

Кривовичев В. Г., Тарасевич Д. А., Чарыкова М. В., Бритвин С. Н., Сайдра О. Й., Демайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. В. Халькоменит и его синтетический аналог, свойства и условия образования // ЗРМО. 2011, № 4. С. 3—14.

Кривовичев С. В., Филатов С. К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионконцентрированных тетразидов. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. 200 с.

Кумов В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А. Произведения растворимости. Новосибирск, 1983. 267 с.

Лещинская З. Л., Селиванова Н. М. Темпера образования селенита цинка ($ZnSeO_3 \cdot H_2O$) // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 972—974.

Марковский Л. Я., Сапожников Ю. П. О различных формах и некоторых свойствах среднего селенистокислого цинка // Журн. структ. химии. 1960. Т. 1. С. 346—352.

Сапожников Ю. П., Марковский Л. Я. Определение энталпий образования различных фаз селенитов цинка, кадмия и ртути // Химия и технология ломнинофоров. Под ред. Л. Я. Марковского. Л.: ГИПХ, 1966. С. 168—174.

Термические константы веществ. Т. 1—10 / Отв. ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965—1982.

Фокина Е. Л., Климова Е. В., Чарыкова М. В., Кривовичев В. Г., Платонова Н. В., Семенова В. В., Демайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. VIII. Область термической устойчивости синтетического аналога халькоменита и особенности его дегидратации и диссоциации // ЗРМО. 2013. С. 52—64.

Чарыкова М. В., Кривовичев В. Г., Яковенко О. С., Семенова В. В., Семенов К. Н., Демайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. VI. Растворимость синтетических аналогов природных селенитов никеля и кобальта (альфельдита и кобальтоменита) при 25 °C // ЗРМО. 2012. С. 22—32.

Чухланцев В. Г. Произведение растворимости селенитов некоторых металлов // Журн. неорг. химии. 1956. Т. 1. Вып. 10. С. 2300—2305.

De Camargo W., Svisero D. Crystallography of zinc selenite dihydrate // Acta Cryst. 1968. Bd 24. S. 461—462.

Engelen B., Baumer U., Hermann B., Müller H., Unterderweide K. Zur Polymorphie und pseudosymmetrie der hydrate $MSeO_3 \cdot H_2O$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn, Cd$) // Z. anorg. allg. Chem. 1996. Vol. 622, P. 1886—1892.

Gospodinov G. G. Physico-chemical investigation of the system ZnO — SeO_2 — H_2O and some properties of the compounds // Thermochimica Acta. 1984. Vol. 77. P. 439—444.

Lieder O. J., Gattow G. Synthetic crystals // Naturwissenschaften. 1967. Vol. 54. P. 443.

Masson M. R., Lutz H. D., Engelen B. Sulfites, selenites and tellurites. Vol. 26, IUPAC Solubilities Data Series. Pergamon Press, Oxford, 1984 (лит. н. о: Olin et al., 2005).

Olin A., Nolang B., Osadchii E. G. Ohman L.-O., Rosen E. Chemical thermodynamics of Selenium. Amsterdam: Elsevier, 2005. 851 p.

Séby F., Potin-Gautier M., Giffaut E. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25 °C // Chem. Geol. 2001. Vol. 171. P. 173—194.

Sharmasarkar S., Reddy K. J., Vance G. F. Preliminary quantification of metal selenite solubility in aqueous solutions // Chem. Geol. 1996. Vol. 132. P. 165—170.

Vlaev L. T., Geneva S. D., Georgieva V. G. Study of the crystallization fields of nickel(II) selenites in the system $NiSeO_3$ — SeO_2 — H_2O // J. Therm. Anal. Calorim. 2006. Vol. 86. P. 449—456.

Поступила в редакцию
19 июня 2013 г.

2013 ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА Ч. CXLI, № 5

2013 ZAPISKIRMO (PROCEEDINGS OF THE RUSSIAN MINERALOGICAL SOCIETY) PI CXLI, N 5

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ, КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА МИНЕРАЛОВ

УДК 549.766

© Д. чл. Г. Н. ГАМЯНИН, ** д. чл. Н. В. ЗАЯКИНА, ** Л. Т. ГАЛЕНЧИКОВА**

АРАНГАСИТ $Al_2(PO_4)(SO_4)F \cdot 7.5 H_2O$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АЛЯСКИТОВОГО (ВОСТОЧНАЯ ЯКУТИЯ, РОССИЯ)¹

* Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
117019, Москва, Старомонетный, д. 35;

e-mail: ggn@igem.ru

** Институт геологии алмаза и благородных металлов Сибирского отделения РАН,
677980, г. Якутск, пр. Ленина, д. 39;

e-mail: n.v.zayakina@diamond.ysn.ru

Новый вторичный минерал арангасит $Al_2(PO_4)(SO_4)F \cdot 7.5H_2O$ обнаружен в кварц-мусковит-турмалин-сульфидных жилах Алляскитового касситерит-силикатно-сульфидного месторождения, расположенного в бассейне р. Индигирка, Восточная Якутия, Россия (64°39' с. ш., 142°70' в. д.) в ассоциации с гипсом, фосфоскородитом, агрозитом и флюэзилитом. Этalonный образец арангасита хранится в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана РАН (Москва). Регистрационный номер 4254/1.

Ключевые слова: новый минерал, арангасит, водный сульфат-фосфат-фторид алюминия.

G. N. GAMYANIN, N. V. ZAYAKINA, L. T. GALENCHIKOVA. ARANGASITE,
 $Al_2(PO_4)(SO_4)F \cdot 7.5H_2O$, A NEW MINERAL FROM ALASKITOVOYE DEPOSIT
(EASTERN YAKUTIA, RUSSIA)

The new mineral — water-bearing sulfate-phosphate-fluoride of aluminum, $Al_2(PO_4)(SO_4)F \cdot 7.5H_2O$, has been found in cassiterite-silicate-sulfide ores of Alaskitovo deposit (in the Indigirka river basin, in Eastern Yakutia). The mineral was named arangasite after the place of finding — the Aranga River. It belongs to secondary minerals of the oxidation zone and occurs in cavities inside quartz-muscovite-tourmaline-sulfide veins and surrounding greisens. Arangasite associates with other secondary minerals: phosphorscorodite, fluellite, gypsum, colquittite, strengite, mansfieldite and sinkankasite. Arangasite forms compact white segregations composed of thin-lamella aggregates. The paper contains data on its chemical composition, optical, radiographic, thermal and IR-spectrometric characteristics.

Key words: arangasite, new mineral, water-bearing aluminum sulfate-phosphate-fluoride.

¹ Новый минерал арангасит и его название утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов Международной минералогической ассоциации 4 июня 2012 г., ИМА № 2012-018.

ВВЕДЕНИЕ

Арангасит

Арангасит — сложный водный сульфат-фосфат-фторид алюминия — обнаружен на касситерит-силикатно-сульфидном месторождении Аляскитовое в нижнем течении руч. Арангас ($64^{\circ}39' с. ш.$, $142^{\circ}70' в. д.$) притока р. Эльга, бассейн реки Индигирка (Восточная Якутия). Название минерала дано по месту находки — руч. Арангас, на левобережье которого находится месторождение Аляскитовое. Месторождение приурочено к однотипному штоку порфировидных двуслюдянных лейкогранитов литий-фтористого типа (Зайцев, Бахарев, 2010), возраст которых 100 ± 3 млн лет. Граниты интенсивно грейзенезированы и рассечены серией различных по мощности (0.2—0.8 м) кварц-мусковит-турмалин-сульфидных жил, содержащих промышленные концентрации олова и вольфрама. В залеждах рудных тел развиты околожильные трейзыны, сложенные мусковит-турмалин-апатит-флюоритовым пагенезисом. Минеральный состав месторождения весьма сложный в связи с наложением на ранние ассоциации поздней серебро-сурьмяной минерализации и проявленной в этой связи регенерации разных минералов. Выделяется следующий последовательный ряд минеральных ассоциаций: кварц-1-мусковит-апатит-турмалин-берилл-молибденит-1-вольфрамит-касситерит-кварцевая; кварцевая; пирит-арсенопиритовая; халькопирит-сфалерит-галенит-1-флюорит-трипилитовая; кварц-2-галенит-2-молибденит-2-серебро-висмутусульфосольная регенерированная; кварц-3-глюберит-кальцитовая. С востока на запад в рудных телах отмечается усложнение минерального состава с последовательным увеличением роли более поздних ассоциаций. В жилах западного фланга наиболее интенсивно проявлены все минеральные ассоциации, в том числе регенерированных минералов, и наиболее поздняя кварц-3-глюберит-кальцитовая.

На месторождении, особенно на верхних горизонтах, достаточно интенсивно проявлены процессы гипергенеза. Здесь первичные сульфидные минералы представлены только реликтами среди вторичных минералов. Это касается в первую очередь пирита, арсенопирита, халькопирита, галенита и сульфосолей. Они замещаются гидроокислами железа, скородитом, англезитом, малахитом, стибиконитом, валентинитом. Наряду с псевдоморфным замещением вторичные минералы формируют перемещенные агрегаты, локализующиеся преимущественно в пустотах среди первичных минералов — кварца, мусковита, касситерита, вольфрамита, апатита, арсенопирита и пирита. Эти минералы в пустотах нередко образуют микродрузы с размером кристаллом до 5—7 мм. Сульфиды в этих случаях окислению не подвержены. Кроме того, если скородит, замещающий арсенопирит на верхних уровнях, не содержит примесей, то отлагающийся в пустотах представлен, как правило, зональными почковидными агрегатами фосфоскородита. К числу вторичных минералов пустот зоны гипергенеза кроме фосфоскородита относятся яросит, настрояросит, каолинит, флюэлит, гипс, колквирийт, штрэнгит, мансфилдит, синканкасит и описываемый ниже арангасит.

ОПИСАНИЕ МИНЕРАЛА

Арангасит обнаружен в пустотах среди кварц-мусковит-турмалин-сульфидных жил и околожильных грейзенов. В тесном срастании с ним часто

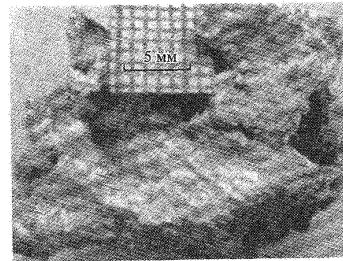


Рис. 1. Плотный агрегат арангасита.

Fig. 1. Dense aggregate of arangasite.

встречаются упомянутые выше вторичные минералы. Минерал представлен белыми плотными мелкоподобными агрегатами размером до 3 см (рис. 1) в крупных пустотах или сростками волокнистых кристалликов, чаще расположенных в мелких пустотах среди грейзенов.

Агрегаты состоят из очень мелких удлиненных пластинчатых кристаллов объединенных в параллельные или расходящиеся пучки (рис. 2). Размер индивидуальных микрокристаллов до 1 мкм в поперечнике и до 100—200 мкм по удлинению (рис. 3). Для агрегатов чешуя белая, блеск матовый до шелковистого, твердость 1—2. Не растворим в воде и не флуоресцирует. Плотность, измеренная пикнометрически — $2.01(1)$ г/см³, вычисленная по эмпирической формуле — 2.001 г/см³. Отдельные кристаллы под микроскопом и в иммерсии бесцветные, прозрачные. Спайность несовершенная, базальная; отдельность не наблюдается. Оптически двусочный, плеохроизм не наблюдается, се-рые цвета интерференции, угол погасания 45° , $\alpha = 1.493(5)$, β не определен, $\gamma = 1.485(5)$ (589 нм), ориентация по γ перпендикулярно удлинению кристаллов, по α — параллельно удлинению. Очень тонковолокнистое строение минерала затрудняет определение оптического знака, но его сходство по многим

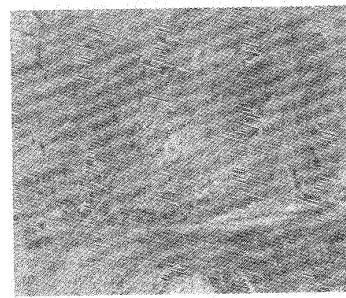


Рис. 2. Агрегаты арангасита под микроскопом; николи ||, увел. 200.

Fig. 2. Arangasite aggregates under microscope; without anal., magnified $\times 200$.

Таблица 1

Содержания (мас. %) компонентов арангасита
по данным химического анализа и EDS

Chemical composition of arangasite (wt %) according to wet chemical
and EDS analyses

Компонент	Химический анализ		Анализы EDS (6 анализов)		
	среднее значение	значения в 1-й и 2-й навесках	среднее значение	разброс значений	стандартное отклонение
F	4.58	4.59; 4.56	5.22	3.46—6.28	0.51
Al ₂ O ₃	26.64	27.17; 26.11	25.36	22.45—30.18	0.34
P ₂ O ₅	17.20	17.29; 17.11	18.50	17.12—21.2	0.43
SO ₃	19.10	18.44; 19.76	20.95	19.15—21.18	0.45
H ₂ O ⁺	34.24	33.84; 34.64			
-O=F ₂	-1.92	-1.93; -1.92			
Сумма	99.83	99.4; 100.26			

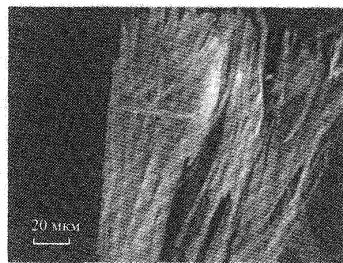


Рис. 3. Ориентированный агрегат микрокристаллов арангасита.
Fig. 3. Oriented aggregate of arangasite microcrystals, SEM BSE image.

показателям с санхуанитом позволяет предполагать для арангасита положительный оптический знак. Расчет сходимости по Гладстону—Дейлу (Mandarino, 1980) для среднего значения показателя 1.489 дает значение 0.002 — Superior.

СОСТАВ МИНЕРАЛА

Химический состав арангасита определяли химическим методом и микрозондовым анализом на сканирующем электронном микроскопе фирмы JEOL JSM-6480LV с использованием энергетического дисперсионного спектрометра Energy350 Oxford (20 кВ, 1 нА, диаметр пучка 7—10 мкм). Стандарты: гранат ИГЕМ на Al, фторапатит на F, P, арсенопирит на S. Обработка результатов проводилась по методу XPP с помощью программного обеспечения INCA Energy.

Для проведения классического химического анализа были взяты 2 навески — 50 и 100 мг. Содержание кристаллизационной воды (H₂O⁺) определялось по методу Пенфиляда при T = 800 С на газовой горелке. Адсорбированную воду (H₂O⁺) определяли при 65 °C вместо обычно принятой температуры 100—105 °C. Это связано с тем, что при температуре 105 °C новый минерал начинает разрушаться, что подтверждается рентгеносъемкой образца после высыпания навески при 105 °C. Линии на рентгенограмме просущенного образца были уширены, некоторые исчезли. Содержание адсорбированной (гидроскопической) воды (H₂O⁺) в сумму не включалось и не учитывалось при расчете формулы. Микрозондовый анализ проводился как на полированной поверхности минерала, так и в его агрегатах.

Результаты анализов представлены в табл. 1, сопоставимость химического анализа и микрозондового анализа приполированных агрегатов хорошая. Эмпирическая формула минерала, рассчитанная по данным химического анализа на 16.5 анионов, имеет вид Al_{2.09}(P_{0.97}O₄)(S_{0.95}O₄)F_{0.96} · H_{15.2}O_{7.54}. Идеализированная формула Al₂(PO₄)(SO₄)F · 7.5H₂O, ей соответствует следующий состав (мас. %): Al₂O₃ — 25.54, P₂O₅ — 17.78, SO₃ — 20.06, F — 4.76, H₂O⁺ — 33.86, O=F₂ — 2.00.



	F	Al	P	S	As	O	Сумма
T.1	3.2	13.9	8.2	8.9	1.0	37.2	72.4
T.2	4.8	14.8	8.7	8.5	0.9	37.9	75.6

Рис. 4. EDS анализ As-содержащего арангасита.
Fig. 4. EDS analysis of As-bearing arangasite.

Микрозондовым анализом индивидуальных пластинчатых выделений в агрегатах устанавливается присутствие в отдельных зернах арангасита мышьяка (рис. 4), что связано с изоморфным замещением P → As, как это имеет место в фосфоскородите.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Термограмма арангасита (рис. 5) получена на термическом анализаторе NETZSCH STA 449 C Jupiter (масса образца 14.475 мг, скорость нагрева 10 °/мин, атмосфера Ar). На кривых TGA-DTA зафиксированы эндотермические эффекты при 115, 151, 193, 250, 809 °C и экзотермический эффект при

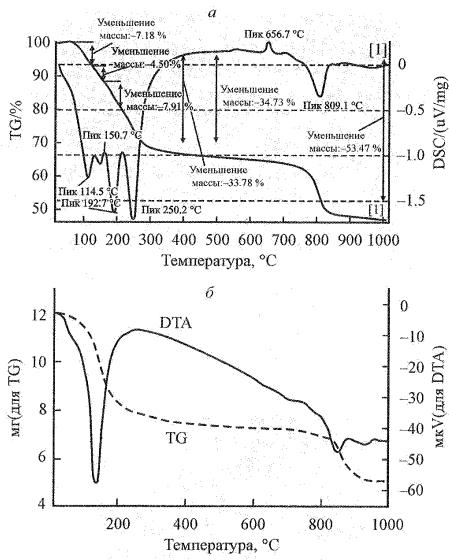


Рис. 5. Результаты термического анализа: арангасит (*а*), санхуанит (*б*).

Fig. 5. Results of thermal analyses: arangasite (*a*), sanjuwanite (*b*) (Colombo et al., 2011).

657 °С. Потеря массы при нагреве до 500 °С составляет 34.73 мас. %, что со- поставимо с данными химического анализа по потере воды. Общая потеря массы при нагреве до 1000 °С равняется 53.47 мас. %.

ИК-спектр арангасита (ИК Фурье спектрометр Protégé 40, стандартная пробоподготовка) представлен на рис. 6. Наблюдаются сильные пики при 3399, 3211, 2510, 1655, 1086, 828, 589 и 488 см⁻¹. Широкие пики 3399, 3211 и пик 1655 см⁻¹ принадлежат молекулам H₂O, пики при 1086, 828, 589 и 488 см⁻¹ могут быть отнесены к колебаниям тетраэдрических анионных комплексов (SO₄)²⁻ и (PO₄)³⁻.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Рентгенографическое исследование минерала выполнено методом порошка, поскольку монокристаллы слишком малы, и все попытки получить монокристаллические данные, используя методы Лауз и качания, закончились неудачей. Съемки проводили на дифрактометре ДРОН-2, CuK_α-излучение, при расчетах вводили поправку по внешнему стандарту — кварцу. Следует отметить, что даже при таких малых размерах кристаллов практически не удается получить разориентированный препарат. Результаты расчета дифрактограммы приведены в табл. 2. Для индикации и определения параметров элем-

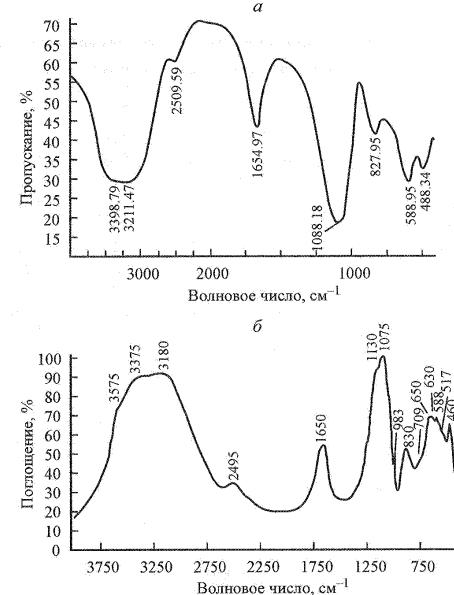


Рис. 6. ИК-спектры арангасита (*а*) и санхуанита (*б*).

Fig. 6. IR spectra of arangasite (*a*) and sanjuwanite (*b*) (Colombo et al., 2011).

ментарной ячейки использованы программы IND и PARAM PDWin НПП «Буревестник». Уточнение параметров выполнено методом наименьших квадратов по всей рентгенограмме. Из формально возможных вариантов элементарной ячейки выбрана моноклинин с параметрами: $a = 9.740(5)$, $b = 19.31(1)$, $c = 10.688(5)$ Å, $\beta = 98.65(8)$, $V = 1987(1)$ Å³. Плотность вычислена по эмпирической формуле $d_{\text{выч.}} = 2.001$ г/см³, $Z = 6$. Такой выбор элементарной ячейки дает наилучшее соответствие измеренных и вычисленных значений межплоскостных расстояний, а также и индекса сходимости по Гладстону—Дейлу. В табл. 3 для вычисленных значений межплоскостных расстояний приведены лишь значения, наиболее близкие к экспериментальным. Поскольку монокристалльное изучение минерала не проводилось, пространственная группа дается только как вероятная. Систематические погасания на рентгенограмме указывают на две возможные пространственные группы $P2_1$ и $P2_1/m$.

Таблица 2

Результаты расчета порошковой рентгенограммы арангасита

X-ray powder diffraction data for arangasite

<i>I</i>	<i>d_{meas}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d_{meas}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>hkl</i>
36	10.57	10.57	001	5	2.696	2.699	162
100	9.60	9.63	100	10	2.555	2.554	312
23	7.123	7.127	021	8	2.487	2.486	323
5	5.490	5.497	031	4	2.415	2.414	080
34	5.295	5.284	002	7	2.336	2.336	420
7	4.956	4.957	102	5	2.271	2.271	431
16	4.811	4.815	200	6	2.205	2.205	244
17	4.695	4.672	210	3	2.130	2.130	413
14	4.392	4.391	041	4	2.101	2.101	015
29	4.191	4.192	221	12	1.993	1.993	452
8	3.970	3.976	122	2	1.936	1.936	045
11	3.604	3.612	132	6	1.906	1.906	291
9	3.469	3.465	013	3	1.865	1.865	325
17	3.317	3.319	202	4	1.790	1.789	540
50	3.218	3.218	060	3	1.663	1.663	126
8	3.148	3.148	241	4	1.562	1.562	210.3
8	3.032	3.033	213	2	1.561	1.531	266
20	2.870	2.871	331				

ОБСУЖДЕНИЕ

По химическому составу и внешнему виду арангасит наиболее близок к водному сульфат-фосфат алюминия санхуанита $\text{Al}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, отличаясь от него наличием фтора и меньшим количеством воды. Наличие фтора помимо сульфат-фосфат-ионов сближает арангасит и с митрьеавитом $\text{Al}_5(\text{PO}_4)_2[(\text{P},\text{S})\text{O}_3(\text{OH},\text{O})_2]\text{F}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$; однако от последнего он существенно отличается по химическому составу. В табл. 3 приведены сравнительные характеристики этих минералов и арангасита. Близость химических составов и ИК-спектров арангасита и санхуанита (Colombo et al., 2011) подтверждает принадлежность их к одному классу, однако существенная разница в рентгенографических данных и термических характеристиках указывает на их индивидуальность.

Арангасит, подобно другим водным сульфатам с большим количеством воды, легко теряет воду. Необходимо отметить, что процессы дегидратации активно происходят при извлечении и растирании минерала, тогда как в самом образце сохранность минерала хорошая, исключая поверхностный слой, где в зависимости от влажности окружающего воздуха возможны процессы дес- и регидратации. Сопоставление рентгенограмм, полученных с одного и того же порошкового препарата, лежавшего в сухом помещении в течение одного года, показывает, что происходит изменение структуры: в малоугловой области помимо отражений ~10.57 и 9.6 Å появляется дополнительный пик 8.3 Å, меняется также и интенсивность некоторых отражений. Причем процесс дегидратации на этом этапе обратим, что подтверждено съемкой препа-

Таблица 3

Сравнительные данные для арангасита, санхуанита и митрьеавита

Comparative data for arangasite, sanjuanite and mitryaeavaite

Минерал	Арангасит Arangasite	Санхуанит Sanjuanite*	Митрьеавит Mityaeavaite**
Формула	$\text{Al}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)\text{F} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)\text{OH} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_5(\text{PO}_4)_2[(\text{P},\text{S})\text{O}_3 \cdot (\text{OH},\text{O})_2]\text{F}_2(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$
Пространственная группа	Вероятная $P2_1$ или $P2_1/m$	$P2_1/m$	$P\bar{1}$
Параметры ячейки			
<i>a</i> (Å)	9.740(5)	13.9163(5)	6.918(1)
<i>b</i> (Å)	19.31(1)	17.2422(5)	10.127(2)
<i>c</i> (Å)	10.688(5)	6.1125(3)	10.296(2)
α, β, γ (°)	$\beta = 98.65(8)$	$\beta = 98.255(4)$	$\alpha = 77.036(3)$, $\beta = 73.989(4)$, $\gamma = 76.272(4)$
<i>V</i> , (Å ³)	1987(1)	1450.7(5)	663.8(2)
<i>Z</i>	6	4	1
Плотность, г/см ³	2.01	1.94	2.02
Сильные линии порошковой рентгенограммы (<i>d</i> , Å – <i>I</i>)	10.57—36 9.60—100 7.123—23 5.295—34 4.695—17 4.191—29 3.317—17 3.218—50 2.870—20	8.66—30 5.28—38 4.43—32 4.32—36 4.27—30 4.13—55 3.59—30 3.45—35	10.77—100 9.24—2 6.35—3 3.333—2 3.222—2 2.923—2
Оптические свойства	$\alpha = 1.485$ $\gamma = 1.493$	1.484 1.499	1.504(1) 1.515(1)
Двулучепреломление	–	–	Среднее косое угасание до 25—30°
Оптический знак	+	+	Положительное удлинение

Примечание. * Пространственная группа, параметры, объем элементарной ячейки, значение *Z* даны по данным работы Ф. Коломбо и соавторов (Colombo et al., 2011). Сильные линии рентгенограммы, удельный вес, оптические характеристики — по данным работы М.Е.Ж. де Абелидо и соавторов (de Abeledo et al., 1968). ** Формула и кристаллографические характеристики даны по данным работы С. Л. Каилла и соавторов (Cahill et al., 2001). Сильные линии рентгенограммы, удельный вес, оптические характеристики — по данным работы Е. А. Анкинович и соавторов (Ankinovich et al., 1997).

рата, выдержанного во влажной среде: получена рентгенограмма соответствующая первоначальной. Авторы планируют продолжить изучение процесса дегидратации арангасита и провести терморентгенографическое исследование минерала.

Благодарности. Авторы благодарят сотрудников ИГАБМ СО РАН Н. В. Лескову за выполнение микрозондовых анализов, Н. Н. Емельянову за выполнение термических исследований, Т. Ф. Тронину за помощь в проведении рентгенографического изучения минерала, С. Ю. Коркину за съемку ИК-спектров.

Список литературы

Зайцев А. И., Бахаров А. Г. Экстенсивные параметры формирования олово-вольфрамоносных лейкогранитов штока Алжикитовый (Северо-Восток России) // Отечественная геология. 2010. № 5. С. 64–75.

Ankinovich E. A., Bekenova G. K., Shabanova T. A., Zazubina I. S., Sandomirskaia S. M. Mitryaevaite, $\text{Al}_{10}[(\text{PO}_4)_{8.7}(\text{SO}_4\text{OH})_{1.3}]_{\Sigma 10}\text{AlF}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species from a Cambrian carbonaceous chert formation, Karatau Range and Zhabagly Mountains, Southern Kazakhstan // Canad. Miner. 1997. Vol. 35. P. 1415–1419.

Cahill C. L., Krivovichev S. V., Burns P. C., Bekenova G. R., Shabanova T. A. The crystal structure of mitryaevaite, $\text{Al}_5(\text{PO}_4)_2[(\text{P},\text{S})\text{O}_3(\text{OH},\text{O})]_2\text{F}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 6.48\text{H}_2\text{O}$, determined from a micro-crystal using synchrotron radiation // Canad. Miner. 2001. Vol. 39. P. 179–186.

Colombo F., Rius J., Pamunzio-Miner E. V., Pedregosa J. C., Cami G. H., Carbonio R. E. Sanjuanite: *ab initio* crystal structure solution from laboratory powder diffraction data, complemented by FTIR spectroscopy and DT-TG analyses // Canad. Miner. 2011. Vol. 49. P. 441–453.

De Abeledo M. E. J., Angelotti V., de Benyacar M. A. R., Gordillo C. Sanjuanite, a new hydrated basic sulfate-phosphate of aluminium // Amer. Miner. 1968. Vol. 53. P. 1–8.

Mandarino J. A. The Gladstone-Dale relationship: part IV. The compatibility concept and its application // Canad. Miner. 1980. Vol. 19. P. 441–450.

Поступила в редакцию
16 апреля 2013 г.

УДК 549.756 (495.11)

ЗРМО, № 5, 2013 г.
Zapiski RMO, N 5, 2013

© Д. чл. И. В. ПЕКОВ, * д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ, ** В. О. ЯПАСКУРТ, * В. С. РУСАКОВ, ***
д. чл. Д. И. БЕЛАКОВСКИЙ, **** д. чл. А. Г. ТУРЧКОВА, * П. ВУДУРИС, *****
А. МАГНАСАС, ***** А. КАТЕРИНОПУЛОС*****

ИЛАРИОНИТ $\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ ГИПЕРГЕННЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ЛАВРИОНА, ГРЕЦИЯ¹

* Московский государственный университет, геологический факультет,
119991, Москва, Воробьевы горы;
e-mail: igorpekov@mail.ru

** Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка
*** Московский государственный университет, физический факультет,
119991, Москва, Воробьевы горы

**** Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 18-2
***** Department of Mineralogy and Petrology, Faculty of Geology and Geoenvironment,
National and Kapodistrian University of Athens, Panepistimioupolis 15784, Athens, Greece

Новый минерал иларионит, идеализированная формула $\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, найден в зоне окисления сульфидного рудного тела в шахте Иларион, Агиос Константинос (Камарика), Лаврион, преф. Аттики, Греция. Ассоциирующие минералы: буровският, ярозит, мелантерит, халькантит, аллофан, азурит и др. Иларионит образует сферолиты и субпараллельных скоплений очень тонких искривленных волокон до 0.3 мм длиной и обычно <2 мкм толщиной. Цвет светло-зеленый (с оливковым или сероватым оттенком). Твердость по шкале Мооса ~2. $D_{\text{изм}} = 2.40(5)$, $D_{\text{взв}} = 2.486$ г/см³. ИК-спектр показывает присутствие значительных количеств арсенатных и сульфатных групп и молекул H_2O . По мессбауэровскому спектру Fe^{3+} присутствует в двух октаэдрических позициях, при отсутствии Fe^{2+} . Иларионит оптически двусочный положительный, $n_p = 1.575(2)$, $n_g = 1.64(2)$, угол $2V$ большой. Химический состав (электронный

¹ Новый минерал иларионит и его название одобрены Комиссией по новым минералам РМО и утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов MMA 2 декабря 2011 г. ИМА No. 2011-089.

30

микрозонд, среднее по 7 анализам: H_2O по методу Алимарина): $\text{MnO} 0.03$, $\text{CuO} 0.18$, $\text{ZnO} 0.17$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 33.83$, $\text{P}_2\text{O}_5 0.22$, $\text{As}_2\text{O}_5 18.92$, $\text{SO}_3 22.19$, $\text{H}_2\text{O} 26.3$, сумма 101.82 мас.%. Порошковые рентгенограммы показывают близкое структурное родство иларионита и канькита $\text{Fe}_2^{3+}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Иларионит моноклинный, простр. гр. $C2/m$, Cm или $C2$, $a = 18.53(4)$, $b = 17.43(3)$, $c = 7.56(1)$ Å, $\beta = 94.06(15)^\circ$, $V = 2436(3)$ Å³, $Z = 8$. Минерал назван по месту находки.

Ключевые слова: иларионит, новый минерал, арсенат, сульфат, мессбауэровский спектр, канькит, зона окисления рудных месторождений, Лаврион, Греция.

I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, V. O. YAPASKURT, V. S. RUSAKOV, D. I. BELAKOVSKIY,
A. G. TURCHKOVA, P. VOUDOURIS, A. MAGGANAS, A. KATERINOPOULOS.
HILARIOITE, $\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, A NEW HYPERGENE MINERAL
FROM LAURION, GREECE

A new mineral hilariomite, ideally $\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, has been found in the Hilario Mine, Agios Konstantinos (Kamariza), Lavrio district, Attiki Prefecture, Greece. It was formed in the oxidation zone of a sulfide-rich ore-body, in association with goethite, gypsum, bukovskyite, jarosite, melanterite, chalcocite, allophane, azurite, etc. Hilariomite occurs as light green (typically with olive or greyish tint) to light yellowish-green spherulites (up to 1 mm in size) and bunches of prismatic to acicular individuals (up to 0.5 mm long) that are in fact near-parallel or divergent aggregates of very thin, curved fibers up to 0.3 mm long and usually lesser than 2 µm thick. Luster is silky to vitreous. Mohs' hardness is ca. 2. Hilariomite is ductile, its individuals are flexible and none elastic, fracture is uneven or splintery. $D(\text{meas}) = 2.40(5)$, $D(\text{calc}) = 2.486$ g/cm³. IR spectrum shows the presence of arsenate and sulfate groups and H_2O molecules in significant amounts. The Mössbauer spectrum indicates the presence of Fe^{3+} in two sites with six-fold coordination and the absence of Fe^{2+} . Hilariomite is optically biaxial (+), $\alpha = 1.575(2)$, $\gamma = 1.64(2)$, $2V$ is large. Chemical composition (electron probe, averaged for 7 analyses; H_2O by modified Penfield method) is: $\text{MnO} 0.03$, $\text{CuO} 0.18$, $\text{ZnO} 0.17$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 33.83$, $\text{P}_2\text{O}_5 0.22$, $\text{As}_2\text{O}_5 18.92$, $\text{SO}_3 22.19$, $\text{H}_2\text{O} 26.3$, total 101.82 wt %. The empirical formula calculated on the basis of O_{15} is: $(\text{Fe}_{1.90}\text{Cu}_{0.01}\text{Zn}_{0.01})_{\Sigma 1.92}(\text{SO}_4)_{1.24}(\text{AsO}_4)_{0.74}(\text{PO}_4)_{0.01}\Sigma 1.99(\text{OH})_{1.01} \cdot 6.03\text{H}_2\text{O}$. The X-ray powder diffraction data show close structural similarity of hilariomite and kanikite, $\text{Fe}_2^{3+}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Hilariomite is monoclinic, space group $C2/m$, Cm or $C2$, $a = 18.53(4)$, $b = 17.43(3)$, $c = 7.56(1)$ Å, $\beta = 94.06(15)^\circ$, $V = 2436(3)$ Å³, $Z = 8$. The strongest reflections of the X-ray powder diagram (d , Å– $\bar{l}hkl$) are: 12.66–100[110]; 7.60–6[001]; 5.00–10[221]; 4.70–10[311]; 4.33–7[040]. Hilariomite was named for its discovery locality.

Key words: hilariomite, new mineral, arsenate, sulfate, Mössbauer spectrum, kanikite, oxidation zone of ore deposit, Lavrio, Greece.

ВВЕДЕНИЕ

Знаменитый рудный район Лаврион расположен в Центральной Греции, на полуострове Аттики, в 50 км к юго-востоку от Афин. Его всемирная известность обусловлена в первую очередь огромным культурно-историческим значением: рудники Лавриона, будучи главным источником серебра в античном мире, оказались одним из важнейших факторов, обеспечивших небывалый экономический и как следствие культурный расцвет Афинского государства VI–V веках до н. э. В целом же история разработок серебро-полиметаллических месторождений Лавриона насчитывает пять тысячелетий: первые свидетельства о них датируются периодом около 3100 г до н. э. (выработки близ Торикоса), главный пик добычи серебра пришелся на V век до н. э., когда были открыты рудные залежи Маронии (ныне — Агиос Константинос, или Камарика), а затем месторождения района с перерывами эксплуатировались до 1983 года. О масштабах работ говорит уже тот факт, что общая протяженность одних только античных подземных выработок здесь превышает 1000 км. Минералогическая же слава Лавриона связана с широчайшим