

ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ, ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И
ПАЛЕОНТОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 549(447.9)

СУЛЬФАТЫ КАРАДАГА. ОБЗОР НАХОДОК И НОВЫЕ ДАННЫЕ

Тищенко А.И.¹, Касаткин А.В.², Шибяев Е.А.³

¹Таврическая академия ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», г. Симферополь, Российская Федерация

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, г. Москва, Российская Федерация

³ООО Фирма «ВЕСС», г. Севастополь, Российская Федерация

e-mail: TischenkoAlex@rambler.ru

В статье описаны находки шести новых для Карадага минералов класса сульфатов – алюминита, роценита, сидеронатрита, ссомольнокита, тенардита, фельшёбаниита. Приводится морфологическое описание минералов, данные их диагностики и парагенезисов.

Ключевые слова: Карадаг; сульфаты; алюминит; роценит; сидеронатрит; ссомольнокит; тенардит, фельшёбаниит.

Введение

Несмотря на разнообразие минерального мира Карадага, сульфаты здесь в минералогической литературе описываются относительно редко и, как правило, весьма кратко. Всего ранее было отмечено пять минеральных видов – алунит, барит, гипс, натроярозит и ярозит.

Алунит $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ указан в гидротермальных прожилково-вкрапленных сульфидных рудах Карадага (Шнюков и др., 1997). Сведений о его морфологии, химическом составе, особенностях парагенезиса в указанной работе не приведены.

Находка барита $BaSO_4$ описана в ущелье Гяур-Бах, где минерал образует зеленоватые перисто-лучистые сростки и кристаллы (Двойченко, 1914; Шкабара, 1951).

Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ распространен в составе комплекса минералов, которые развиваются при окислении глинисто-сидеритовых конкреций, сульфидной минерализации в гидротермальных жилах, рассеянной сульфидной вкрапленности в вулканогенных породах (Тищенко, 2015).

В зонах окисления гидротермальной сульфидной минерализации натроярозит обнаружен в кварц-пирит-кальцит-цеолитовой жиле в вулканических породах хребта Карагач (Шкабара, 1951).

Ярозит $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ в виде микрокристаллических корок охристо-желтого цвета найден в липаритах г. Святая (Тищенко, 2015). Здесь предполагается его гипогенный генезис.

Методика исследований

Весной и осенью 2016–2018 гг., при проведении локальных маршрутов преимущественно по осыпям береговых склонов Карадага, были собраны гипергенные минералы, которые образуют сезонные образования на поверхности горных пород. Среди таких минералов нами впервые для Карадага констатированы алюминит, роценит, сидеронатрит, ссомольнокит, тенардит и фельшёбаниит. Также несколько расширена география находок минералов группы ярозита.

Краткие сведения о находке некоторых из указанных минералов были нами опубликованы ранее в тезисной форме (Тищенко и др., 2017).

Собранный материал изучен в лабораториях Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (г. Москва) и Департамента наук о земле университета Падуи (г. Падуя, Италия) с применением рентгеновского (порошковая и монокристаллическая рентгенография) и микронзондового анализа, инфракрасной спектроскопии.

Результаты исследований

Алюминит $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ обычно встречается в корах выветривания и зонах окисления рудных и нерудных (сера) месторождений, где является продуктом воздействия на алюмосиликаты сульфатных растворов, образующихся при разрушении пирита или марказита. Относительно редок в пещерах (Unspecified Caves, Venezuela; Cottonwood Cave, New Mexico, USA и др.) и как продукт сублимации вулканических возгонов (вулкан Кудрявый, остров Итуруп, Курильские острова, Россия).

В Крыму впервые минерал найден в Горностаевском проявлении серы на Керченском полуострове (Сребродольский, 1970). Здесь, в неогеновых глинах, алюминит образует белые клубнеобразные желваки, почковидные и округлые плотные или рыхлые скопления размером до 3 см, ассоциирует с гипсом, ярозитом, серой.

Также на Керченском полуострове, рыхлые конкреции алюминита наблюдались вместе с гипсом и натроярозитом в неогеновых глинах береговых обнажений у с. Юркино (Chukanov, 2005), вместе с гипсом и мелкими бледно-желтыми прозрачными кристаллами самородной серы в новом карьере глин в 5 км к северу от пгт. Ленинское (сбор И.Е. Руденко 2017 г., аналитические данные авторов).

Алюминит в ассоциации с бассанитом, гипсом, баритом, пиритом отмечен в зоне дробления терригенно-карбонатных пород копсельской свиты, которые обнажаются в береговых обрывах восточнее мыса Алчак у Судака (Грицик, Кульчечкая, 1990). Здесь уже предполагается низкотемпературный гидротермальный генезис минерала.

На Карадаге алюминит найден нами в 2016 г. В береговых обрывах восточнее биостанции, в которых обнажены среднеюрские дислоцированные флишеидные толщи аргиллитов с прослоями песчаников и алевролитов, распространены глинисто-карбонатные конкреции, их сростки и конкреционные прослои. На поверхности и по трещинам некоторых конкреций развиты гипсовые корки разной мощности (до первых сантиметров), которые пропитаны участками бурым гётитом и горчично-желтым ярозитом. В трещинах и на поверхности некоторых глинисто-карбонатных конкреций и гипсовых корок наблюдается развитие агрегатов алюминита снежно-белого цвета, которые на имеют тонковолокнистое или микрокристаллическое строение (рис. 1).

По данным микронзондового анализа, алюминит содержит (мас. %, содержание H_2O по стехиометрии): Al_2O_3 28.42, SO_3 23.80, H_2O 46.71, сумма 98.93. Он отвечает эмпирической формуле $\text{Al}_{1.9}(\text{S}_{1.03}\text{O}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Волновые числа максимумов полос в ИК-спектре: 417, 493, 520, 586, 605 (пл), 630 (пл), 691, 780 (пл), 820 (пл), 902, 982, 1093, 1115 (пл), 1655 (пл), 1685, 2187, 2511, 3200 (пл), 3281, 3375, 3443, 3589 cm^{-1} .

Вероятно, здесь алюминит является продуктом взаимодействия алюмосиликатной части (гидрослюды, монтмориллонит) глинисто-карбонатных конкреций с сульфатными растворами, которые образуются при разрушении пирита, рассеянная мелкая вкрапленность которого наблюдается как в конкрециях, так и самих породах, вмещающих конкреции.



Рис. 1. Снежно-белые агрегаты алюминита в ассоциации с гипсом на поверхности глинисто-сидеритовой конкреции. Образец 6,0x5,5x3,5 см.

Натроярозит $\text{NaFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ широко распространен в зоне окисления рудной (пирит) минерализации, более редок как продукт сублимации вулканических возгонов, процессов спелеогенного и техногенного минералообразования. В Крыму минерал отмечался неоднократно (Тищенко, 2015), на Карадаге – довольно давно (Шкабара, 1951) и без приведения данных о его химическом составе.

Нами натроярозит найден на Карадаге также в составе гипергенных минералов, развивающихся по глинисто-сидеритовым конкрециям в меланжированных алевролитах (средняя юра) береговых обрывов к востоку от биостанции и как продукт окисления сульфидной минерализации в метавулканитах района Кузьмичевых Камней (береговые склоны хребта Карагач).

По трещинам окисленных глинисто-сидеритовых конкреций натроярозит образует микрокристаллические горчично-желтые плотные агрегаты, ассоциирует с гипсом и алюминитом (рис. 2).



Рис. 2. Желтый натроярозит в ассоциации с гипсом в трещинах и на поверхности окисленной глинисто-карбонатной конкреции. Образец 6,0x3,8x2,6 см.

Минерал содержит, (мас. %, содержание H_2O по стехиометрии): Na_2O 7.15, Fe_2O_3 48.64, SO_3 34.10, H_2O 11.33 сумма 101.22; эмпирическая формула $\text{Na}_{1.10}\text{Fe}_{2.91}\text{S}_{2.03}\text{O}_8(\text{OH})_6$. Для натроярозита (образец из Музея природы Карадага), который образует корку в смеси с гипсом на поверхности конкреционного сидерита из алевролитов у биостанции, нами определен его химический состав. Минерал содержит (мас. %, содержание H_2O по стехиометрии): Na_2O 6.04, K_2O 1.12, Fe_2O_3 45.33, Al_2O_3

2.14, SO₃ 33.49, H₂O 11.21 сумма 99.33; эмпирическая формула Na_{0.94}K_{0.11}Fe_{2.74}Al_{0.21}S_{2.02}O₈(OH)₆.

В осыпях у Кузьмичевых Камней, в глыбах вулканогенных пород, обычны цеолит-кальцитовые жилы, некоторые из которых несут сульфидную (пирит) вкрапленность. В зоне их окисления, натроярозит развит в виде мелкозернистых горчично-желтых корок или порошковатых агрегатов. Минерал содержит (мас. %, содержание H₂O по стехиометрии): 1) Na₂O 6.42, K₂O 0.77, Fe₂O₃ 48.70, SO₃ 31.50, H₂O, 10.85 сумма 98.24; эмпирическая формула Na_{1.03}K_{0.08}Fe_{3.04}S_{1.96}O₈(OH)₆; 2) Na₂O 6.69, K₂O 0.87, Fe₂O₃ 48.43, SO₃ 33.56, H₂O 11.22, сумма 100.77; эмпирическая формула Na_{1.04}K_{0.09}Fe_{2.92}S_{2.02}O₈(OH)₆. Появление натроярозита при окислении таких жил неудивительно, учитывая развитие преимущественно натровых цеолитов (анальцим, мезолит) в ассоциации с кальцитом и пиритом. Как правило, пирит в таких жилах покрыт бурой коркой гётита или замещается гётитом полностью.

Роценит Fe²⁺SO₄·4H₂O является преимущественно продуктом окисления пирита и марказита в условиях аридного климата. Редкий в Крыму сульфат, известен на Качи-Кальоне, районе мыса Фиолент и в окрестностях Алушты (Тищенко, 2015). Нами небольшая примесь роценита установлена в агрегатах сидеронатрита бухты Актинометрическая (см. ниже). Минерал содержит (мас. %, содержание H₂O по стехиометрии): FeO 31.74, SO₃ 35.38, H₂O 31.82, сумма 98.94; эмпирическая формула Fe_{1.00}S_{1.00}O₄·4H₂O. Основные линии рентгенограммы [d, Å]: 6.86, 5.42, 4.52, 3.41, 3.20, 3.01, 2.56, 2.41, 2.28, 1.92 соответствуют роцениту.

Сидеронатрит Na₂Fe³⁺(SO₄)₂(OH)·3H₂O - малораспространенный минерал зоны окисления в условиях аридного климата богатых железом рудных и нерудных (уголь) местонахождений. Изредка сидеронатрит встречается как продукт осаждения из термальных источников.

Очень редкий в Крыму минерал (Тищенко, 2015). Найден в зоне окисления сульфидных конкреций из темно-серых аргиллитов с обильным углефицированным детритом, образующих прослой в мощной толще кварцитовидных песчаников верхней юры в береговых обрывах мыса Чобан-Кале. Здесь минерал образует рыхлые корочки бледно-желтого цвета, состоящие из спутанно-игольчатых агрегатов.

На Карадаге сидеронатрит найден в осыпях береговых склонов хребта Карагач у Кузьмичевых Камней (2017 г.) и бухты Актинометрическая (2018 г.). Минерал образует порошковатые выцветы желтого цвета в ассоциации с гипсом (Кузьмичевы Камни) и роценитом (бух. Актинометрическая) на поверхности породы, с обильной окисленной сульфидной (преобладает пирит) вкрапленностью (рис. 3).



Рис. 3. Выцветы сульфатов желтого (сидеронатрит) и белого (гипс) цвета на поверхности ожелезненной породы. Образец 6,0x3,5x3,2 см. Кузьмичёвы Камни.

Минерал содержит (мас. %, содержание H₂O по стехиометрии): Na₂O 17.12, Fe₂O₃ 21.98, SO₃ 43.25, H₂O 17.15, сумма 99.50; эмпирическая формула Na_{2.03}Fe_{1.01}S_{1.99}O_{8.00}(OH)·3H₂O. Основные линии рентгенограммы крымского минерала [d, Å]: 10.24, 6.86, 5.94, 4.95, 3.60, 3.41, 3.18, 3.05, 2.71, 2.41, 2.04, 1.98, 1.92, 1.78, 1.58 аналогичны эталонному сидеронатриту.

Ссомольнокит FeSO₄·H₂O является минералом зоны окисления сульфидных месторождений. Образуется также в рудных отвалах в сильно кислотных и засушливых условиях.

Редкий в Крыму минерал (Тищенко, 2015). Найден в Бешуйском месторождение угля, где минерал в тонких трещинах смоляно-черного гагата образует корки, состоящие из тонкопластинчатых прозрачных кристаллов размером до 0.5 мм.

На Карадаге найден в 2017 г. на береговых склонах западной части Коктебельской бухты в виде рыхлых, снежно-белых порошковатых агрегатов на поверхности и по трещинам горной породы, содержащей мелкую рассеянную сульфидную вкрапленность (рис. 4).



Рис. 4. Белый порошковатый агрегат ссомольнокита на породе. Образец 2,7x2,1x1,4 см.

По данным микронзондового анализа минерал содержит (мас. %, содержание H₂O по стехиометрии): FeO 41.40, SO₃ 49.03, H₂O 10.87, сумма 101.30; эмпирическая формула Fe_{0.96}S_{1.02}O₄·H₂O. Основные линии рентгенограммы крымского минерала [d, Å]: 4.80, 3.43, 3.29, 3.10, 2.58 и 2.52 соответствуют ссомольнокиту.

Тенардит Na₂SO₄ является широко распространенным минералом современного и ископаемого галогенеза. Обычен как продукт дегидратации мирабилита, известен в зонах гипергенеза в виде эфемерных солевых корок и выцветов. Изредка встречается как гипогенный минерал (нефелиновые сиениты Вишнёвых гор, Южный Урал, Россия), как продукт деятельности фумарол в районах современного вулканизма (Везувий, Италия; Гавайские острова, США), как продукт пещерного минералообразования (Кунгурская Ледяная пещера, Пермский край, Россия; Tausoare Cave, Rodnei Mts., Romania и др.).

В Крыму тенардит широко распространен в составе комплекса минералов галогенеза (соленые озера Керченского полуострова и Присивашья); гипергенных водорастворимых новообразований в солончаках и лессовидных суглинках Степного Крыма; обычен в составе легкорастворимых соляных выцветов, образующихся в результате инсоляции и испарения вод в местах выхода на поверхность малодебитных сульфатных, гидрокарбонатно-сульфатных и гидрокарбонатно-натриевых источников (Предгорный и Горный Крым); отмечен в составе полиминеральных корок белого

цвета, которые кристаллизуются из вод грязевых вулканов Керченского полуострова (Тищенко, 2015).

На Карадаге тенардит обнаружен в 2016 г. в осыпях вулканогенных пород берегового обрыва хребта Карагач в окрестностях Кузьмичёвых Камней (рис. 5).



Рис. 5. Порошковатые агрегаты тенардита белого цвета на поверхности и по трещинам миндалекаменной вулканогенной породы. Образец 4,7x4,2x2,3 см.

Тенардит образует порошковатые агрегаты белого цвета на поверхности и по трещинам в миндалекаменной вулканогенной породы. По данным микрозондового анализа содержит (мас. %) Na_2O 43.50; SO_3 56.15, сумма 99.65; эмпирическая формула $\text{Na}_{2.00}\text{S}_{1.00}\text{O}_4$.

Фельшёбаниит $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ является минералом зоны окисления рудных месторождений, нерудных месторождений и пород, несущих сульфидную вкрапленность.

В Крыму минерал описан как базальюминит и известен на Керченском полуострове (Тищенко, 2015): в окрестностях с. Маяк, в зоне окисления глин среднего сармата (миоцен) в виде белых, порошковатых налетов толщиной до 3 мм на гипсовой кайме карбонатных конкреций; в зоне окисления Чекур-Кояшского месторождения серы в виде белых мелоподобных масс с полураковистым изломом (свежий) или белых глиноподобных агрегатов (выветрелый); на мысе Тархан базальюминит найден в чокракских отложениях в виде мелоподобных агрегатов в зоне окисления предположительно нескрытой серной минерализации; в Чокракской структуре базальюминит обнаружен в виде порошковатых масс белого цвета, выполняющих каверны в кавернозных органогенно-детритовых известняках; в виде округлых белых мучнистых конкреций размером до нескольких сантиметров в ассоциации с «розами» гипса найден в береговых обрывах у с. Юркино.

На Карадаге фельшёбаниит обнаружен в 2017 г. в осыпях вулканогенных пород берегового обрыва хребта Карагач в окрестностях Кузьмичёвых Камней, в окисленной глинисто-сидеритовой конкреции из аргиллитов средней юры (рис. 6).

В трещине конкреции наблюдается зональная полиминеральная корка. На черную корку оксидов марганца нарастает светло-бурая корка микрокристаллического гётита. Снежно-белые сферолиты и сферолитовые корки фельшёбаниита нарастают в свою очередь на корку гётита.

По данным микрозондового анализа крымский минерал содержит (мас. %, содержание H_2O по стехиометрии, среднее из двух анализов) Al_2O_3 45.08, SO_3 18.53, H_2O 36.42, сумма 100.03; эмпирическая формула $\text{Al}_{3.94}\text{S}_{1.03}\text{O}_4(\text{OH})_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Рис. 6. Ржаво-бурая корка гётита в ассоциации со снежно-белым фельшёбаниитом на поверхности сидеритовой конкреции. Образец 7,0x5,2x4,2 см.

Основные линии рентгенограммы крымского минерала [d,Å(I,%)]: 9.37(100), 4.67(50), 3.67(25), 5.91(25), 6.81(20), 5.30(20), 3.43(20), 2.27(20), 1.88(20), 7.34(15), 2.19(15) соответствуют эталонному фельшёбанииту.

Выводы

Гипергенные сульфаты – довольно многочисленная группа минералов, представляющая интерес и с точки зрения геохимии природных процессов. Многие сульфаты в зоне гипергенеза представлены сезонными и нестойкими в обычных атмосферных условиях образованиями, появляющимися лишь в строго определенных климатических условиях в зависимости от степени влажности среды и характера циркуляции вод.

Изученные нами минералы являются продуктами взаимодействия кислых растворов, образующихся при окислении сульфидов (пирит), с вмещающими породами и минеральными образованиями (глинисто-карбонатные конкреции) и формируются на испарительном геохимическом барьере.

Учитывая, что одной из научных задач является наиболее полное изучение составных частей природного комплекса Карадагского заповедника, в том числе и его минерального разнообразия, сбор и изучение таких минералов будет продолжен нами и в дальнейшем, что может привести, в том числе, и к увеличению числа минералов, известных на Карадаге.

Список литературы

1. Грицик В.В., Кульчецкая А.А. Первая находка бассанита в Горном Крыму // Минералог. журнал. – 1990. – Т. 12. – №4. – С. 89–91.
2. Двойченко П.А. Минералы Крыма // Записки Крымского Общества Естествоиспытателей. Симферополь, 1914. – Т. 4. – 208 с.
3. Сребродольский Б.И. Алюминит из Горностаевского серопроявления (Керченский полуостров) // Минералог. сб. Львов. ун-та. – 1970. – № 24. – Вып. 4. – С. 434–437.
4. Тищенко А.И. Минералы Крыма. – Симферополь: Бизнес-Информ, 2015. – 304 с.
5. Тищенко А.И., Касаткин А.В., Шибаетов Е.А. Новые данные о минералах Карадага. Гипергенные сульфаты и их парагенезисы // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Научные исследования на заповедных территориях», посвященной 160-летию со дня рождения основателя Карадагской научной станции, доктора медицины, приват-доцента Московского университета Терентия Ивановича Вяземского, а также Году особо охраняемых природных территорий и Году

- экологии в России / под общей редакцией к.г.н. Горбунова Р.В. – Симферополь: ИТ «АРИАЛ», 2017. – С. 77.
6. *Шкабара М.Н.* Минералогия крымских и некоторых кавказских месторождений цеолитов. Дисс. на соискание научной степени доктора геол.-минер. наук. Харьков, 1951. – 451 с.
 7. *Шнюков Е.Ф., Щербаков И.Б., Шнюкова Е.Е.* Палеостровная дуга севера Черного моря. Киев: изд. НАН Украины, ОГМОР ННПМ, 1997. 287 с.
 8. *Chukanov Nikita V.* Minerals of the Kerch iron-ore basin in Eastern Crimea // Mineralogical Almanac. 2005. Vol. 8. p. 1 - 109.

KARADAG SULPHATES. REVIEW OF FINDINGS AND NEW DATA

Tishchenko A.I.¹, Kasatkin A.V.², Shibaev E.A.³

¹*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russian Federation*

²*Fersman Mineralogical museum of Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation*

³*Firm «VESS», Sebastopol, Russian Federation*

e-mail: TishchenkoAlex@rambler.ru

The paper reports on the first find of several sulphate minerals in Karadag – aluminite, rozenite, sideronatrite, szomolnokite, thenardite, felsőbányaite. The above minerals were identified by microprobe analysis, X-ray diffraction and infrared spectroscopy. Data on their morphology, chemical composition and paragenesis are given.

Key words: Karadag, sulphates, aluminite, rozenite, sideronatrite, szomolnokite, thenardite, felsőbányaite.

Поступила в редакцию 10.08.2018 г.