

ДО МІНЕРАЛОГІЇ СЕЗОННИХ СУЛЬФАТІВ МИСУ ФІОЛЕНТ (ПІВДЕННО-ЗАХІДНИЙ КРИМ)

Комплексом методів вивчено колекцію зразків вторинних мінералів одного з узбережних відслонень зони окиснення сульфідної мінералізації мису Фіолент (Південно-Західний Крим). Установлено, що всі досліджені зразки є полімінеральними утвореннями, в яких одночасно співіснують у різних пропорціях сульфати Mg, Al, Fe²⁺, Fe³⁺, Ca то-що: пікерингіт (найпоширеніший), пікерингіт залізистий, гексагідрит, старкіїт, епсоміт, алуноген, ботріоген, копіапїт, ярозит, гіпс та ін. Старкіїт і ботріоген у Криму виявлено вперше.

В останні роки здавна відомі [8] місця знаходження сезонних сульфатів району мису Фіолент (у 4–5 км на захід від м. Балаклава) знову привернули увагу вчених-мінералогів, колекціонерів-аматорів, місцевих школярів – членів природознавчих гуртків [1, 11, 12]. Одним із авторів статті влітку 2006 р. було відібрано колекційні зразки з узбережнього урвища, розташованого у 250 м на північний схід від географічної точки мису Фіолент на висоті 1,5–2,0 м від підшви скельних виходів кристалічних порід. Насамперед відбирали штуфи, ефектні за формою, більш-менш компактною будовою, здатні до тривалого збереження у приватній колекції. Спеціальні спостереження щодо особливостей локалізації відібраних зразків у польових умовах не здійснювали.

Розміри переважної частини штуфів невеликі (від 3×2×1 до 10×8×3 см), за формою загалом їх можна класифікувати як кораліти. Забарвлення коралітів або однорідне молочно-біле, ясно-сіре з жовтуватим відтінком (цей тип переважає в колекції), або плямисте ясно- і густо-оранжеве. Кораліти складені примхливими за формою зростками відкритих або закритих сферолітів, розмір яких іноді сягає 2–3 мм у поперечнику.

Відкриті сфероліти закінчуються численними голчастими і пластинчасто-списоподібними водяно-прозорими кристаликами, сильно припорошеними біло-сірим з жовто-буруватими і бурими цятками пилюватим матеріалом, зокрема, очевидно, еолового походження.

Закриті сфероліти мають звичайно вихлясту більш-менш щільну шорсткувату поверхню-скоринку. Їх радіально-промениста будова виявляється лише у поперечних розрізах окремих сферул. Кораліти із закритими сферолітами загалом менше припорошені пилоподібним матеріалом. Закриті й відкриті сфероліти здебільшого трапляються відокремлено, рідко сумісно, але у різних частинах штуфів.

Внутрішні частини коралітів переважно менше структуровані, часто порожкуваті або, навпаки, щільні зернисті, іноді пористі, кавернозні, пузирчасті. Нижня частина штуфів – підкладинка – звичайно суцільна щільна маса сірого кольору з бурувато-жовтими плямами, насичена різними за морфологією кристаликами гіпсу. Часто містить уламки сильно змінених корінних порід з домішками зерен сульфідів (пірит, марказит). Дуже дрібні (соті частки міліметра) блискучі кулясті зерна піриту нерідко спостерігаються в масі сульфатів усередині коралітів і навіть на їх поверхні.

Вже перші (рекогносцирувальні) результати дифрактографічних досліджень найбільш репрезентованих у колекції ясно-сірих коралітів (зразки 120 і 180) засвідчили, що вони складені щонайменше двома основними фазами: пікерингітом (домінуючий мінерал) і гексагідритом, які знаходяться у тісному зростанні з іншими домішковими сульфатами невизначеної (через обмаль рентгенометричної інформації) конституції. Розміри індивідів мінералів унеможлилювали відбір чистих монофракцій для проведення хімічних та інших досліджень потрібної якості. Ця обставина змусила вибрати такий сценарій вивчення складу коралітів. Насамперед з поверхні коралітів було відокремлено і пропущено через сито 0,1 мм порошок матеріал, що зумовило різке зменшення в останньому кількості уламків сферолітів. У подальшому з просіяного порошку за допомогою постійного магніту Сочнева отримували концентрат слабомагнітних мінералів (IV електромагнітна фракція). Окремо аналізували внутрішню частину коралітів та їх основу (підкладинку). З метою прогнозування поведінки сульфатних коралітів у вологому середовищі (наприклад, в умовах дії атмосферних вод) було проведено фазовий аналіз кристалізату різних фракцій водного розчину одного з фрагментів проби 120, гексагідрит-пікерингітовий склад якої вже був відомий. Кристалізація солей з водних розчинів у лабораторних умовах відбувалася довільно за кімнатної температури у літній період упродовж кількох діб. Для мінімізації впливу на дифрактометричні спектри можливих ефектів зневоднення мінералів під час розтирання проб у "сухий" спосіб подрібнення наважок для рентгенометричних досліджень здійснювали у середовищі чистого бензину.

Рентгеноструктурний аналіз проводили на приладі ДРОН-УМ1, удосконаленому комплексом керування на базі ПЕОМ IBM PC з використанням оригінального програмного забезпечення, що дає змогу обробляти дифрактограми у цифровому вигляді, зручною для зіставлення їх між собою та еталонними даними. Як внутрішній еталон застосовували наявний практично в усіх пробах кварц. Інтерпретацію дифрактограм, а також розрахунки параметрів елементарних ґраток мінералів здійснювали за еталонами "Кристаліграфічної бази даних для мінералів та їх структурних аналогів (MINCRYST)" [3]. У разі відсутності в останній потрібного мінералу була задіяна дифрактометрична інформація з оригінальних робіт (наприклад, для гексагідриту – з [14]). Використані під час рентгеноструктурних досліджень аналітичні наважки у подальшому залучали до вивчення вмісту в них хімічних елементів рентгенофлуоресцентним методом. У дослідному порядку загальний хімічний склад окремих проб додатково визначали на мікрозонді РЕММА102-01 у растровому режимі. Систематично під бінокулярним здійснювали спостереження з розчинності (і кристалізації) сульфатів у краплинах води або розчині HCl у супроводі з мікрохімічними реакціями на Fe^{2+} , Fe^{3+} та сульфат-іон. Кристаліоптичні дослідження проводили в імерсійних препаратах за стандартними методиками.

За результатами комплексних досліджень встановлено, що вивчені зразки коралітів є полімінеральними утвореннями. Достеменно у їхньому складі визначено такі сульфати: пікерингіт, пікерингіт залізистий, гексагідрит, старкіїт, епсоміт, алуноген, ботріоген, ярозит, копіапінт, гіпс; передбача-

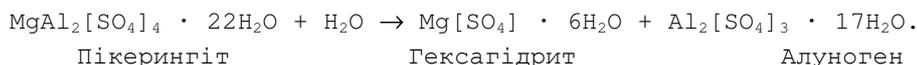
ється наявність пентагідриту, бутлериту та інших сульфатів. Перелічені мінерали містяться у вивчених коралітах у різних кількісних співвідношеннях, утворюючи певні парагенетичні асоціації в різних їх типах і частинах. Мінеральний склад вивчених проб наведено у таблиці. В ній напівжирним шрифтом позначено превалюючі мінерали, об'ємна частка яких у пробах переважає 25 %, звичайним шрифтом – другорядні, курсивом – домішкові або здогадні (останні – під знаком ?).

Перше ніж перейти до характеристики окремих мінералів, слід наголосити на одній принципово важливій, на наш погляд, розбіжності у мінеральному складі коралітів, побудованих різними типами сферолітів. У коралітах з відкритими сферолітами не виявлено алуногену, а візуально добре індивідуалізований пікерингіт асоціює з гексагідритом, старкіїтом, епсомітом, пентагідритом (?), тобто сульфатами магнію з різним вмістом води, що утворюють порошковаті нальоти на поверхні коралітів та в їх середині. Навпаки, тільки у коралітах із закритими сферолітами визначено алуноген. Пікерингіт рідко утворює в них самостійні кристали, знаходячись у тісному зростанні з гексагідритом, вміст якого явно понижений аж до відсутності у коралітах з ботріогеном. Не зафіксовані тут старкіїт і епсоміт, але припускається наявність сульфатів тривалентного заліза. У таблиці обидва типи коралітів розмежовано.

Обсяг статті не дає змоги приділити достатньої уваги усім аспектам мінерального складу та геохімії сезонних сульфатів мису Фіолент. Тому автори обмежились характеристикою лише трьох мінералів, які вперше виявлено в Криму (старкіїт, ботріоген) або існування яких не було раніше підтверджено точними інструментальними методами (алуноген).

Алуноген $Al_2[H_2O]_{12}[SO_4]_3 \cdot 5H_2O$. Про наявність алуногену серед сезонних сульфатів мису Фіолент згадується у кадастрі мінералів Криму, опублікованому О.І. Тищенко у 1996 р. [10] і пізніше [12], але вже під знаком (?). Проте ані у ранішій капітальній праці С.П. Попова [8], ані в останній роботі з мінералогії мису Фіолент [1] алуноген як мінеральний вид не фігурує, хоча всі автори спиралися на один і той самий фактологічний матеріал попередників, в якому відзначено широкий розвиток сульфатів алюмінію і заліза (курсив наш) у цьому районі. Починаючи мінералогічну характеристику з алуногену, ми мали за мету підкреслити важливість точної ідентифікації цього мінералу для розуміння процесів мінералогенезу в досліджуваних коралітах. Заради правди, зауважимо, що алуноген спочатку було виявлено не у природних зразках, а у кристалізаті (проба 120-р) першого, декантованого від осаду водного розчину гексагідрит-пікерингітового кораліту (зразок 120), на первинній дифрактограмі якого ніяких слідів відбиттів алуногену не було відмічено.

За логікою поведінки у водних розчинах багатьох подвійних солей, побудованих катіонами з близькими хімічними властивостями, очікувалось, що у кристалізаті має утворитися сульфат алюмінію за реакцією



Пікерингіт

Гексагідрит

Алуноген

Перша складова продуктів цієї реакції, гексагідрит, діагностована у багатьох коралітах. Закономірною для експерименту була ідентифікація у кристалізаті проби 120-р і алуногену. Ніяких слідів вихідного пікерингіту, як і нових фаз у помітних кількостях, на дифрактограмі зафіксовано не було. На рис. 1 показано найсуттєвішу частину дифрактограми алуноген-гексагідритового кристалізату. У подальшому результати, отримані під час дослідження проби 120-р, використовували у дешифруванні дифрактограм інших зразків.

Моніторингові спостереження над процесом кристалізації розчину в лабораторних умовах, а також у багатьох дослідах з розчинності чистого пікерин-

Мінеральний склад сульфатних коралітів

Номер проби	Характеристика проб	Мінерали
<i>Кораліти з відкритими сферолітами</i>		
120	Ясно-сірий кораліт у цілому	Пікерингіт , гексагідрит, старкіїт, кварц, гіпс
180	Ясно-сірий кораліт у цілому	Пікерингіт , гексагідрит, кварц, старкіїт, гіпс, копіаліт *, галотрихіт * (?)
180-1	Суцільний зернистий пікерингіт з внутрішньої частини кораліту (проба 180)	Пікерингіт , аморфний SiO ₂ **, гексагідрит
180-2	Порошковий матеріал з каверн зернистого пікерингіту (проба 180-1)	Гексагідрит , епсоміт, пікерингіт, кварц
180-4	Електромагнітна фракція з порошку (проба 180-2)	Ярозит , гіпс, кварц, ботріоген та ін.
181-1	Порошковий нальот з поверхні сірого кораліту (проба 181)	Гексагідрит , старкіїт, пікерингіт, кварц, гіпс, пентагідрит (?)
181-В	Верхня сферолітова частина сірого кораліту (проба 181)	Пікерингіт , старкіїт, гексагідрит, кварц
181-2	Підкладинка кораліту (проба 181)	Алофан **, кварц, іліт, гіпс, ярозит
<i>Кристалізати з водного розчину проби 120</i>		
120-р	Смугастий бурувато-жовтий кристаліза́т декантованого від осаду розчину	Алуноген, гексагідрит
120-2	Бурий кристаліза́т водної суспензії	Гексагідрит, ярозит, кварц, алуноген, гіпс та ін.
120-3	Нерозчинний залишок	Кварц , ярозит , алуноген, гіпс та ін.
<i>Кораліти з закритими сферолітами</i>		
185-В	Молочно-білий кораліт (верхня частина)	Пікерингіт , алуноген, гексагідрит, кварц
182-OR	Оранжевий кораліт (верхня частина)	Ботріоген , пікерингіт, алуноген, гексагідрит, кварц, гіпс
183-OR	Ясно-оранжевий кораліт (верхня частина)	Ботріоген , пікерингіт, алуноген, гіпс, кварц, гексагідрит, бутлерит (?)
183-ORE	Електромагнітна фракція з кораліту (проба 183-OR)	Ботріоген , пікерингіт, гіпс, кварц
183С	Сіра речовина серцевини сферул кораліту (проба 183-OR)	Кварц , калієва гідрослюда , хлорит, каолініт, гіпс

* Визначені кристалооптично. ** За даними хімічного аналізу.

гіту з різних типів коралітів у краплинах води виявили ще один важливий, на наш погляд, факт. Під час випаровування "пікерингітового" розчину першим кристалізувався гексагідрит, а "алуногенова" складова довго утримувалася у розчиненому стані, потім тверділа у вигляді склоподібної ізотропної речовини, яка тільки згодом (у краплинах води – через 1–2 доби) починала кристалізуватися.

Морфологія виділень алуногену дуже розмаїта: волосо- і віялоподібні скупчення, дисколіти, сфероліти, снопоподібні агрегати видовжених пластинчастотаблицьчастих кристалів, часто з добре оформленими списоподібними голівками, оберненими до центра краплин водного розчину, тощо. В імерсійних препаратах алуноген вирізняється від супутніх сульфатів за характерною голчастотаблицьчастою формою індивідів, відносно низькими показниками заломлення ($n = 1,478-1,479$), позитивним видовженням і великим кутом $cNg = 42^\circ$.

Параметри елементарної комірки алуногену з кристалізату проби 120-р такі: $a_0 = 0,743$; $b_0 = 2,696$; $c_0 = 0,606$ нм; $\alpha = 89,68^\circ$; $\beta = 97,29^\circ$; $\gamma = 91,57^\circ$. Вони є близькими до еталону [3, картка 147]. Асоціюючий з алуногеном гексагідрит

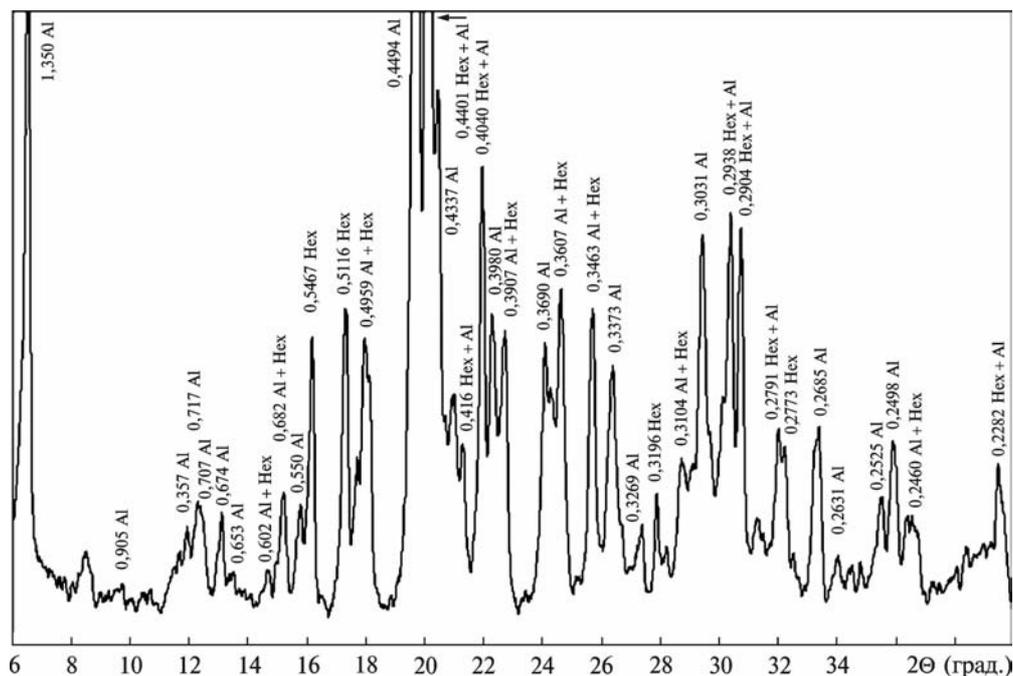


Рис. 1. Дифрактограма алуноген-гексагідритового кристалітату (проба 120-Р): Al – алуноген, Hex – гексагідрит

має такі параметри елементарної комірки: $a_0 = 1,0123$; $b_0 = 0,7216$; $c_0 = 2,2425$; $\beta = 98,31^\circ$. Порівняно з чистим (синтетичним) гексагідритом [13] наведені характеристики є дещо більшими через підвищений вміст заліза, мангану, цинку і міді в аналізованій пробі, %: Fe – 1,56; Mn – 1,07; Zn – 1,09; Cu – 0,051 (метод РФА). Розподіл перелічених елементів між алуногеном і гексагідритом штучного кристалітату спеціально не вивчали. Можна лише зазначити, що алуноген не показує реакцію на Fe^{2+} і Fe^{3+} , а гексагідрит містить Fe^{2+} у значних кількостях, причому частина його окиснена до Fe^{3+} , зважаючи на жовто-бурий відтінок кристалітату. Є усі підстави стверджувати, що під час руйнації пікерингіту саме гексагідрит відбирає на себе функції концентратора другорядних елементів-домішок вихідного пікерингіту, який теж містить Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} і Cu^{2+} , проте в інших кількісних співвідношеннях. Так, у пробах з домінуючим пікерингітом манган переважає над залізом ($Fe/Mn = 0,61-0,65$), а вміст Zn (0,14–0,42 %) і Cu (0,38–0,64 %) помітно нижчий, ніж у гексагідритових концентратах: Zn – 0,53–0,68 %, Cu – 0,73–1,35 %. Співвідношення Fe/Mn у гексагідритах стає зворотним, коливаючись від 1,5 у кристалітаті проби 120-р до 7,0–7,5 у порошкових нальотах сульфатів магнію.

Пошуки ділянок природного концентрування алуногену в межах коралітів різного типу не привели до позитивного результату. У підкладинці кораліту з відкритими сферолітами (проба 181-2), де очікувалося нагромадження сульфатів алюмінію, винесених з його верхніх частин, серед Al-вмісних фаз виявлено до 31 % рентгеноаморфної речовини алофаноїдного типу та іліт (близько 24 %). У серцевинах ботріогенових сферул (проба 183С), де передбачалося масове відкладення сульфату алюмінію, вміст Al_2O_3 сягнув максимального рівня – 24,26 % (мікрозонд, у перерахунку на безводну речовину), але і тут алуноген не визначено, хоча він достеменно наявний у скоринках пікерингіт-ботріогенових сферолітів (див. таблицю, проба 183-OR).

Отже, "алуногенова складова", або сульфати алюмінію як такі взагалі, звільнені з пікерингіту і характеризуються не лише вищими міграційними властивостями, ніж сульфати магнію, і виносяться водними розчинами переважно за межі коралітів, але, напевно, й більшою реакційною здатністю щодо завжди наявних у коралітах кремнезему та інших компонентів (передусім лужних і лужноземельних елементів), які сумісно з алюмінієм формують мінерали, стійкіші за алуноген у певних фізико-хімічних умовах (див. нижче – ботріоген).

Старкіїт $Mg[SO_4] \cdot 4H_2O$. Відомий ще під назвою леонгардтит [5, 9]. У 1956 р. ММК затверджено назву старкіїт як більш ранішню за часом відкриття мінералу, тотожного за конституцією до леонгардтиту. Вперше в Україні близький до них за хімічним складом мінерал було виявлено серед вторинних сульфатів із зони окиснення поліметалевих руд Берегівського горбогір'я [13] у суміші з гексагідритом та епсомітом і описано під назвою "сульфат магнію чотириводний". Ця назва тривалий час фігурувала у довідниковій літературі з мінералогії України [7], зокрема Карпат [6], аж поки у 2004 р., з урахуванням кристалохімічної формули карпатського мінералу $(Mg_{0,94}Zn_{0,07}Mn_{0,03})_{1,04}[S_{0,99}O_4] \times 3,97H_2O$ [6] ми [2] не запропонували йому міжнародну назву "старкіїт". Проте деякий сумнів залишався, оскільки наведені у праці [6] рентгенометричні дані швидше відповідали гексагідриту, ніж старкіїту, а термографічні характеристики, за словами самих авторів, – епсоміту. З огляду на ці обставини наводимо, як і для алуногену, найсуттєвішу частину дифрактограми проби 181-р (рис. 2, див. також таблицю) з максимальним вмістом старкіїту, який разом з гексагідритом (у пропорції $\approx 1 : 2$) утворює порошокваті нальоти на пікерингіті зразка 181-Б. У пробі, крім перелічених трьох мінералів рентгенометрично виявлено домішки повсюдно поширених кварцу і гіпсу, а також фази, яку однозначно ідентифікувати не вдалося (здогадно – пентагідрит (?)).

В імерсійних препаратах старкіїт спостерігається у вигляді дуже дрібних (0,01–0,05 мм) ізометричних, нерідко округло-квадратних або тупоромбоподібних табличок, які звичайно зчеплені по декілька індивідів у короткі ланцюжки або зірчасті агрегати, що нагадують три-п'ятипелюсткові квіточки без строгої симетрії. У схрещених ніколях таблички майже ізотропні, що разом з порівняно підвищеними показниками заломлення ($n_p' = 1,498$, $n_g' \leq 1,501$) чітко вирізняє старкіїт від епсоміту та гексагідриту, які трапляються сумісно з ним у деяких пробах і мають менші показники заломлення, а головне – помітно більшу величину $n_g - n_p$.

Параметри елементарної комірки старкіїту такі: $a_0 = 0,5921$; $b_0 = 1,3600$; $c_0 = 0,7908$ нм; $\beta = 90,84^\circ$, що практично відповідає еталону [3, картка 4526]: $a_0 = 0,5922$; $b_0 = 1,3604$; $c_0 = 0,7905$ нм; $\beta = 90,85^\circ$. З огляду на максимальний вміст у пробі 181-р цинку (0,68 %), частина цього елемента, як і в карпатському мінералі, входить, очевидно, до складу кримського старкіїту.

Виходячи з того що старкіїт спостерігається тільки на поверхні коралітів, його треба вважати продуктом зневоднення гексагідриту – основного компонента порошокваті нальотів на пікерингіті. Зворотний процес – гідратація гексагідриту – з утворенням епсоміту, напевно, відбувається у внутрішніх частинах коралітів (проба 180-2), де довше утримується волога. Правда, відомий дослідник сезонних сульфатів В.І. Сребродольський вважає [9], що найстійкішою кристалогідратною формою сульфату магнію у природних умовах є семиводний епсоміт, а шестиводний гексагідрит і чотириводний старкіїт – похідні від епсоміту. Можливо, для різних кліматичних і фізико-хімічних умов справедливими є обидві схеми трансформації водних сульфатів магнію.

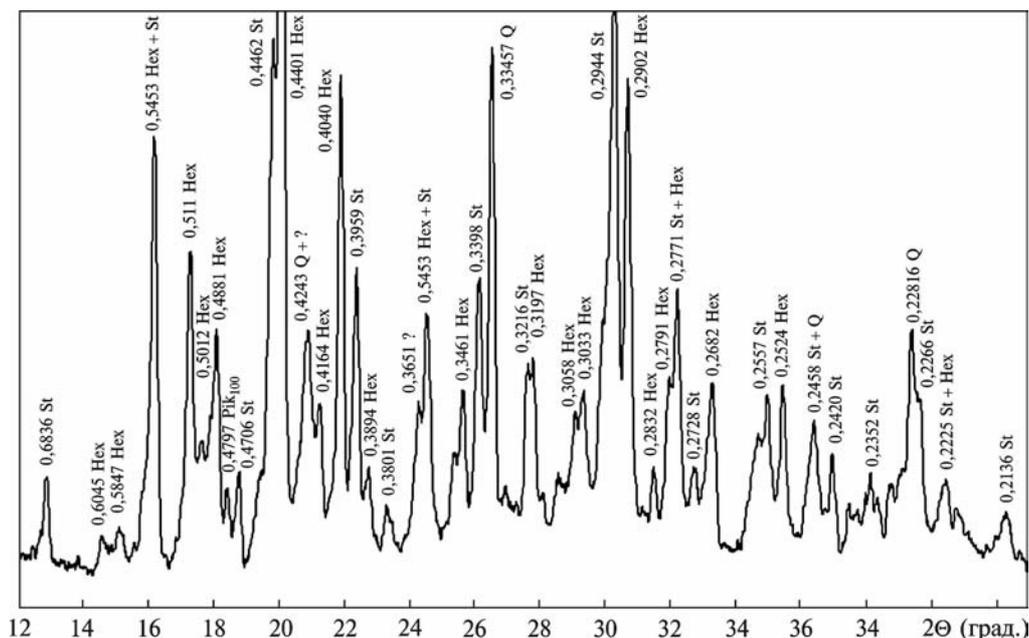


Рис. 2. Дифрактограма старкіїт-гексагідритового порошкового нальоту на пікерингіті (проба 181-Р): St – старкіїт, Hex – гексагідрит, Pik – пікерингіт, Q – кварц, ? – здогадно пентагідрит

Ботріоген $MgFe^{3+}[SO_4]_2(OH) \cdot 7H_2O$. Наявність ботріогену на території Українських Карпат згадується у публікаціях [4, 6, 7]. Проте будь-які відомості про його властивості та умови знаходження в літературі відсутні. Нами ботріоген виявлено у коралітах, забарвлених в ясно-оранжевий та оранжевий колір і побудованих закритими сферолітами. На поверхні останніх ботріоген утворює щільну мікрозернисту кірочку з агрегатною твердістю 2,5–3,0; колір мінералу оранжевий, колір риси блідий жовто-оранжевий. У краплинах води ботріоген візуально не розчиняється, а розпадається (диспергується) на тонкий жовтуватий порошок. Водний розчин дає слабку реакцію на Fe^{3+} ; у разі додавання HCl реакція стає бурхливою.

Розсікання сферолітів показало, що ботріоген заміщує радіально-променісті зростки білого сульфату, проникаючи на різну глибину в міжзерновому просторі і формуючи різної потужності зони з поверхні окремих голчастих індивідів. За внутрішньою будовою виокремлюються три основні типи ботріогенових сферул: внутрішньопорожні (пузиристі), складені тільки мікрозернистою кірочкою ботріогену; напівпорожні, в яких під оранжевим ботріогеном спостерігається тонкий шар білого сульфату з окремими голками кристаліків, спрямованих до центра порожнини; сферули, заповнені сірою губчастою глиноподібною масою, часто з мікрровключеннями блискучих кульок піриту і дрібних пластинок гіпсу.

В оранжевих коралітах крім домінуючого ботріогену рентгенометрично вивчено діагностовано у мінливіх кількостях пікерингіт, алуноген і гіпс. На відміну від біло-сірих коралітів, гексагідрит у них наявний, як зазначалося, у невеликих кількостях. Здогадно ботріогенові кораліти містять бутлерит (?), а також інші сульфати тривалентного заліза, розчинні у воді, що зумовлює інтенсивне червоно-буре забарвлення водного розчину вибірових фрагментів коралітів.

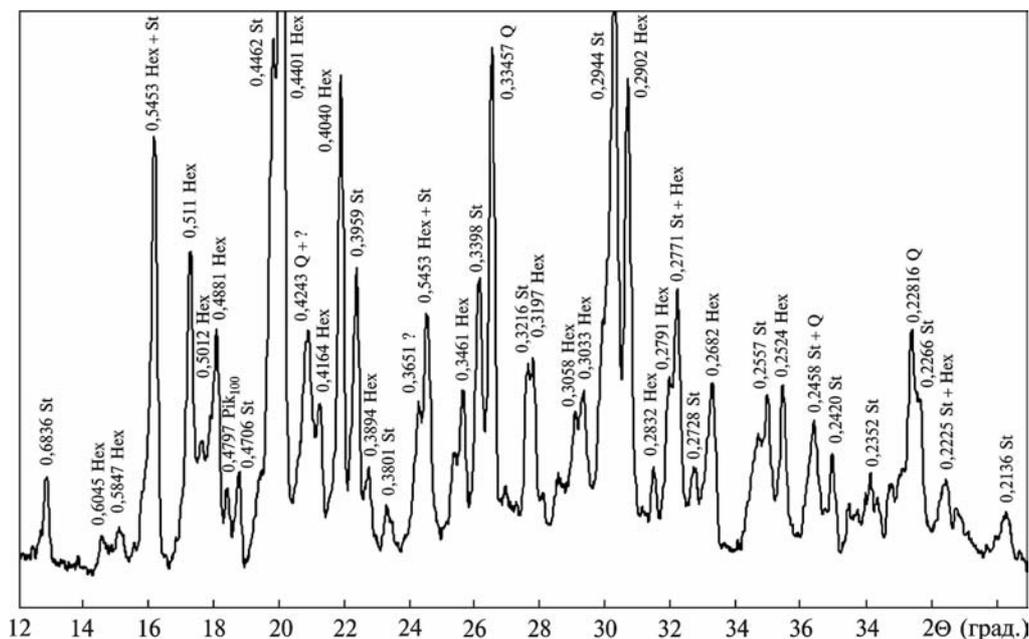


Рис. 3. Дифрактограма ботріогенового концентрату (IV електромагнітна фракція, проба 183-ORE):
G – гіпс, Pik – пікерингіт, Q – кварц

В імерсійних препаратах ботріоген спостерігається у вигляді дуже дрібних лейстоподібних індивідів, розміри яких у довжину не перевищують перших десятих часток міліметра. Лейсти погано огранені, кінцівки їх здебільшого розщеплені. Видовження лейст позитивне, $cNg = 10-12^\circ$; $p_g' = 1,563$, $p_r' = 1,532$.

Ботріоген характеризується слабкими парамагнітними властивостями. У тонкому порошок сепарується постійним магнітом Сочнева у IV електромагнітну фракцію. Дифрактограма двічі збагаченого у такий спосіб концентрату (проба 183-ORE) показана на рис. 3. Порівняно з необробленими зразками (проби 182-OR і 183-OR) електромагнітний концентрат зовсім звільнився від алуногену, реліктів гексагідриту і суттєво – від пікерингіту, очевидно, залізистого, оскільки списоподібні кристалики останнього дають чітку, але не інтенсивну реакцію на Fe^{2+} і Fe^{3+} . Не вдалося очистити пробу від гіпсу, особливо, мікрозернистого, через постійну наявність на ньому тонких бурих плівок сполук заліза, що зумовлює підвищення магнітних властивостей мінералу. Дифракційні максимуми гіпсу і пікерингіту позначено на рис. 3 у нижньому індексі інтенсивності відбиттів для чистої речовини, за [3]. Уся решта піків належить ботріогену. Розраховані на основі даних цієї дифрактограми параметри елементарної комірки кримського ботріогену такі: $a_0 = 1,0528$; $b_0 = 1,7871$; $c_0 = 0,7128$ нм; $\beta = 100,05^\circ$. Вони незначно відрізняються від еталонних [3, картка 956].

Ботріогеновий концентрат містить мінімальні кількості мангану (0,32 %), цинку (0,04 %) і міді (0,005 %), які, можливо, частково також входять до складу реліктового пікерингіту. Втім тільки в ньому виявлено хром (0,01 %), який, очевидно, у формі Cr^{3+} ізоморфно заміщує Fe^{3+} .

Неочікуваним виявився хімічний і фазовий склад сірої глиноподібної речовини, що заповнює деякі ботріогенові сферули. Розшифрування дифрактограми (проба 183С) продемонструвало, що сіра речовина є тонкою сумішшю кварцу і загалом погано окристалізованих фаз: залізо-магnezіального хлориту, ка-

лієвої гідрослюди і каолініту з незначними домішками гіпсу та інших сульфатів, точно не діагностованих. Хімічний склад сірої речовини такий (мікророзонд, середнє з чотирьох вимірів), %: SiO_2 – 55,26; TiO_2 – 0,70; Al_2O_3 – 24,26; MgO – 5,52; FeO – 6,54; MnO – 0,22; CaO – 0,29; K_2O – 3,95; Na_2O – 0,00; CuO – 0,36; ZnO – 0,04; SO_3 – 2,91.

Відповідні перерахунки наведених даних на ідеалізований хімічний склад мусковіту, хлориту, каолініту і кварцу дає таке орієнтовне співвідношення основних компонентів, %: кварц \approx 43; слюда \approx 27; хлорит \approx 16; каолініт \approx 14.

Походження сірої речовини не зовсім зрозуміле: або вона є продуктом глибокої хімічної переробки дрібних уламків основних вулканітів, навколо яких формувалися сфероліти сульфатів, або шаруваті силікати безпосередньо синтезовані з водорозчинних компонентів самих сульфатів і вільного кремнезему. Не виключено, що обидва механізми кристалізації шаруватих силікатів діяли сумісно.

Отже, вивчені кораліти мису Фіолент – складні полімінеральні утворення, побудовані сульфатними і несульфатними мінералами, частково погано розкристалізованою та аморфною речовиною. У сукупності вони віддзеркалюють перебіг тривалих і неоднакових процесів утворення, існування і руйнації мінералів, що відбуваються у коралітах різних типів та їх окремих частинах.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Воротилов М.О., Добровольська Т.Й., Полканов Ю.О. Мінералогія магматичних утворень палеовулкана Фіолент (Крим) // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. – 2006. – **3**. – С. 37–40.
2. Зінченко О.В. Нові мінерали України // Там само. – 2004. – **1**. – С. 100–107.
3. Кристаллографическая база данных для минералов и их структурных аналогов. – <http://database.iem.ru/mincryst/rus/>
4. Лазаренко Е.К. Новые данные по минералогии Советских Карпат // Материалы минералогии и геохимии КБГА. – 1961. – № 1. – С. 55–76.
5. Лазаренко Е.К., Винар О.М. Мінералогічний словник. – К.: Наук. думка, 1975. – 775 с.
6. Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди / Гол. ред. О.І. Матковський. – Львів: Видавн. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2003. – 344 с.
7. Мінералы Украины. Краткий справочник / Отв. ред. Н.П. Шербак. – К.: Наук. думка, 1990. – 408 с.
8. Полов С.П. Минералогия Крыма. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1938. – 352 с.
9. Сребродольский Б.И. Тайны сезонных минералов. – М.: Наука, 1989. – 147 с.
10. Тищенко А.И. Минералы Крыма // Мир камня. – 1996. – № 9. – С. 5–11.
11. Тищенко А.И. Новые данные о минералах группы галотрихита в Крыму // Доп. НАН України. – 2001. – № 3. – С. 128–131.
12. Тищенко О.І. Огляд мінералогічних пам'яток природи Криму // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. – 2006. – **3**. – С. 181–183.
13. Фишкин М.Ю., Мельников В.С. Сульфаты из зоны окисления Береговского холмогорья // Минерал. сб. – 1965. – № 19, вып. 4. – С. 495–499.
14. Zalkin A., Ruben H., Templeton D.H. The crystal structure and hydrogen bonding of magnesium sulfate hexahydrate // A. Crystallographica. – 1964. – **17**. – P. 235–240.

Надійшла 01.04.2008

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

TO MINERALOGY OF SEASONAL SULPHATES OF THE FIOLENT CAPE (SOUTH-WESTERN CRIMEA)

The collection of secondary minerals from one of littoral occurrences of sulphide zone of oxidation of the Fiolent Cape (South-Western Crimea) is studied by different methods. It was established that all studied samples were polymineral formations which consisted of sulphates of Mg, Al, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca, etc. in different proportions: pickeringite (the most wide-spread), ferropickeringite, hexahydrate, starkeyite, epsomite, alunogen, botryogen, copiapite, jarosite, gypsum etc.

Starkeyite and botryogen are detected in the Crimea for the first time.