

УДК 549.6

СЕРГЕЙСМИРНОВИТ $MgZn_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЕСТЁР (САХА-ЯКУТИЯ, РОССИЯ)

© 2022 г. В. Н. Яковенчук¹, Я. А. Пахомовский¹, Н. Г. Коноплева¹, Т. Л. Паниковровский^{1,2}, А. Базай¹, Ю. А. Михайлова¹, В. Н. Бочаров², член-корреспондент С. В. Кривовичев^{1,2,*}

Поступило 05.05.2022 г.

После доработки 06.05.2022 г.

Принято к публикации 06.05.2022 г.

Сергейсмирновит $MgZn_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ – новый минерал из зоны окисления месторождения Кестёр (Саха-Якутия, Россия). Минерал образует таблитчатые бесцветные кристаллы, нарастающие на агрегаты кварца и фторапатита в ассоциации с псевдомалахитом, либетенитом, самородной медью, Na-аналогом батагаита, арсенолитом, тоберморитом, епифановитом и батагаитом. Минерал ромбический, пространственная группа *Pnma*. Параметры элементарной ячейки, уточненные по порошковым данным: $a = 10.5957(6)$, $b = 18.365(1)$, $c = 5.0320(4)$ Å, $V = 979.16(8)$ Å³. Восемь наиболее интенсивных линий дифрактограммы ($I-d[\text{Å}]-hkl$): 100-5.28-200; 33-4.576-040; 24-3.999-230; 24-3.877-031; 22-3.387-221; 44-3.015-250; 57-2.854-311; 34-2.647-400. Сергейсмирновит принадлежит к группе гоупеита (*hopeite*) и диморфен с рипхукхиллитом (*reaphookhillite*). Минерал назван в честь известного советского геолога, действительного члена АН СССР, крупнейшего специалиста в области минералогии рудных месторождений Сергея Сергеевича Смирнова (1895–1947).

Ключевые слова: сергейсмирновит, новый минерал, месторождение Кестёр, Северо-Восточная Якутия, фосфаты, вторичная минерализация

DOI: 10.31857/S2686739722080175

Олово-танталовое грейзеновое месторождение Кестёр (северо-восток Якутии) [1, 2] было открыто в 1937 г. начальником Киргилыхской геологической партии ЯОСНОРа (Якутского отделения Союзоловоникельразведки) П.П. Епифановым. Месторождение является типовым для кестёрита Cu_2ZnSnS_4 – минерала, впервые описанного в 1948 г. [3, 4] и ставшего прототипом высокотехнологичных материалов для солнечных батарей [5]. Помимо оловянной минерализации, на месторождении обнаружено более 130 минералов, среди которых особенно примечательной является ассоциация вторичных фосфатов, представленная аугелитом, амблигонитом, псевдомалахитом, либетенитом, бирюзой и другими видами [6]. Не так давно авторами данной статьи были описаны еще два новых минерала из месторождения Кестёр – епифановит $NaCaCu_5(PO_4)_4[AsO_2(OH)_2] \cdot 7H_2O$ [7, 8] и батагаит

$CaZn_2(Zn,Cu)_6(PO_4)_4(PO_3(OH))_3 \cdot 12H_2O$ [9]. В данной работе приводятся данные о четвертом новом минеральном виде, найденном на месторождении Кестёр – сергейсмирновите $MgZn_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, названном в честь известного советского геолога, действительного члена АН СССР Сергея Сергеевича Смирнова (1895–1947). Академик С.С. Смирнов был лауреатом Сталинской премии первой степени, президентом Всесоюзного минералогического общества (1945–1947) и крупнейшим специалистом в области минералогии рудных месторождений [10], включая оловянные месторождения Верхоянского края [11]. С 1994 г. Российской академией наук присуждается премия имени С.С. Смирнова за выдающиеся научные работы по изучению месторождений полезных ископаемых и металлогении. Сергейсмирновит утвержден Комиссией по новым минералам и номенклатуре Международной минералогической ассоциации (заявка 2021–033), голотипный образец минерала передан в Минералогический музей Санкт-Петербургского государственного университета (номер в каталоге – 19659/1).

Сергейсмирновит обнаружен в одной ассоциации с епифановитом и батагаитом в фосфатном гнезде диаметром около 5 м (рис. 1) в грейзенизированных касситеритсодержащих гранодиоритах.

¹ Федеральный исследовательский центр “Кольский научный центр Российской академии наук”, Апатиты, Россия

² Санкт-Петербургский университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: s.krivovichev@ksc.ru



Рис. 1. Место находки сергейсмирновита (карта дана по М.В. Кокунину [6] с указанием места обнаружения епифановита).

Гнездо образовано натечными агрегатами светло-серого карбонатсодержащего фторapatита и пористого молочно-белого кварца (до 10 см в диаметре), разбитыми многочисленными минерализованными трещинами на отдельные фрагменты. На стенках трещин и пустот в агрегатах кварца и фторapatита нарастают темно-зеленые кристаллы и сферолиты псевдомалахита, бледно-зеленые призматические кристаллы либетенита и корки

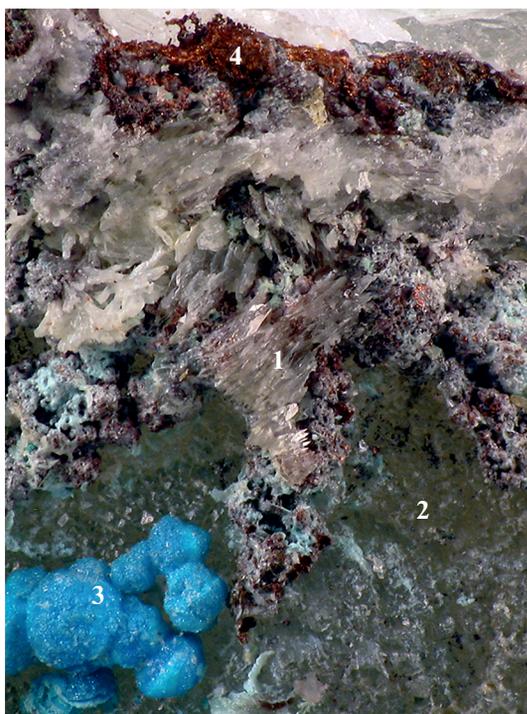


Рис. 2. Агрегаты призматических кристаллов сергейсмирновита (1), нарастающих на фторapatит (2) вместе с епифановитом (3) и самородной медью (4).

самородной меди до 0.5 см толщиной. В свою очередь, указанные минералы меди покрыты радиально-лучистыми агрегатами игольчатых кристаллов натриевого аналога батагаита, бесцветными кубооктаэдрами арсенолита, бесцветными пластинками тоберморита и льдисто-серыми уплощенно-призматическими кристаллами сергейсмирновита (рис. 2). В этой же ассоциации находятся и бирюзово-голубые корки таблитчатых псевдотетрагональных кристаллов епифановита и прозрачные бесцветные чешуйки батагаита. Подобно последним двум минералам, сергейсмирновит образовывался на заключительной низкотемпературной стадии гидротермальной деятельности.

Минерал образует таблитчатые бесцветные кристаллы, уплощенные по $\{010\}$ и вытянутые вдоль направления $[001]$, с характерной штриховской. Цвет черты – белый, блеск – стеклянный. В катодной люминесценции минерал бледно-оранжевый. Твердость по Моосу – 3. Спайность совершенная по $\{001\}$, отдельность не наблюдалась. Хрупкий. Плотность, измеренная с использованием жидкости Клеричи, равна $2.95(2)$ г/см³; рассчитанная плотность – 2.88 г/см³.

Сергейсмирновит оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления для света с длиной волны 589 нм составляют: $n_p = 1.578(2)$, $n_m = 1.590(2)$, $n_g = 1.592(2)$. $2V_{изм} = 40^\circ$, $2V_{расч.} = 44^\circ$. Оптическая ориентировка: $N_p = a$, остальные детали неясны. В проходящем свете минерал бесцветный, без плеохроизма. Дисперсия слабая, $r < v$. Индекс сходности Гладстона-Дейла [12], определенный на основании эмпирической формулы и расчетной плотности, составляет $1 - (K_p/K_c) = -0.017$, что соответствует категории “прекрасно” (superior).

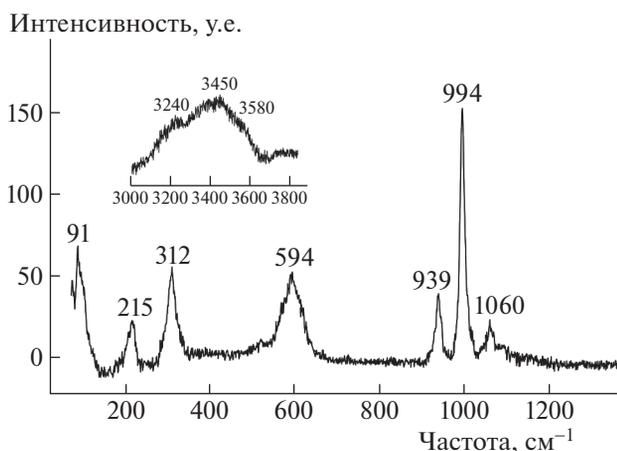
Таблица 1. Химический состав сергейсмирновита (мас. %)

Компонент	Среднее	Min	Max	Стандарт
MgO	7.73	7.12	8.34	Пироп
P ₂ O ₅	32.14	31.58	32.70	Фторапатит
CuO	0.09	0.00	0.18	Медь
ZnO	41.68	41.59	41.76	Сфалерит
H ₂ O _{расч} *	16.71			
Total	98.35			

Примечание. * Рассчитано по структурным данным.

Химический состав сергейсмирновита определен на волнодисперсионном электроннозондовом микроанализаторе MS-46 “Самеса” (Геологический институт КНЦ РАН) при следующих условиях: диаметр зонда 10 мкм, ток зонда 20–30 нА, ускоряющее напряжение 20 кВ. Использованные эталоны и средние аналитические результаты представлены в табл. 1. Эмпирическая химическая формула, рассчитанная на основе $P + Mg + Zn = 5$, имеет вид $(Zn_{2.21}Mg_{0.83})_{\Sigma 3.04}P_{1.96}O_{7.94} \cdot 4.01H_2O$. Идеализированная химическая формула – $MgZn_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Спектр комбинационного рассеяния света (рамановский) был получен при помощи спектрометра “Nogiba Jobin-Yvon” LabRam HR 800 с длиной волны 514 нм (СПбГУ) (рис. 3). Полосы с максимумами при 594, 939, 994 (слабые) и 1060 cm^{-1} соответствуют различным колебаниям связей в тетраэдрах PO_4 . Полосы при 3240, 3450 и 3580 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям O–H-связи. В низкочастотной области спектра ($<700 cm^{-1}$) находится целый ряд полос, отвечающих колебаниям в тетраэдрах ZnO_4 (91 и 312 cm^{-1}) и октаэдрах MgO_6 (215 cm^{-1}).

**Рис. 3.** Спектр комбинационного рассеяния света для сергейсмирновита.**Таблица 2.** Эталонная рентгенограмма сергейсмирновита*

$I_{изм}$	$d_{изм}, \text{Å}$	$d_{теор}, \text{Å}$	hkl	$I_{изм}$	$d_{изм}, \text{Å}$	$d_{теор}, \text{Å}$	hkl
100	5.28	5.30	200	3	2.207	2.206	222
9	5.07	7.01	210	3	2.160	2.160	142
12	4.841	4.853	011	3	2.149	2.148	450
33	4.576	4.591	040	7	2.103	2.102	361
11	4.404	4.412	111	8	2.086	2.088	441
24	3.999	4.005	230	6	2.002	2.003	460
24	3.877	3.887	031	1	1.9752	1.9759	451
12	3.643	3.648	201	14	1.9427	1.9421	511
13	3.463	3.469	240	13	1.9342	1.9327	252
22	3.387	3.391	221	13	1.9043	1.9042	290
7	3.145	3.134	231	3	1.8357	1.8365	0100
44	3.015	3.018	250	7	1.8247	1.8243	402
6	2.961	2.967	051	1	1.7809	1.7809	291
57	2.854	2.856	311	5	1.7351	1.7348	480
2	2.758	2.757	321	5	1.6964	1.6967	630
34	2.647	2.649	400	4	1.6751	1.6745	182
12	2.613	2.614	331	2	1.6674	1.6671	391
19	2.541	2.545	420	2	1.6583	1.6567	103
21	2.515	2.516	002	7	1.6411	1.6395	621
9	2.426	2.431	430	3	1.6188	1.6165	490
6	2.344	2.344	401	4	1.5973	1.5991	203
7	2.294	2.294	440	11	1.5677	1.5663	641
11	2.273	2.271	421				

Порошковая рентгенограмма сергейсмирновита (табл. 2) получена на дифрактометре “Rigaku” R-Axis RAPID II ($CoK\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.7892 \text{ Å}$), оснащенный полуцилиндрической рентгеночувствительной пластиной с оптической памятью (геометрия Дебая-Шеррера, диаметр 127.4 мм). Экспериментальные данные обработаны с использованием программы osc2xrd [13]. По данным рентгеноструктурного анализа (РСА), минерал ромбический, пространственная группа $Pnma$, $a = 10.6286(4)$, $b = 18.3700(6)$, $c = 5.0206(2) \text{ Å}$, $V = 980.26(6) \text{ Å}^3$, $Z = 4$. Параметры элементарной ячейки, уточненные по порошковым данным: $a = 10.5957(6)$, $b = 18.365(1)$, $c = 5.0320(4) \text{ Å}$, $V = 979.16(8) \text{ Å}^3$. Восемь наиболее интенсивных линий дифрактограммы ($I-d[\text{Å}]-hkl$): 100-5.28-200; 33-4.576-040; 24-3.999-230; 24-3.877-031; 22-3.387-221; 44-3.015-250; 57-2.854-311; 34-2.647-400. Подробное описание кристаллической структуры будет дано в отдельной публикации.

Сергейсмирновит принадлежит к группе гопейта (hopeite) [14–16] и диморфен с рипхукхиллитом (reaphookhillite) [17]. По сравнению с послед-

ним сергейсмирновит имеет более низкую плотность (примерно на 0.10–0.12 г/см³), что может указывать на его метастабильный характер. Если это предположение верно, то пара сергейсмирновит–рипхухиллит представляет собой пример нарушения правила симплексии Гольдсмита [18, 19], согласно которому метастабильные кинетически стабилизированные полиморфы, как правило, структурно проще термодинамически стабильных фаз. Структурная сложность сергейсмирновита (376.386 бит/ячейку), рассчитанная по методу, предложенному в работе [19], превосходит таковую для рипхухиллита (92.096 бит/ячейку), что противоречит указанному эмпирическому правилу. Косвенное подтверждение метастабильности сергейсмирновита при комнатных условиях может быть обосновано парой гопеит–парагопеит (полиморфы $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$), в которой парагопеит, имея более высокую плотность, обладает повышенной устойчивостью по сравнению с гопеитом [20].

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 19-17-00038-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холмогоров А.И. Оловоносные грейзены Северо-Востока Якутии (Элементарные рудно-магматические системы) / Оловоносные магматические и рудные формации Восточной Якутии. Якутск: ЯНЦ СО АН СССР, 1989. С. 44–56.
2. Алексеев В.И., Марин Ю.Б. Акцессорный касситерит – индикатор редкометалльного петро- и рудогенеза // Записки Российского минералогического общества. 2021. Т. 150. № 4. С. 1–37.
3. Киселев А.И. Серебро-цинковый станнин из месторождения Арга-Ыннах-Хайской интрузии в бассейне р. Яны // Материалы по геологии и полезным ископаемым северо-востока СССР. Магадан, 1948. Сер. 1. Вып. 3. С. 113–117.
4. Иванов В.В., Пятенко Ю.А. О так называемом кёстерите // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1959. Т. 138. № 2. С. 165–169.
5. He M., Yan C., Li J., Suryawanshi M.P., Kim J., Green M.A., Hao X. Kesterite Solar Cells: Insights into Current Strategies and Challenges // Advanced Science. 2021. V. 8. P. 2004313.
6. Кокунин М.В. Редкие минералы забытого месторождения // Отечественная геология. 2011. № 1. С. 72–82.
7. Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Коноплева Н.Г., Паникоровский Т.Л., Михайлова Ю.А., Бочаров В.Н., Кривовичев С.В., Иванюк Г.Ю. Епифановит $NaCaCu_5(PO_4)_4[AsO_2(OH)_2] \cdot 7H_2O$ – новый минерал из месторождения Кестёр (Саха-Якутия, Россия) // Записки Российского минералогического общества. 2017. Т. 146. № 3. С. 30–39.
8. Паникоровский Т.Л., Кривовичев С.В., Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н. Кристаллическая структура епифановита // Записки Российского минералогического общества. 2017. Т. 146. № 3. С. 39–50.
9. Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Konopleva N.G., Panikorovskii T.L., Bazai A., Mikhailova J.A., Bocharov V.N., Ivanyuk G.Y., Krivovichev S.V. Batagayite, $CaZn_2(Zn,Cu)_6(PO_4)_4(PO_3OH)_3 \cdot 12H_2O$, a New Phosphate Mineral from Kester Tin Deposit (Yakutia, Russia): Occurrence and Crystal Structure // Mineralogy and Petrology. 2018. V. 112. P. 591–601.
10. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. 3-е изд. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1955. 332 с.
11. Смирнов С.С., Дубовик М.М., Епифанов П.П. Минералогический очерк Яна-Адычанского района // Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Минерал. 1941. Т. 46. С. 1–62.
12. Mandarino J.A. The Gladstone-Dale Relationship. Part IV: The Compatibility Concept and its Application // The Canadian Mineralogist. 1981. V. 19. P. 441–450.
13. Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku Raxis Rapid II // Записки Российского минералогического общества. 2017. Т. 146. № 3. С. 104–107.
14. Neuhold F., Kolitsch U., Bernhardt H.-J., Lengauer C.L. Arsenohopeite, a New Zinc Arsenate Mineral from the Tsumeb Mine, Namibia // Mineralogical Magazine. 2012. V. 76. P. 603–612.
15. Hawthorne F.C., Cooper M.A., Abdu Y.A., Ball N.A., Bäck M.E., Tait K.T. Davidlloydite, Ideally $Zn_3(AsO_4)_2(H_2O)_4$, a New Arsenate Mineral from the Tsumeb Mine, Otjikoto (Oshikoto) Region, Namibia: Description and Crystal Structure // Mineralogical Magazine. 2012. V. 76. P. 45–57.
16. Kampf A.R., Falster A.U., Simmons W.B., Whitmore R.W. Nizamoffite, $Mn^{2+}Zn_2(PO_4)_2(H_2O)_4$, the Mn Analogue of Hopeite from the Palermo No. 1 Pegmatite, North Groton, New Hampshire // American Mineralogist. 2013. V. 98. P. 1893–1898.
17. Elliott P. Reaphookhillite, $MgZn_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, the Mg Analogue of Parahopeite from Reaphook Hill, South Australia // Mineralogical Magazine. 2022. V. 86. <https://doi.org/10.1180/mgm.2022.2>
18. Goldsmith J.R. A “Simplicity Principle” and its Relation to “Ease” of Crystallization // Journal of Geology. 1953. V. 61. P. 439–451.
19. Krivovichev S.V. Structural Complexity of Minerals: Information Storage and Processing in the Mineral World // Mineralogical Magazine. 2013. V. 77. P. 275–326.
20. Spencer L.J. On Hopeite and Other Zinc Phosphates and Associated Minerals from Broken Hill Mines, North-Western Rhodesia // Mineralogical Magazine. 1908. V. 15. P. 1–38.

SERGEYSMIRNOVITE, $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, A NEW MINERAL FROM THE KESTER DEPOSIT (SAKHA-YAKUTIA, RUSSIA)

V. N. Yakovenchuk^a, Y. A. Pakhomovsky^a, N. G. Konopleva^a, T. L. Panikorovskii^b, A. V. Bazai^a, J. A. Mikhailova^a, V. N. Bocharov^b, and Corresponding Member of the RAS S. V. Krivovichev^{a,b,#}

^a Federal Research Center “Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russian Federation

^b St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation

[#]E-mail: s.krivovichev@ksc.ru

Sergeysmirnovite, $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, is a new mineral from the oxidation zone of the Kester mineral deposit, Sakha-Yakutia, Russia. The mineral forms tabular colorless crystals growing on quartz and fluorapatite aggregates in association with pseudomalachite, libethenite, native copper, Na-analogue of batagayite, arsenolite, tobermorite, epifanovite and batagayite. The mineral is orthorhombic, space group *Pnma*. The unit-cell parameters refined from powder X-ray diffraction data are: $a = 10.5957(6)$, $b = 18.365(1)$, $c = 5.0320(4)$ Å, $V = 979.16(8)$ Å³. The eight most intense powder X-ray diffraction lines are (*I*-*d*[Å]-*hkl*): 100-5.28-200; 33-4.576-040; 24-3.999-230; 24-3.877-031; 22-3.387-221; 44-3.015-250; 57-2.854-311; 34-2.647-400. Sergeysmirnovite belongs to the hopeite group and is dimorphous with reaphookhillite. The mineral is named in honor of famous Soviet geologist, Academician Sergey Sergeevich Smirnov (1895–1947), a renowned specialist in mineralogy of ore deposits.

Keywords: sergeysmirnovite, new mineral, Kester deposit, North-Eastern Yakutia, phosphates, secondary mineralization