зоні гіпергенезу. Відомо [7], що цей елемент володіє помітно більшою, ніж легкі лантаніди, міграційною здатністю, легше переходить у водні розчини і довше в них утримується, тоді як La, Ce, Nd через різні ефекти (явища сорбції, окиснення тощо) швидше фіксуються у залишкових продуктах вивітрювання. Тому у проаналізованих пробах повної і чіткої кореляції між вмістом ітрію і лантанідами (зокрема La і Ce) не спостерігається. Особливо мобільні ітрій і лантаніди у сульфатному середовищі. На сьогодні відомо всього 5 сульфатів рідкісних земель і тільки 2 — ітрію. Всі вони — подвійні солі за аніонами (додаткові F^-, $[AsO_4]^{3-}$ або $[C_2O_4]^{2-}$) та катіонами (найчасті-

ше Al) і характеризуються високою селективністю складу відносно Nd. У нашому випадку Nd також частіше, ніж La і Ce, фіксується у досліджених пробах сульфатів.

Виходячи із зазначеного, припускаємо, що Y (можливо Nd) у структуру пікерингіту входить на правах ізоморфної домішки. Найімовірнішою схемою ізоморфізму, яка задовільняє вимоги стеричності і принципу електронейтральності, на нашу думку, є така:

$$\underset{0,097(0,099)}{Y^{3+}(Nd^{3+})} + \underset{0,098}{Na^{+}} \rightarrow \underset{0,091}{2Mn^{2+}}\underset{(0,104)}{(2Ca^{2+})}.$$

Усі розглянуті елементи внаслідок руйнування пікерингіту переходять у порошкуваті нальоти монокатіонних сульфатів: гексагідрит, старкіїт, роценіт, епсоміт тощо, в яких, подібно до пікерингіту, ізоморфно заміщують Mg^{2+} або Mn^{2+} (Fe^{2+}). Концентрація багатьох із них у сульфатах Mg помітно зростає порівняно з пікерингітами (див. табл. 1), оскільки алуноген як друга складова зруйнованого пікерингіту не здатний приймати у свою кристалічну ґратку двозарядні катіони Zn, Cd, Mn, Ca, Cu, Ni тощо. Певний виняток становить іон Fe^{2+}, який унаслідок окиснення до Fe^{3+} утворює в межах самих сульфатних ансамблей, особливо магнезіально-залізистих, самостійні мінеральні фази різного ступеня розчинності: нерозчинні — мінерали групи ярозиту, ботріоген та ін., розчинні — різноманітні основні солі Fe^{3+}, точно не діагностовані. Не виключено, що частина Fe^{3+} входить до складу алуногену, однак сконцентрувати останній у необхідній для аналізу кількості нам не вдалося. Безуспішною виявилася спроба зондування зони переходу ботріогену у залізистий пікерингіт у кораліті-183, в якому алуноген визначено рентгенометрично. Речовина зони переходу плавилася під електронною дугою, а її енергодисперсійні спектри містили суміш компонентів ботріогену і пікерингіту у незакономірних пропорціях.

Однією з причин відсутності у складі вивчених сульфатних ансамблів помітних скупчень алуногену та інших сульфатів Al є постійно високий вміст у них SiO_2 (див. табл. 1), особливо, аморфного, який швидко зв'язує глинозем у різного роду нерозчинні сполуки, назагал погано розкристалізовані, судячи з наявної рентгенометричної інформації. Подібні сполуки переважно нагромаджуються в основі (підкладинці) сульфатних ансамблей, але у розпорошеному стані можуть бути в усьому об'ємі тіла коралітів. Зазвичай з ними асоціюють продукти окиснення залізовмісних сульфатів і власні мінерали Fe^{3+} (див. рис. 1, *б* і 3, *а*). Разом вони сепаруються з порошкуватих нальотів в електромагнітну фракцію, проте вихід останньої здебільшого невеликий за об'ємом і важко піддається вивченню через значну гетерогенність матеріалу.

Алюмосилікатна складова сульфатних ансамблів суттєво впливає на концентрацію і розподіл у них низки елементів, особливо третьої групи, яка містить найбільші за величиною ефективних радіусів (K^{+}, Rb^{+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}) і високозарядні (Ti^{4+}, Zr^{4+}, частково Ce^{3+}, La^{3+}) іони. Серед них лише K^{+} формує власний сульфат — ярозит, в якому він перебуває разом із Na^{+} (див. пояснення до рис. 3). Проте більша частка атомів калію входить до складу гетерогенної алюмосилікатної речовини коралітів.

За калієм повсюдно слідує рубідій, що засвідчує високий коефіцієнт парної кореляції $r_{K\text{-}Rb}$ = 0,935. Максимальні концентрації рубідію властиві пробам із гідрослюдистою (ілітовою) складовою. Носієм рубідію частково є гіпс (до 5 г/т); він же переважно регулює розподіл у сульфатних коралітах стронцію, оскільки містить останній у максимальній кількості (120 г/т).

Декілька форм знаходження припускається для барію. Його входження, як і сусідів по групі, в структуру пікерингіту та сульфатів магнію практично виключається через дуже великий розмір іона Ba^{2+} (0,138 нм). Експерименти з розчинення сульфатних коралітів також підтвердили його неструктурне положення у вихідних сульфатах, оскільки у пробах кристалізатів він міститься у мізерних кількостях (4—12 г/т). Чіткий зв'язок Ba встановлюється з калієм (подібно до Rb), що засвідчує величина $r_{K\text{-}Ba} = 0{,}875$, розрахована для усієї сукупності проб. Коефіцієнт кореляції зростає до 0,98, якщо виключити з підрахунків проби 180-7 і 183-ORE, які випадають із загального тренду K—Ba. Інакше кажучи, Ba^{2+} переважно входить до складу калієвих фаз (гідрослюд, ярозиту тощо) або сорбується їхньою тонкодисперсною складовою, з одного боку, а з іншого — у сприятливих умовах цей елемент здатний формувати власну фазу, передусім барит.

Малорухливий у сульфатному середовищі Pb ще ймовірніше, ніж Ba, наявний у вивчених коралітах переважно у формі власних мінералів. Його максимальні концентрації визначено у порошковому нальоті і нерозчинному осаді кораліту-184 (до 100 г/т). Частково Pb концентрується в алюмосилікатній підкладинці деяких коралітів з високим вмістом K_2O.

Високозарядні іони Zr^{4+} і Ti^{4+} також пов'язані з алюмосилікатним матеріалом сульфатних коралітів. Як типові елементи-гідролізати вони нагромаджуються у максимально збагачених глиноземом фракціях, особливо каолінітвмісних (див. табл. 1, проба 183-C). Як відомо, представники групи каолініту — чи не єдині мінерали-концентратори цирконію у зоні гіпергенезу. Нарешті, алюмосилікатна складова є відповідальною за нагромадження в ній, очевидно завдяки процесам сорбції, рідкісних земель (див. табл. 1, проби 181-2, 186-R, 183-C) і частково ітрію.

На останок розглянемо поведінку арсену, виявленого у сульфатах мису Фіолент уперше. Арсен — єдиний аніоногенний елемент (крім сірки), за яким отримана кількісна інформація практично для всіх проб. Роль інших аніонів у складі сульфатів району залишається не з'ясованою через недостатні чутливість (Cl, Br, Se, Te) і роздільну здатність (P, B, N, F) застосованих методів аналізу (див. також примітку до табл. 1).

Ендогенні мінерали арсену (тенантит, фрейбергіт) здогадно [2] наявні у гідротермально змінених породах мису Фіолент. До 0,05 % арсену виявлено у сфалеритовому концентраті безпосередньо з мінералізованої зони IV авторами публікації [5]. Тому поява його у вторинних сульфатах — закономірне явище. Нами арсен (до 0,81 %) визначено (метод РФА) у пірит-марказитовому агрегаті з підкладинки кораліту-180. Сульфідний агрегат містить також, г/т: Cu 43; Zn 770; Pb 350; Ag 67; Ge 23; Tl 457. Не визначені в ньому Cd, Ga, Te, Se, Ni. Звертає на себе увагу високий вміст у дисульфідах заліза Ge і, особливо, Tl, що передбачає можливість появи власних мінералів цих елементів у гідротермально змінених породах мису Фіолент. Як імовірний мінерал германію у статті [2] названо аргіродит.

Повертаючись до арсену, зазначимо, що його вміст у сульфатних ансамблях та їхніх окремих частинах змінюється в широких межах: від <1 до 4280 г/т (див. табл. 1). Така значна дисперсія вмісту As з урахуванням малої здатності цього елемента переходити у розчин ($C^N_{As} = 0{,}33—0{,}13$) є достатньо вагомим аргументом на користь можливої появи його власних мінералів, зокрема арсенатів у складі сульфатних коралітів мису Фіолент. Найбільші концентрації As виявлено у пробах магнезіально-залізистого кораліту-184, де він, очевидно, утворює нерозчинні у воді мінерали, можливо сумісно зі свинцем (див. табл. 1, проби 184-P і 184-5).

Подальше дослідження арсенової мінералізації мису Фіолент, на нашу думку, обіцяє нові мінералогічні відкриття, особливо серед класу арсенатів.

З огляду на геоморфологічні умови локалізації ендогенного зруденіння і вторинної мінералізації на узбережних скелястих урвищах — місцях уподобання колоній птахів, перспективним напрямом у дослідженні мінералогії зони окиснення району мису Фіолент слід вважати піонерні напрацювання [1] з біогеохімії азоту і фосфору. Роль іонів NH_4^+, NO_3^-, PO_4^{3-} у вторинній мінералізації зони окиснення району оцінена поки що тільки на якісному рівні.

Автори висловлюють глибоку подяку співробітникові Інституту геології і мінералогії Сибірського відділення РАН А.Т. Титову за істотну допомогу у електронно-мікроскопічному і мікрозондовому вивченні низки зразків.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Брагин Ю.Н., Сидякина Г.Г., Любарская Г.А.* Биокосные взаимодействия в вулканических породах мыса Фиолент // Тр. междунар. конф. "Эффузивно-осадочный литогенез и рудогенез", "Природные и техногенные россыпи". — Симферополь, 2004. — С. 15—19.
2. *Воротілов М.О., Добровольська Т.Й., Полканов Ю.О.* Мінералогія магматичних утворень палеовулкана Фіолент (Крим) // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. — 2006. — **3**. — С. 37—40.
3. *Зінченко О.В., Савенок С.П., Андреєв О.В., Науменко Є.В.* До мінералогії сезонних сульфатів мису Фіолент (Південно-Західний Крим) // Там само. — 2008. — **5**. — С. 75—83.
4. *Кристаллографическая* база данных для минералов и их структурных аналогов. – *http://database.iem.ru/rus/*
5. *Полканов Ю. А., Добровольская Т. И., Воротилов Н.А.* Рудоносность палеовулкана Фиолент // Тр. междунар. конф. "Эффузивно-осадочный литогенез и рудогенез", "Природные и техногенные россыпи". — Симферополь, 2004. — С. 68—76.
6. *Попов С.П.* Минералогия Крыма. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1938. — 352 с.
7. *Семенов Е.И.* Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана (лантаниды и актиниды). — М.: ГЕОС, 2001. — 307 с.
8. *Тищенко А.И.* Минералы Крыма // Мир камня. — 1996. — № 9. — С. 5—11.
9. *Тищенко А.И.* Новые данные о минералах группы галотрихита в Крыму // Доп. НАН України. — 2001. – № 3. — С. 128—131.
10. *Тищенко О.И.* Огляд мінералогічних пам'яток природи Криму // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. — 2006. — **3**. — С. 181—183.
11. *Lovas G.A.* Structural study of halotrichite from Resek (Matra mts., N-Hungary) // A. Geologica. — 1986. — **29**. — P. 389—398.
12. *Zalkin A., Ruben H., Templeton D.H.* The crystal structure and hydrogen bolding of magnesium sulfate hexahydrate // F. Crystallographica. — 1964. — **17**. — P. 235—240.

Надійшла 23.04.2009

O.V. Zinchenko, O.V. Andreev, S.P. Savenok, E.V. Naumenko

SULFATE ASSEMBLAGES OF THE FIOLENT CAPE (THE CRIMEA): PECULIARITIES OF CHEMICAL COMPOSITION

The content of major (Mg, Al, Fe, etc.), minor (Mn, Zn, Cd, Cu, etc.) and trace (Pb, As, Y, Rb, Sr, Ba, etc.) elements in sulfate assemblages of the Fiolent Cape (the Crimea) are investigated by EMP and XRF method.