

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЯРОЗИТА ИЗ СУЛЬФАТ-ФОСФАТНОГО ГЕЛЯ
НА ПРОЯВЛЕНИИ ФОСФАТНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ШЕЛКАНДЫ
(ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2022 г. д. чл. Н. В. Чуканов¹, *, А. В. Касаткин², д. чл. Д. А. Варламов³,
д. чл. В. Н. Ермолаева³, д. чл. С. В. Колисниченко⁴, Ф. Нестола⁵

¹Институт проблем химической физики РАН, просп. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский просп., 18-2, Москва, 119071 Россия

³Институт экспериментальной минералогии РАН,

ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, 142432 Россия

⁴Независимый исследователь, ул. Кирова, 13, Челябинская обл., с. Верхняя Санарка, 457035 Россия

⁵Университет Падуи, Виа Градениго, 6, Падуя, 35131 Италия

*e-mail: chukanov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 05.04.2022 г.

Принята к публикации 07.04.2022 г.

Изучены многофазные сульфат-фосфатные агрегаты, образовавшиеся в результате гипергенного изменения пород черносланцевой толщи проявления Шелканды (Челябинская область, Южный Урал). Главная фосфатная фаза этих агрегатов представлена рентгеноаморфным гидроксифосфатом, формула которого $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ соответствует изученному ранее “азовскиту” из Керченского железорудного бассейна (Крым). Включения в “азовските” представлены агрегатами аммонийсодержащего ярозита и фосфорсодержащим гётитом. Обсуждается возможный механизм кристаллизации ярозита.

Ключевые слова: гипергенез, ярозит, фосфаты, гётит, черные сланцы, Шелканды, Южный Урал

DOI: 10.31857/S0869605522030030

ВВЕДЕНИЕ

Среди гипергенных водных фосфатов известно большое количество рентгеноаморфных фаз. Лишь незначительная их часть относится к минеральным видам, зарегистрированным Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА): это фосфаты алюминия эвансит $\text{Al}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и боливарит $\text{Al}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_3 \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$ (García-Guinea et al., 1995), розьерсит $\text{Pb}_x\text{Cu}_y\text{Al}_z(\text{PO}_4)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Palache et al., 1951), сантабарбарит $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Pratesi et al., 2003) и дельвоксит $\text{CaFe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_8 \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$ (Palache et al., 1951; Čech, Rovondra, 1979). Ангастонит $\text{CaMgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Mills et al., 2008) недавним решением КНМНК ММА также отнесен к числу рентгеноаморфных (Greyi et al., 2022).

Большая часть рентгеноаморфных водных фосфатов характеризуется переменными относительными количествами катионов металлов и фосфора, а также переменным содержанием воды. Чаще всего в качестве доминирующих компонентов в этих фосфа-

тах выступают трехвалентные катионы (Fe^{3+} , Al^{3+} , реже Cr^{3+}), однако нередко эти минеральные фазы содержат примесные двухвалентные катионы (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и другие), а также дополнительные анионные группы (SO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , CrO_4^{2-}). Разнообразные аморфные водные фосфаты железа, в том числе содержащие примесные компоненты и описанные в минералогической литературе под разными названиями (“оксикерченит”, “босфорит”, “боржицкиит”, “фушерит”, “азовскит”) известны в Керченском железорудном бассейне в Крыму (Chukanov, 2005; Тищенко, Касаткин, 2020).

Для многих гипергенных аморфных водных фосфатов характерны колломорфные, т.н. натечные агрегаты, имеющие ритмически-зональное строение с чередованием зон различного состава. Подобные агрегаты фосфатов с общей формулой $\text{CuAl}_5(\text{PO}_4, \text{SiO}_4, \text{SO}_4, \text{AsO}_4)\text{F}(\text{OH})_{11-13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5-6$), широко распространенные на руднике Западный Кародон в Великобритании (West Caradon Mine, Liskeard, UK) (Chukanov et al., 2018), содержат чередующиеся зоны двух типов, в которых отношение S : P составляет 0 и 0.8.

Аморфные сульфаты в природе более редки. Бурые колломорфные агрегаты чистого аморфного водного сульфата железа со стехиометрией $\text{Fe} : \text{S} = 4 : 1$ были обнаружены нами в отвалах одного из полиметаллических месторождений рудного региона Шнееберг (Рудные горы, Саксония, Германия). На рентгенограмме этого материала присутствует только широкое гало, а его ИК-спектр содержит несколько широких пиков, относящихся к колебаниям анионов OH^- и SO_4^{2-} , связей $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ и молекул H_2O .

В июне 2021 г. одним из авторов (СВК) было обнаружено интересное проявление фосфатной минерализации в щебеночном карьере Шелканды, расположенном в Уйском районе Челябинской области (Южный Урал). Здесь нами установлены бирюза, варисцит, крандаллит, планерит, фторвавеллит, а также рентгеноаморфные водные фосфаты железа с включениями многочисленных очень мелких зерен ярозита — единственного сульфата, найденного в этом проявлении. Ниже дается подробное описание этой находки, а также обсуждается возможный механизм кристаллизации ярозита из фосфорсодержащего геля.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЯВЛЕНИЯ ШЕЛКАНДЫ

Фосфатная минерализация на Южном Урале обнаружена в пределах Уйского, Чебаркульского и Пластовского районов Челябинской области. Чаще всего она фиксируется в придорожных карьерах, заложенных при строительстве дорог, или на естественных выходах углисто-кремнистых сланцев. Известны выходы фосфатной минерализации в окрестностях сел Никольское, Зауралово, Уштаганка, поселка Светлый (Батуровский карьер) и в районе деревни Крыжановка. В разное время здесь были установлены бирюза, варисцит, крандаллит, монтгомериит, планерит, фторапатит, фторвавеллит (Попов, Спиринов, 1993; Попов, 2010; Колисниченко и др., 2017; наши данные). Все указанные проявления расположены в зоне распространения углисто-кремнистых сланцев Восточного склона Южного Урала (так называемая “черносланцевая толща”). На территории Челябинской области она простирается приблизительно на 60 км в длину, а ее ширина варьирует от 1 до 15 км. К формированию толщи привел метаморфизм глубоководных морских осадков силурийского, предположительно лландоверийского возраста. Осадки большей частью имеют химико-биогенный генезис, содержат обильные остатки радиолярий и сульфиды, главным образом пирротин, что свидетельствует о сероводородном обогащении водного бассейна. Насыщенность “черных сланцев” графитом и углистым веществом говорит о формировании их в условиях, значительно обедненных кислородом, за счет чего происходило резкое обогащение осадков органическим веществом.

К этой же “черносланцевой толще” относится и проявление фосфатной минерализации Шелканды, расположенное в юго-восточном отроге Кузнецкого кряжа, приблизительно в 120 км к юго-западу от г. Челябинск. Проявление Шелканды было обнаружено в одноименном щебеночном карьере, где добывалась дресва для отсыпки дорожного полотна. Дорожные работы обнажили “камни с зеленой краской” (по выражению местного населения), которые оказались бирюзой. Карьером вскрыта древесная кора выветривания по углисто-кремнистым сланцам. Толща сланцев местами пронизана штокверком кварцевых жил, залегающих несогласно со сланцеватой текстурой сланцев. Эта минерализация отмечена в нескольких частях карьера. В некоторых кварцевых жилах по трещинам обнаружены крупные плоские обособления (до 25×20 см) тонких плотных ярко-зеленых агрегатов бирюзы, серовато-зеленые массивные агрегаты Fe-содержащего варисцита размером до 1 см, щетки белых призматических кристаллов крандаллита размером до 0.5 мм, белые сферолиты планерита размером до 1 мм, желтовато-голубые прожилки фторвавеллита размером до 1 см. Часто небольшие полости растворения в кварце покрыты корочками бирюзы. Другие жилы “ожелезнены” обильными лимонитовыми корочками и не содержат первичных фосфатов, за исключением фторвавеллита. Именно в них были найдены образцы с рентгеноаморфными водными фосфатами железа и ярозитом, изученные в настоящей работе.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеновские дифрактометрические данные получены в лаборатории Департамента наук о Земле Университета Падуи, Италия с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku Oxford Diffraction SuperNova с детектором Pilatus 200K Dectris, на MoK_{α} -излучении при ускоряющем напряжении 50 кВ, силе тока 0.8 мА и размере фокуса рентгеновского пучка 0.12 мм. Стандартное расстояние образец–детектор равно 68 мм. Время экспозиции составляло 30 мин.

Инфракрасный (ИК) спектр феррифосфат-ярозитового агрегата, предварительно растертого в агатовой ступке и запрессованного в таблетку с KBr, снят на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 cm^{-1} , при разрешающей способности 4 cm^{-1} и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка, приготовленная из чистого KBr.

Исследование химического состава образцов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток электронного пучка 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Время накопления сигнала составляло 100 с. Диаметр зоны возбуждения не превышал 5 мкм. Диаметр электронного пучка составлял 157–180 нм.

Изображения получены с увеличением от $124\times$ до $350\times$ в сканирующем режиме, при диаметре электронного пучка 60 нм. Более подробное описание метода изложено в статье (Варламов и др., 2017).

Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии и использовавшиеся стандарты: NaK_{α} – альбит; AlK_{α} – Al_2O_3 ; SiK_{α} – SiO_2 ; PK_{α} – $LaPO_4$; SK_{α} – FeS_2 ; ClK_{α} – $NaCl$; KK_{α} – ортоклаз; CaK_{α} – волластонит; VK_{α} – V; CrK_{α} – Cr; FeK_{α} – Fe; CuK_{α} – Cu.

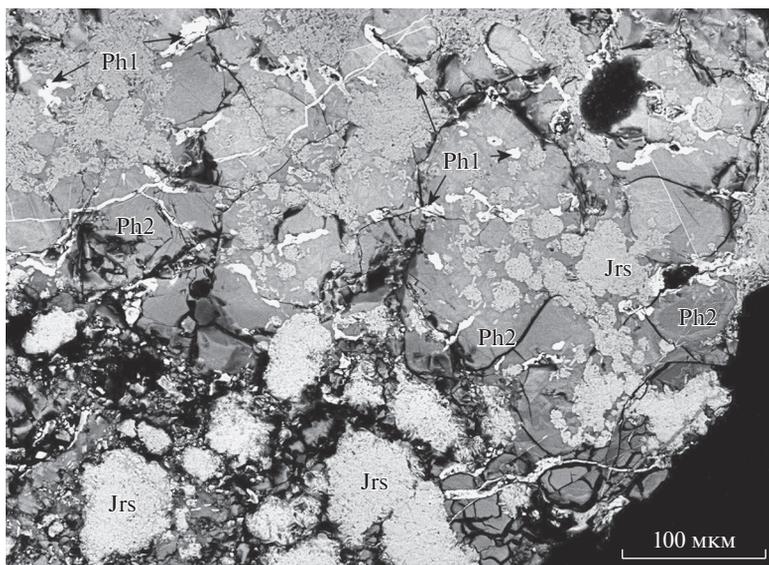


Рис. 1. Основная (внутренняя) часть фосфат-ярозитового агрегата из проявления Шелканды (см. аналитические данные в табл. 1). Аншлиф. Изображение в отраженных электронах.

Fig. 1. The main (inner) part of the phosphate-jarosite aggregate from the Shelkandy occurrence (see analytical data in Table 1). Polished section. BSE image.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Изученные образцы представляют собой темно-коричневые со смоляным блеском массивные агрегаты размером до 4×3 см, развивающиеся на тонкой белой корочке фторвавеллита мощностью до 1 мм, покрывающей углисто-кремнистый сланец. Фторвавеллит диагностирован по химическому составу и рентгенограмме. Он содержит (мас. %; содержание H_2O рассчитано по стехиометрии): Al_2O_3 36.45, P_2O_5 33.55, V_2O_5 0.47, H_2O 25.85, F 4.39, $O=F - 1.85$, сумма 98.86. Эмпирическая формула (расчет на 11 анионов и 5 молекул H_2O): $Al_{3.00}P_{1.98}V_{0.02}O_8(OH)_{2.03}F_{0.97} \cdot 5H_2O$. Рассчитанные по порошковой рентгенограмме параметры ромбической элементарной ячейки отвечают фторвавеллиту: $a = 9.581(2)$, $b = 17.224(3)$, $c = 7.004(1)$ Å, $V = 1155.8(3)$ Å³.

Внутренняя часть темно-коричневых агрегатов в основном представлена массивным рентгеноаморфным фосфатом железа, который рассечен трещинами усыхания и содержит прожилки высокожелезистого позднего фосфата и многочисленные скопления мельчайших кристалликов ярозита (рис. 1). Во внешних частях этих многофазных агрегатов наблюдаются ритмические структуры, образованные аморфными фосфатами с разными отношениями содержаний главных компонентов (Fe, Al, Cu, P) в чередующихся зонах (рис. 2).

Типичные химические составы минеральных фаз, присутствующих в изученных агрегатах, приведены в табл. 1 и 2. Дефицит крупных катионов металлов (K + Na + Ca) в составе ярозита связан с присутствием в этом минерале изоморфной примеси аммония, на что указывают данные ИК-спектроскопии (см. ниже). С другой стороны, согласно данным ИК-спектроскопии, в ярозите возможно частичное замещение OH-групп молекулами H_2O (Chukanov, Chervonnyi, 2016). С учетом этих данных сбалансированная по зарядам эмпирическая формула ярозита может быть записана в виде

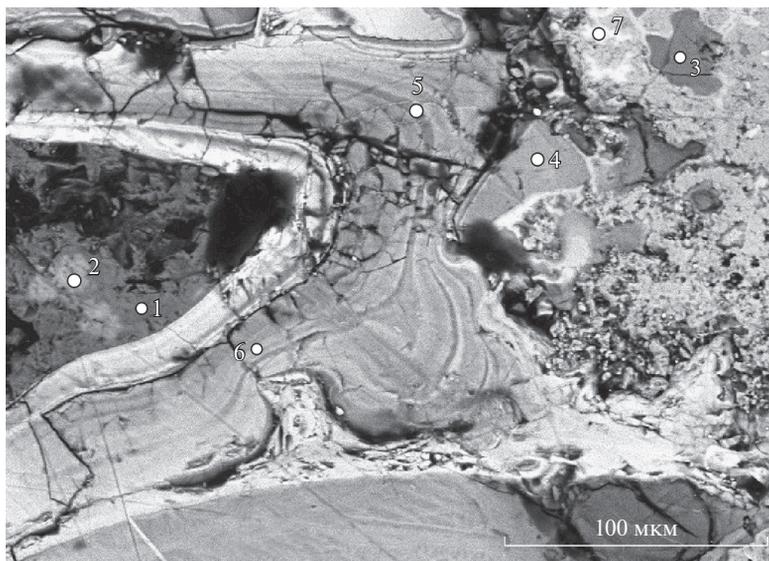
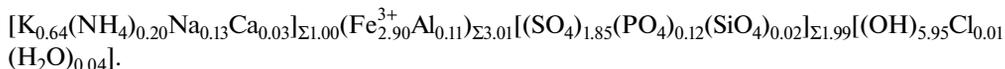


Рис. 2. Периферическая часть фосфат-ярозитового агрегата из проявления Шелканды. Аншлиф. Изображение в отраженных электронах. Цифры соответствуют номерам анализов в табл. 2.

Fig. 2. Peripheral part of the phosphate-jarosite aggregate from the Shelkandy occurrence. Polished section. BSE image. The figures correspond to the numbers of analyses in Table 2.



Порошковая рентгеновская дифрактограмма изученного образца близка к эталонной рентгенограмме ярозита (JCPDS-ICDD, 22-0827) – см. табл. 3. Какие-либо иные рефлексы, которые могли бы относиться к фосфатной матрице, на рентгенограмме отсутствуют, что говорит о рентгеноаморфном состоянии Fe-фосфата. Единственный слабый пик при 4.16 Å, имеющий ширину, соответствующую приблизительно 0.2 Å, скорее всего, относится к примесному плохо раскристаллизованному гётиту. Рефлексы ярозита также уширены (их средняя ширина близка к 0.1 Å). Расчетные параметры гексагональной (тригональной) ячейки ярозита из фосфат-ярозитового агрегата проявления Шелканды следующие: $a = 7.2887(8)$ Å, $c = 17.166(3)$ Å, $V = 789.8(2)$ Å³.

Наиболее интенсивные полосы в ИК-спектре феррифосфат-ярозитового агрегата (рис. 3) относятся к ярозиту. Слабая полоса при 1431 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям примесных ионов аммония.

Отнесение остальных полос ИК-спектра следующее. Широкое плечо при 3230 см⁻¹ и пик при 1631 см⁻¹ (с плечом при 1560 см⁻¹) относятся, соответственно, к валентным и деформационным колебаниям молекул H₂O, присутствующих в фосфатных фазах. Плечо при 700 см⁻¹ и слабый пик при 786 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям групп Fe³⁺...ОН в фосфатных фазах. Полосы симметричных валентных [при 1006 см⁻¹, мода A₁(ν₁)] асимметричных валентных [при 1085 см⁻¹, мода F₂(ν₃)] и деформационных [при 629 см⁻¹, мода F₂(ν₄)] колебаний групп SO₄²⁻ наблюдаются на фоне повышенного поглощения ИК-излучения в диапазонах 1000–1100 и 500–650 см⁻¹ вследствие вклада в спектр диффузных полос, относящихся к аналогичным колебани-

Таблица 1. Химический состав фосфатов и ярозита из внутренней части сульфат-фосфатных агрегатов из проявления Шелканды (рис. 1): среднее из 3 локальных анализов для каждой фазы
Table 1. Chemical composition of phosphates and jarosite from the inner part of the sulfate-phosphate aggregates from the Shelkandy occurrence (Fig. 1): mean of 3 local analyses for each phase

Компонент	Содержания (<i>P</i> , мас. %) и их среднеквадратичные отклонения (SD)					
	Фосфат 1		Фосфат 2		Ярозит	
	<i>P</i>	SD	<i>P</i>	SD	<i>P</i>	SD
Na ₂ O	0.02	0.03	0.01	0.02	0.84	0.23
K ₂ O	0.04	0.02	0.02	0.03	6.18	0.05
CaO	0.81	0.09	1.76	0.12	0.58	0.20
Al ₂ O ₃	3.30	0.21	4.12	0.22	1.17	0.39
Fe ₂ O ₃	71.28	2.08	58.42	2.17	47.31	1.02
SiO ₂	0.25	0.22	0.60	0.11	0.24	0.06
P ₂ O ₅	8.72	0.64	17.58	0.76	1.70	0.10
V ₂ O ₅	0.49	0.26	0.19	0.10	0.06	0.08
SO ₃	0.11	0.19	0.29	0.02	30.06	0.15
Cr ₂ O ₃	0.07	0.05	0.11	0.09	0.07	0.11
Cl	0.03	0.01	0.05	0.05	0.08	0.03
–O=Cl ₂	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01
Сумма	85.10	1.15	83.12	2.92	88.27	1.18
	Формульные коэффициенты (<i>f</i>) и их среднеквадратичные отклонения (SD)					
	<i>f</i>	SD	<i>f</i>	SD	<i>f</i>	SD
Na	0.00	0.01	0.00	0.00	0.13	0.04
K	0.01	0.00	0.00	0.00	0.64	0.00
Ca	0.11	0.00	0.12	0.00	0.05	0.02
Al	0.48	0.02	0.31	0.02	0.11	0.04
Fe	6.65	0.66	2.77	0.12	2.90	0.04
Si	0.03	0.03	0.04	0.01	0.02	0.00
P	0.91	0.02	0.94	0.01	0.12	0.01
V	0.04	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
S	0.01	0.02	0.01	0.00	1.85	0.03
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Cl	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Способ расчета	P + S + Si + V + Cr = 1			Fe + Al + P + S + Si + V + Cr = 5		

ям групп PO₄³⁻ аморфных фосфатов. Однозначное отнесение полосы при 427 см⁻¹ затруднительно: она может относиться к деформационным [мода E(v₂)] колебаниям групп PO₄³⁻, либрационным колебаниям молекул воды или примеси гётита. Очень слабые пики при 1980 и 2030 см⁻¹ относятся к обертонам S–O- и P–O-валентных колебаний.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В породах “черносланцевой толщи” Южного Урала содержатся обильные вроски сульфидов (с преобладанием пирротина), которые скорее всего и послужили источни-

Таблица 2. Химический состав фосфатов из периферической части сульфат-фосфатных агрегатов из проявления Шелканды (рис. 2)**Table 2.** Chemical composition of phosphates from the peripheral part of the sulfate-phosphate aggregates from the Shelkandy occurrence (Fig. 2)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
Содержание, мас. %							
Na ₂ O	0.00	0.08	0.15	0.25	0.17	0.00	0.03
K ₂ O	0.09	0.25	0.19	0.08	0.02	0.00	0.00
CaO	0.03	0.21	0.97	0.83	0.75	0.64	0.30
CuO	6.50	7.56	0.28	0.63	0.19	0.65	0.90
Fe ₂ O ₃	9.87	28.95	49.00	53.95	56.73	64.37	71.45
Al ₂ O ₃	29.87	15.18	4.84	4.87	4.07	4.16	2.51
SiO ₂	0.00	0.22	0.00	0.44	0.31	0.48	0.75
P ₂ O ₅	33.77	32.20	12.41	11.80	7.11	7.22	7.50
V ₂ O ₅	0.17	0.02	0.17	0.70	0.40	0.17	0.51
CrO ₃	0.00	0.18	0.17	0.26	0.07	0.00	0.17
SO ₃	0.06	0.00	0.18	0.53	0.00	0.00	0.48
Cl	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
–O=Cl ₂	–	0.01	–	–	–	0.01	–
Сумма	80.36	84.90	68.36	74.35	69.82	77.72	84.60
Формульные коэффициенты, рассчитанные на 1 атом P + S + Si + V + Cr							
Na	0.00	0.01	0.03	0.04	0.05	0.00	0.01
K	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.01	0.10	0.08	0.12	0.10	0.04
Cu	0.17	0.21	0.02	0.04	0.02	0.07	0.09
Fe	0.26	0.79	3.40	3.57	6.47	7.24	6.86
Al	1.23	0.65	0.53	0.50	0.73	0.73	0.38
Si	0.00	0.01	0.00	0.04	0.05	0.07	0.10
P	1.00	0.99	0.97	0.88	0.91	0.91	0.81
V	0.00	0.00	0.01	0.03	0.03	0.01	0.03
Cr	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
S	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.05
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00

ком железа, серы и меди для изученных в настоящей работе агрегатов. Наиболее вероятным первичным источником фосфора “черносланцевой толщи” и аммония в изученном в настоящей работе ярозите было органическое вещество силурийских донных осадков.

Морфологические характеристики изученных фосфат-ярозитовых агрегатов указывают на возможный механизм кристаллизации ярозита из фосфорсодержащего геля и последующее отверждение последнего в результате частичной дегидратации с образованием аморфных фосфатов.

Главная фаза фосфатной матрицы изученных в настоящей работе агрегатов (фосфат 2) по химическому составу близка к так называемому “азовскиту” – аморфному водному фосфату железа, содержащему около 57 мас. % Fe₂O₃ и около 17 мас. % P₂O₅ (Ефремов, 1938; Palache et al., 1951), что соответствует атомному отношению Fe³⁺ : P ≈

Таблица 3. Порошковые рентгеновские дифрактометрические данные фосфат-ярозитового агрегата из проявления Шелканды**Table 3.** Powder X-ray diffraction data for the phosphate-jarosite aggregate from the Shelkandy occurrence

Фосфат-ярозитовый агрегат		Ярозит (JCPDS-ICDD, 22-0827)		
<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>hkl</i>
5.90	40	5.9300	45	1 0 1
5.07	50	5.0900	70	0 1 2
4.16*	10			
3.625	10	3.6500	40	1 1 0
3.110	85	3.1100	75	0 2 1
3.072	100	3.0800	100	1 1 3
2.880	25	2.8610	30	0 0 6
2.537	50	2.5420	30	0 2 4
2.285	30	2.2870	40	1 0 7
1.976	45	1.9770	45	3 0 3
1.825	45	1.8250	45	2 2 0
1.713	20	1.7170	6	3 1 2
1.540	30	1.5360	20	2 2 6
1.505	35	1.5070	20	0 2 10

Примечание. * Рефлекс, предположительно относящийся к примеси гётита.

≈ 3 : 1. В отличие от сантабарбарайта, который имеет стехиометрию $\text{Fe}^{3+} : \text{P} \approx 3 : 2$ и является продуктом окисления вивианита, образующим псевдоморфозы по его кристаллам и агрегатам, “азовскит” слагает колломорфные агрегаты, сформировавшиеся в результате отверждения фосфатного геля. Порошковые рентгенограммы некоторых образцов “азовскита” содержат очень слабые, широкие пики гётита. На порошковой рентгенограмме изученного в настоящей работе агрегата имеется слабый примесный пик гётита при 4.16 Å, однако электронно-зондовые анализы не показывают присутствия фазы, состав которой мог бы соответствовать этому минералу. Можно предположить, что фосфат 1 фактически является субмикроскопическим срастанием гётита с аморфным фосфатом. В пользу этого предположения говорят низкое содержание фосфора в фосфате 1 [атомное отношение ($\text{Fe} + \text{Al}$) : P около 7.8 : 1] и большая ширина рефлекса порошковой рентгенограммы при 4.16 Å.

Фосфор и сера являются обычными примесными компонентами в агрегатах гётита (Минералы, 1967; Parfitt, 1989; Torrent et al., 1992; Paul et al., 2007). Во многих случаях рентгенографический анализ и микроскопические исследования не выявляют присутствия механических примесей фосфатов или сульфатов в P- и S-содержащих образцах этого минерала. Предполагалось, что фосфор может присутствовать в гётите в виде анионов PO_4^{3-} , адсорбированных на поверхности частиц этого минерала или в макропорах его агрегатов. Кинетика сорбции ортофосфатов гётитом, а также десорбции ортофосфатов с поверхности частиц гётита подробно изучалась в связи с проблемой доступности фосфатных удобрений для растений (Torrent et al., 1992; Strauss et al., 1997; Chitrakar et al., 2006). Однако вопрос о том, в какой форме фосфор и сера входят в состав природного гётита, остаётся нерешённым. Данные ИК-спектроскопии и ЯМР ^{31}P говорят о том, что наиболее вероятной формой нахождения фосфатных групп на поверхности гётита является бидентатный комплекс HPO_4^{2-} (Parfitt, Atkinson,

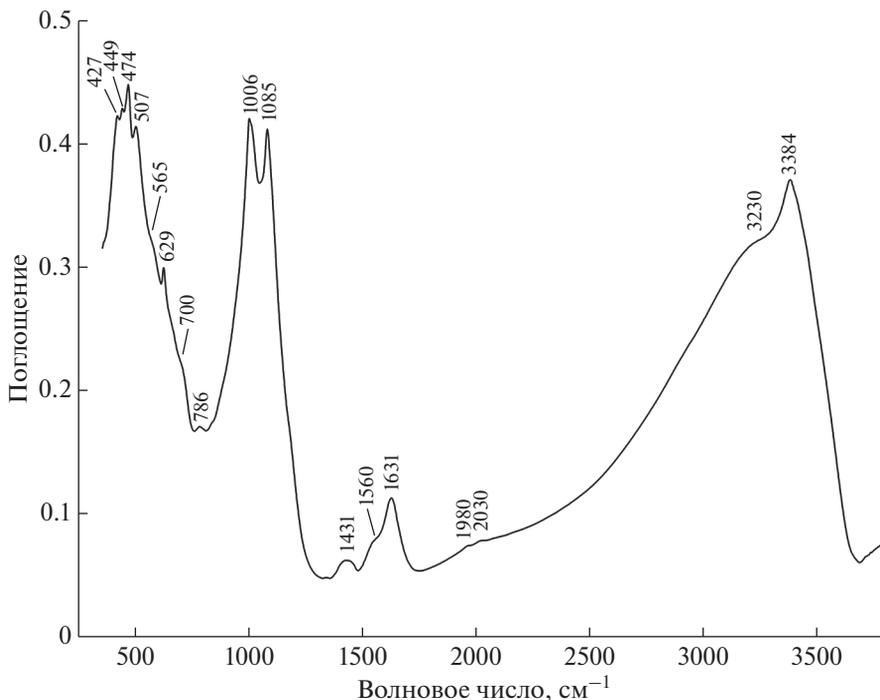


Рис. 3. ИК-спектр фосфат-ярозитового агрегата из проявления Шелканды.

Fig. 3. IR spectrum of the phosphate-jarosite aggregate from the Shelkandy occurrence.

1976; Ahmed et al., 2019; Kim et al., 2011). С другой стороны, на основании данных о корреляциях между содержаниями различных примесных элементов в природном гётите была высказана гипотеза о возможном вхождении Al, Si и P в структуру этого минерала (Pownceby et al., 2019).

ВЫВОДЫ

Полученные данные подтверждают существование аморфного гидроксифосфата железа с идеализированной формулой $\text{Fe}^{3+}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и переменным содержанием воды, ранее описанного под названием “азовскит”. Как и в железных рудах Керченского бассейна, на проявлении Шелканды “азовскит” ассоциирует с фосфорсодержащим гётитом, в котором сканирующая электронная микроскопия не выявляет какой-либо фазовой неоднородности. Таким образом, механизм вхождения фосфора в состав гётитовых агрегатов остается дискуссионным.

Характер агрегатов ярозита, образующих включения в аморфном фосфате железа, позволяет предположить их образование в результате кристаллизации из сульфат-фосфатного геля. Последний мог являться продуктом воздействия водных растворов, содержащих серную кислоту и сульфаты железа и образовавшихся при окислении пирротина, на первичные фосфаты.

Работа выполнена в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Варламов Д.А., Ермолаева В.Н., Янчев С., Чуканов Н.В. Минералы надгруппы пироклора из несulfидной эндогенной ассоциации Pb–Zn–Sb–As минералов в Пелагонийском массиве, Македония // ЗРМО. 2017. Т. 146. № 4. С. 65–78.

Ефремов Н.Е. К генезису железных руд Керченского и Таманского полуостровов // Советская геология. 1938. № 5. С. 74–91.

Колисниченко С.В., Попов В.А., Епанчинцев С.Г., Кузнецов А.М. Минералы Южного Урала. Минералы Челябинской области. Энциклопедия уральского камня. Челябинск: Санарка, 2017. 416 с.

Минералы. Справочник под редакцией Ф.В. Чухрова и Э.М. Бонштедт-Куплетской. Т. II. Вып. 3. Москва: Наука, 1967. 676 с.

Попов В.А. Вавеллит из черных сланцев Русской Бразилии (Южный Урал) // 11-е Всероссийские научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. Миасс: ИМин УрО РАН. 2010. С. 17–18.

Попов В.А., Спири А.Н. Вавеллит, бирюза и крадаллит в черных сланцах близ с. Зауралово на Южном Урале // Уральский минералогический сборник. № 2. 1993. С. 78–81.

Тищенко А.И., Касаткин А.В. Минералы и минеральные комплексы Крыма. Симферополь: Бизнес-Информ, 2020. 468 с.

Crystallization of Jarosite from Sulfate-Phosphate Gel in the Shelkandy Occurrence of Phosphate Mineralization, South Urals

N. V. Chukanov^{a, *}, A. V. Kasatkin^b, D. A. Varlamov^c, V. N. Ermolaeva^c,
S. V. Kolisnichenko^d, and F. Nestola^e

^aInstitute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

^bFersman Mineralogical Museum RAS,
Leninsky Prospekt, 18-2, Moscow, 119071 Russia

^cInstitute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia

^dIndependent researcher, Kirova str., 13, Verkhnyaya Sanarka, Chelyabinsk Oblast, Russia

^eUniversity of Padova, Via Gradenigo, 6, Padova, Italy

*e-mail: chukanov@icp.ac.ru

Polyphase sulfate-phosphate aggregates formed as a result of supergene alteration of black schists of the Shelkandy occurrence (Chelyabinsk region, South Urals) have been investigated. The major phase of the aggregates is an X-ray amorphous hydroxyphosphate with the formula $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ corresponding to so-called “azovskite” from the Kerch iron-ore basin (Crimea) which was described earlier. Inclusions in “azovskite” are presented by ammonium-bearing jarosite and phosphorus-bearing goethite. Possible mechanism of jarosite crystallization is discussed.

Keywords: hypergenesis, jarosite, phosphates, goethite, black schists, Shelkandy, South Urals

REFERENCES

Ahmed A.A., Gypser S., Leinweber P., Freese D., Kühn O. Infrared spectroscopic characterization of phosphate binding at the goethite-water interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 21. P. 4421–4434.

Čech F., Povondra P. A re-examination of bořickýite [= delvauxite]. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 1979. Vol. 26. P. 79–86.

Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., Sakane K., Ooi K., Hirotsu T. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 298. P. 602–608.

Chukanov N.V. Kerch Iron-Ore Basin. Minerals of the Kerch Iron-Ore Basin in Eastern Crimea. Mineralogical Almanac. Moscow: Ocean Pictures Ltd. 2005. Vol. 8. 109 p.

Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Springer: Cham–Heidelberg–Dordrecht–New York–London, 2016. 1109 p.

Chukanov N.V., Weiß S., Meisser N., Pekov I.V., Britvin S.N., Vozchikova S.A., Belakovskiy D.I., Ermolaeva V.N. Post-mining amorphous Cu–Al hydroxyphosphate from West Caradon Mine, Liskeard, UK. *N. Jahrb. Mineral. Abh.* 2018. Vol.195/3. P. 205–210.

Efremov N.E. On the genesis of iron ores of the Kerch and Taman peninsulas. *Soviet Geology.* 1938. N. 5. P. 74–91 (in Russian).

- García-Guinea J., Chagoyen A.M., Nickel E.H.* A re-investigation of bolivarite and evansite. *Canad. Miner.* **1995**. Vol. 33. P. 59–65.
- Grey I.E., Elliott P., Mumme W.G., MacRae C.M., Kampf A.R., Mills S.J.* Redefinition of angastonite, $\text{CaMgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, as an amorphous mineral. *Eur. J. Miner.* **2022**. Vol. 34. P. 215–221.
- Kim J., Li W., Philips B.L., Grey C.P.* Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite (α -FeOOH), akaganeite (β -FeOOH), and lepidocrocite (γ -FeOOH): a ^{31}P NMR Study. *Energy Environ. Sci.* **2011**. Vol. 4. P. 4298–4305.
- Kolisnichenko S.V., Popov V.A., Epachintsev S.G., Kuznetsov A.M.* Minerals of South Urals. Minerals of the Chelyabinsk Region. Encyclopedia of Urals' Stone. Chelyabinsk: Sanarka, **2017**. 416 p. (in Russian).
- Mills S.J., Groat L.A., Wilson S.A., Birch W.D., Whitfield P.S., Raudsepp M.* Angastonite, $\text{CaMgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a new phosphate mineral from Angaston, South Australia. *Miner. Mag.* **2008**. Vol. 72. P. 1011–1020.
- Minerals: Reference Book (Eds. *Chukhrov F.V., Bonshtedt-Kupletskaya E.M.*). Vol. II, Iss. 3. Moscow: Nauka, **1967**. 676 p.
- Palache C., Berman H., Frondel C.* Dana's system of mineralogy, 7th edition. Vol. II. **1951**. 924 p.
- Parfitt R.L., Atkinson R.J.* Phosphate adsorption on goethite (α -FeOOH). *Nature*. 1976. Vol. 264. N 5588. P. 720–742.
- Parfitt R.L.* Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. *J. Soil Sci.* **1989**. Vol. 40. P. 359–369.
- Paul K.W., Kubicki J.D., Sparks D.L.* Sulphate adsorption at the Fe (hydr)oxide– H_2O interface: comparison of cluster and periodic slab DFT predictions. *Eur. J. Soil Sci.* **2007**. Vol. 58. P. 978–988.
- Popov V.A.* Wavellite from black schists of Russian Brazil (South Urals). 11th Russian Scientific Conference devoted to the memory of the Ilmen's mineralogist V.O. Polyakov. Miass: Institute of Mineralogy of the Urals branch of RAS, **2010**. P. 17–18.
- Popov V.A., Spirin A.N.* Wavellite, turquoise, and crandallite in black schists near the village of Zauralovo, South Urals. In: *Mineralogical Bulletin of Urals*. **1993**. N. 2. P. 78–81 (in Russian).
- Pownceby M.I., Hapugoda S., Manuel J., Webster N.A.S., MacRae C.M.* Characterisation of phosphorus and other impurities in goethite-rich iron ores – Possible P incorporation mechanisms. *Miner. Engin.* **2019**. Vol. 143. Paper 106022.
- Pratesi G., Cipriani C., Giuli G., Birch W.* Santabarbaraite: a new amorphous phosphate mineral. *Eur. J. Miner.* **2003**. Vol. 15. P. 185–192.
- Strauss R., Brummer G.W., Barrow N.J.* Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate. *Eur. J. Soil Sci.* **1997**. Vol. 48. P. 101–114.
- Tishchenko A.I., Kasatkin A.V.* Minerals and Mineral Complexes of Crimea. Simferopol: Biznes-Infom, **2020**, 468 p. (in Russian).
- Torrent J., Schwertmann U., Barron V.* Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials. *Clays Clay Miner.* **1992**. Vol. 40. P. 14–21.
- Varlamov D.A., Ermolaeva V.N., Jančev S., Chukanov N.V.* Oxides of the pyrochlore supergroup from a nonsulfide endogenic assemblage of Pb–Zn–Sb–As minerals in the Pelagonian massif, Macedonia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017**. Vol. 146. N 4. P. 65–78 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Depos.* **2018**. Vol. 60. N 8. P. 717–725).