

<https://doi.org/10.59911/conf.2023.7>

УДК 549.76(477.9+477.87)

**ГЕТЕРОГЕННІСТЬ СУЛЬФАТНИХ АНСАМБЛІВ В ЗОНІ
ОКИСНЕННЯ СУЛЬФІДНИХ РУД МИСУ ФІОЛЕНТ
(ПІВДЕННО-ЗАХІДНИЙ КРИМ) ТА МУЖІЇВСЬКОГО
ЗОЛОТО-ПОЛІМЕТАЛІЧНОГО РОДОВИЩА
(ЗАКАРПАТТЯ)**

Гречановська О.Є.¹, Луньова І.М.¹, Науменко Є.В.²

¹*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка
НАН України, пр-т Акад. Палладіна, 34, Київ, Україна, 03142,*

²*Національний науково-природничий музей НАН України
e.grechanovskaya@gmail.com; kyivmineralogist@gmail.com²*

Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено сульфатний збір сульфідної зони окислення мису Фіолент (Південно-Західний Крим) та інтенсивно окислених свинцево-цинкових жил Au-Ag-Pb-Zn Мужієвського родовища. Встановлено, що всі досліджувані зразки є неоднорідними полімінеральними утвореннями, які складаються з сульфатів Mg, Al, Fe²⁺, Fe³⁺ (мис Фіолент) та сульфатів Fe, Zn, Pb та Al (Мужієвське родовище). Виявлено незначне спотворення структури копіапіту та галотрихіту.

Ключові слова: ромерит, магнезіокопіапіт, цинковольтаїт, кокімбіт, алюмінокопіапіт, цинкокопіапіт.

**HETEROGENEITY OF SULFATE ASSEMBLIES IN THE
OXIDATION ZONE OF SULFIDE ORES OF CAPE FIOLENT
(SOUTH-WESTERN CRIMEA) AND MUZHIEVO GOLD-
POLYMETALLIC DEPOSIT (TRANSCARPATHIA)**

Grechanovskaya E.E.¹, Lunova I.M.¹, Naumenko Ye.V.²

¹*M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore
Formation of the NAS of Ukraine, 34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine,*

²*The National Museum of Natural History at the National Academy of
Sciences of Ukraine*

e.grechanovskaya@gmail.com¹; kyivmineralogist@gmail.com²

Sulfate collection from sulphide zone oxidation of the Fiolent Cape (South-Western Crimea) and intensively oxidized lead-zinc veins of Au-Ag-Pb-Zn Muzhievo deposit were investigated by the method of X-ray analysis. It was established that all studied samples were heterogeneity polymineral formations which consisted of sulphates of Mg, Al, Fe²⁺, Fe³⁺ (Fiolent Cape) and sulphates of Fe, Zn, Pb та Al

(Muzhievo deposit). A slight distortion of the copiapite and halotrichite structure was revealed.

Keywords: romerite, magnesiokopiapite, zincvoltaite, coquimbite, aluminocopiapite, zincocopiapite.

Вступ. Вивчення геохімії та мінералогії процесів окиснення сульфідних руд є дуже важливим як для їх видобутку, так і для проектування розробки інших корисних копалин. Процеси окиснення сульфідних руд добре вивчені як у загальному плані [1], так і на прикладі конкретних родовищ та рудопроявів, в тому числі узбережних відслонень зони окиснення сульфідної мінералізації мису Фіолент (у 4–5 км на захід від м. Балаклава, Південно-Західний Крим) та Мужіївського золото-поліметалічного родовища [2, 4]. На Мужіївському родовищі виділено чотири стадії мінералоутворення: сульфідна, з утворенням переважно галеніт-сфалерит-вюрцитових жил з вкрапленням піриту та/або халькопіриту, інколи з сульфосолями срібла та самородним сріблом; кварц-баритова; кварц-карбонатна та карбонат-гетитова. На думку авторів, інтенсивність та різноманітність прояву вторинних сульфатних мінералів дає змогу виділити на Мужіївському родовищі п'яту – сульфатну стадію мінералоутворення.

Ранніми публікаціями досліджено сульфати мису Фіолент; пікерингіт, гексагідрит, старкіїт, епсоміт, алуноген, ботріоген, копіапїт та інші [2], а на Мужіївському родовищі – кристаломорфологія та особливості хімічного складу *бариту*, *англезиту*, *брошантиту*, *ярозиту*, *алуніту*, *гіпсу*, *мелантериту*, *галотрихіту*, *фіброфериту*, *копіаніту*, *біанкіту*, *старкіїту*, *епсоміту* та *дитрихіту* [3–4]. Авторами статті раніше досліджено колекцію сульфатів, зібраних Науменком Є.В., серед яких, окрім вже встановлених на Мужіївському родовищі сульфатів Fe, Zn та Al (*копіаніт*, *мелантерит*, *халькантит*, *пікерингіт*, *галотрихіт*, *алуноген*) методом рентгенівського аналізу вперше було виявлено: *ромерит*, *магнезіокопіаніт*, *цинковольтаїт*, *кокімбіт* та *цинкомелантерит* [3]. Автори вважають, що сульфатні мінерали, а також і процеси їх мінералоутворення в зоні окиснення сульфідної мінералізації мису Фіолент та на Мужіївському родовищі є більш різноманітними та потребують

більш ретельного дослідження, а встановлення ступеню впорядкованості-дефектності їх структури є відзеркаленням умов утворення досліджуваних сульфатів.

Об'єкти дослідження. Колекцію зразків сульфатів мису Фіолент, відібраних Науменком Є.В. у 2006 р. з узбережного урвища, розташованого у 250 м на північний схід від мису Фіолент, на висоті 1,5–2 м від підшови скельних виходів кристалічних порід. Зразки сульфатів представлені натічними формами (коралітами), розміром до 8–10 мм, зростками сферолітів розміром 2–4 мм у поперечнику білого та жовтуватого до помаранчевого кольору. Сфероліти мають голчасті та пластинчасті кристалики від білого до жовтувато-рудого кольору.

Колекція зразків сульфатів Мужіївського родовища, відібрана Науменком Є.В. у 2016–2017 та 2021–2022 роках з штольні «130-й горизонт» (у 8 та 12 рудних зонах) в районі проходження потужних Pb–Zn жил, інтенсивно окислених. Вона представлена різноманітними сульфатами у вигляді коралітів від світло-сірувато-білого до світло-зеленого, так і у вигляді скупчень крихких білих голчастих кристалів та автолітів та сніжно-білих сферолітів з тонких голочок, присипаних маленькими сірчано-жовтими кристалами, а також брудно-білими антолітами (викривлені паралельно-волокнисті агрегати) [5]. У внутрішніх частинах білих радіально-променистих агрегатів спостерігаються невеликі блідо-бузкові, коричнево-рожеві та чорні кристалики, а також сірчано-жовті кристалики – як в середині агрегатів, так і на їх поверхні.

Для отримання більш достовірних результатів при розрахунках параметрів елементарної комірки були відібрані монофракції зразків досліджуваних сульфатів.

Методи дослідження. *Рентгенівський фазовий аналіз* колекції сульфатів виконувався в лабораторії кристалохімії та структурного аналізу ІГМР НАНУ на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М (Cu_{Kα} – випромінювання) з кроком сканування 0,05 град./сек. в інтервалі кутів 5–65° 2Θ. Результати діагностики порівнювались з еталонними зразками банку даних PCPDFWIN (PDF-2) Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD) 2003 р.

Розрахунок параметрів елементарної комірки виконувався з використанням програми X-RAY.

Результати досліджень та обговорення. Сульфати мису Фіолент. Дослідження монофракцій колекції зразків сульфатів мису Фіолент методом рентгенівського аналізу показали, що вони складені переважно двома основними фазами: пікереґитом $\text{MgAl}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (галотрихитом $\text{FeAl}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) і епсомітом $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, іноді з домішкою кварцу. На рентгенограмах монофракцій сульфатів спостерігаються полімінеральні утворення, представлені основними фазами, такими як пікерингіт (галотрихіт), епсоміт і гексагідрит $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в різних процентних співвідношеннях.

На рис. 1 показано рентгенограми білих голчастих кристалів алуногену та епсоміту (рис. 1а) і кристалів копіапіту та галотрихіту померанчевого кольору, (рис. 1б), складові яких знаходяться в різних процентних співвідношеннях.

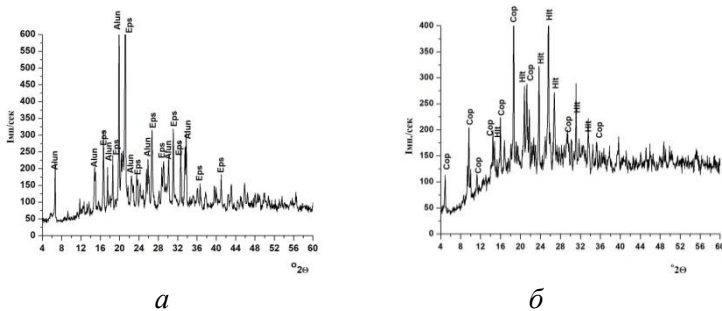


Рис.1. Рентгенограми білих голчастих кристалів (а) та кристалів померанчевого кольору (б). Alun –алуноген, Eps –епсоміт Cop – копіапіт, Hlt - галотрихіт

Високий фон на рентгенограмі кристалів померанчевого кольору пов'язаний з високим вмістом заліза в їх складі.

Всі досліджувані білі голчасті кристали та кристали жовто-померанчевого кольору є гетерогенними полімінеральними утвореннями з різним процентним співвідношенням їх складових.

Параметри елементарної комірки (ПЕК) епсоміту в зростках з алуногеном в білих голчастих кристалах: $a=1.187$ нм, $b=1.199$ нм, $c=0,686$ нм, що майже відповідає еталонним значенням (табл.1).

ПЕК алуногену: $a=0.744$ нм, $b=2.685$ нм, $c=0,617$ нм, $\alpha=91.4^\circ$, $\beta=100.59^\circ$, $\gamma=87.46^\circ$ в незначній мірі відрізняються від еталонних значень (табл. 1) і вказують на незначну спотвореність їх комірки. Подібні значення ПЕК епсоміту і алуногену спостерігаються і в кристалах помаранчевого кольору.

ПЕК *копіаніту* і *галотрихіту* в кристалах помаранчевого кольору (рис.1б) значно завищені порівняно з еталонними (табл. 1), що вказує на незначну спотвореність його решітки.

Таблиця 1. Структурні параметри сульфатів мису Фіолент (Крим)

мінерал	a , нм	b , нм	c , нм	α , °	β , °	γ , °	V , нм ³
епсоміт	1,187 (9)	1,196 (11)	0,685 (5)	-	-	-	0,973
галотрихіт	0,621 (14)	2,416 (16)	2,130 (19)	-	80,06	-	3,15
пікеренгіт	2,075 (12)	2,503 (15)	0,646 (3)	-	91,142	-	3,35
алуноген	0,744 (3)	2,685 (14)	0,617 (3)	91,39	100,59	87,465	1,209
копіаніт	0,748 (4)	1,849 (18)	0,738 (6)	96,305	103,12	99,39	0,968
епсоміт, № 36-0419	1,187 (5)	1,198 (5)	0,685 (1)	-	-	-	0,974
галотрихіт № 39- 1387.	0,619 (7)	2,426 (3)	2,126 (3)	-	100,3	-	3,144
пікеренгіт № 46-1454	2,086 (8)	2,459 (6)	0,619 (2)	-	93,09	-	0,858
Алуноген №71-1787	0,742 (6)	2,697 (2)	0,606 (5)	89,57	97,34	91,53	1,202
Копіаніт № 71-1546	0,739 (8)	1,821 (1)	0,729 (8)	93,67	102,05	99,27	0,942

Сульфати Мужіївського родовища. При дослідженні колекції зразків сульфатів Мужіївського родовища методом рентгенівського аналізу, крім вже встановлених на родовищі сульфатів Fe, Zn та Al (копіаніт, мелантерит, халькантит,

пікерингіт, галотрихіт, алуноген), вперше виявлено ромерит (römerite), магнезіокопіапіт (magnesiocoripite), цинковольтаїт (zincovoltait) та кокімбіт (coquimbite), цинкомелантерит [5].

Дослідження монофракцій кристалів сірно-жовтого кольору показало, що вони предсталені зростками *пікерингіту* (галотрихіту) і *мелантериту* $\text{Fe}[\text{SO}_4]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а також монокристаллами *дитрихіту* $\text{ZnAl}_2[\text{SO}_4]_4\cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Дитрихіт іноді зустрічається в зростках з галотрихітом у вигляді білих тонкогочастих кристалів. Методом рентгенівського аналізу на родовищі виявлено цинкоботріоген (zincobotryogene) $\text{ZnFe}[\text{SO}_4]_2(\text{OH})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, який утворює скловидні кристали.

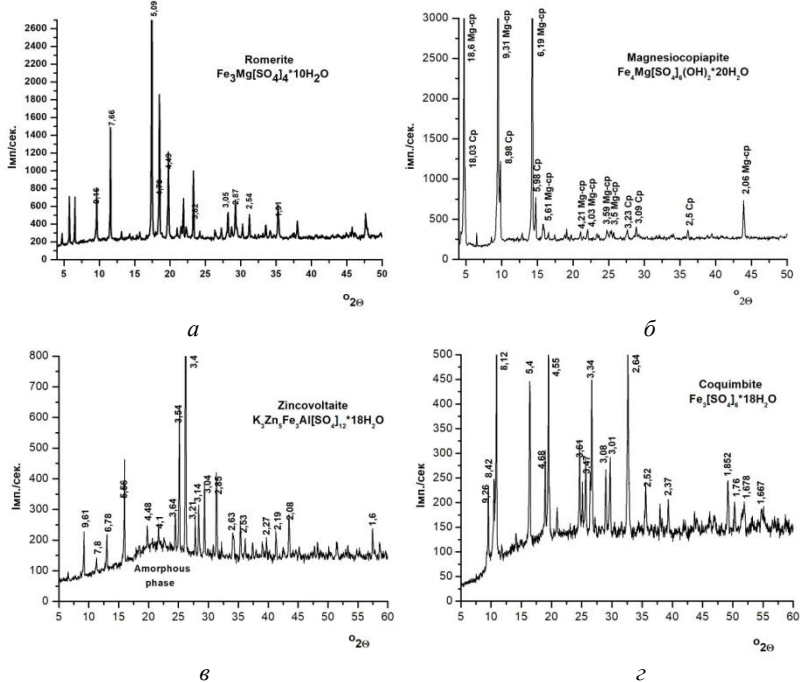


Рис. 2. Рентгенограми нових знахідок сульфатів: ромеріта, магнезіокопіапіту, цинковольтаїту та кокімбіту

Висновки

1. Досліджені сульфати з мису Фіолент (Південно-Західний Крим) є гетерогенними полімінеральними утвореннями і представлені сульфатами Mg, Al, Fe^{2+} , Fe^{3+} (пікерингіт,

гексагідрит, старкіїт, епсоміт, алуноген, ботріоген, копіапїт та інш.), формування яких віддзеркалюють тривалі процеси утворення, пов'язаними із зміною РТ умов, що впливає на стійкість їх кристалічної решітки та руйнацію мінералів.

2. Сульфати Мужіївського золото-поліметалічного родовища представлені гетерогенними полімінеральними, рідше мономінеральними утвореннями вже встановлених сульфатів Fe, Zn, Pb та Al (копіапїт, мелантерит, халькантит, пікерингіт, галотрихіт, алуноген) та виявленими раніше ромериту, магнезіокопіапїту, цинковольтаїту, кокїмбіту та цинкоботріогену.

Перелік використаної літератури

1. Смирнов, С.С. Зона окислення сульфідних месторождений. Москва: Изд-во АН СССР. 1951.
2. О.В.Зінченко, С.П.Савенок, О.В.Андрєв, Є.В.Науменко До мінералогії сезонних сульфатів мису Фіолент (Південно-Західний Крим). / Записки УМТ, 2008. т. 5, С.75–83.
3. Матковський, О.І. (гол. ред.) Мінерали Українських Карпат. Процеси мінералоутворення. 2014. Львів: ВЦ ЛНУ імені Івана Франка.
4. Ostarchuk, Yu., Skakun, L.Z., Luptáková, J., Biroň, A., & Jeleň, S. Recent supergene minerals from abandoned mines of the Au-Ag-Pb-Zn deposit Muzhievo (Ukraine). /Joint 5th Central-European Mineralogical Conference and 7th Mineral Sciences in the Carpathians Conference. Bratislava: Comenius University, 2018. P. 119.
5. Є.Науменко, О.Гречановська, І.Луньова², Ю. Литвиненко Нові знахідки сульфатних мінералів у зоні окиснення сульфідних руд Мужіївського золоторудного родовища / XII наукові читання ім.академіка Є.Л.Лазаренка «Мінералогія України:сучасний стан і перспективи», Львів, 14–15 грудня 2022.