



Электронная версия доступна на сайте
[www.fmm.ru/Новые данные о минералах](http://www.fmm.ru/Новые_данные_о_минералах)
 Минералогический музей
 имени А.Е. Ферсмана РАН

Н Д М

Новые данные о минералах, том 53, вып. 3 (2019), 80–85

Находка киркиита на Березовском золоторудном месторождении (Средний Урал)

Касаткин А.В.¹, Шкода Р.²

¹Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, anatoly.kasatkin@gmail.com

²Департамент геологических наук, факультет науки, Масариков университет, Брно, Чехия

Редкий сульфовисмутит-сульфоарсениит свинца киркиит $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$ установлен нами в образце из Березовского золоторудного месторождения (Свердловская обл., Средний Урал), хранящемся в систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН под № 71444. Минерал образует включения размером до 50 мкм в козалите. Эмпирическая формула киркиита $Pb_{9,92}(Bi_{2,91}Sb_{0,18})_{\Sigma 3,09}As_{2,97}S_{19,01}$. Параметры моноклинной элементарной ячейки: $a = 8.582(18)$, $b = 26.12(4)$, $c = 8.80(2)$ Å, $\beta = 119.8(2)^\circ$, $V = 1711(6)$ Å³. Киркиит найден впервые на территории Российской Федерации.

Ключевые слова: киркиит, козалит, Березовское золоторудное месторождение, Средний Урал, первая находка минерала в России.

Введение

В рамках систематических работ по изучению сульфосолей айкинит-висмутиновой серии из Березовского золоторудного месторождения (Свердловская обл., Средний Урал), проводившихся нами летом 2019 г., были отобраны пробы от целого ряда образцов из систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН, записанных в каталоге как «айкинит». Детальное изучение данных проб с помощью оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа и монокристалльной рентгенографии выявило, что в одном из образцов (№ 71444) «айкинит» на самом деле является козалитом. В последнем нами были обнаружены мелкие вроски очень редкого сульфовисмутита-сульфоарсениита свинца киркиита.

Киркиит $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$ впервые был описан из свинцово-цинкового месторождения Агиос Филиппос в районе Кирки, давшем название минералу, на северо-востоке Греции (Moëlo et al., 1985), а его кристаллическая структура была решена учеными из Университета Копенгагена только через двадцать лет (Makovicky et al., 2006). Помимо места первой находки в Греции киркиит достоверно установлен

в образцах из двух высокотемпературных фумарол (F11 и F0) кратера Ла Фосса, остров Vulcano, Италия (Borodaev et al., 1998; Pinto et al., 2006). Наша находка, таким образом, является первой на территории Российской Федерации и третьей в мире.

Описание образца

Образец № 71444 из систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН, в котором обнаружен киркиит, поступил от Д.Ф. Осадчего в 1968 году. Сульфосоле в нем была записана на основании, вероятно, одной лишь визуальной диагностики как «айкинит с Березовского завода, Свердловская обл., Урал». Образец имеет размеры 20 x 10 x 6 см и представляет собой агрегат белого жильного кварца с многочисленными вросками сульфосолей (рис. 1). Последние представлены главным образом свинцово-серыми длиннопризматическими и игольчатыми кристаллами козалита (до 3 x 0.5 см), которые, видимо, и были приняты за айкинит, а также стально-серой бледной рудой, отвечающей по химическому составу теннантиту-(Zn). Кроме того, в образце имеются массивные выделения пирита.

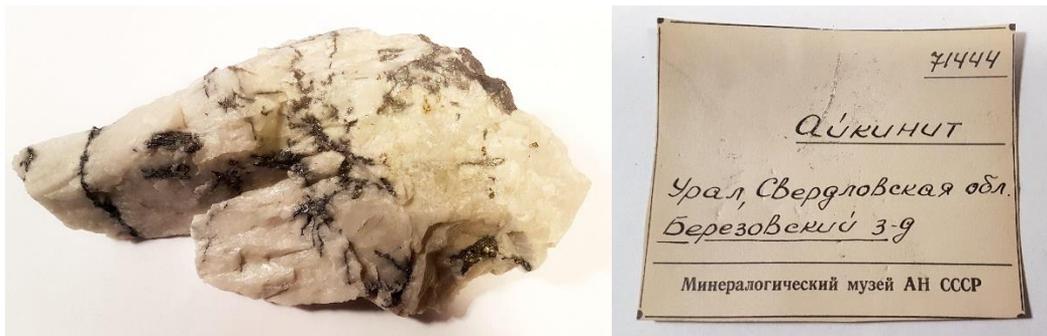


Рис. 1. Образец № 71444 из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН с оригинальной этикеткой. Размеры образца 20 x 10 x 6 см. Фото А.В. Касаткина.

Методы исследования

Исследование пробы, отобранной из образца № 71444, проводилось в лабораториях Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (Москва), департамента геологических наук факультета науки Масарикова университета (Брно, Чехия) и департамента наук о Земле Университета Падуи (Падуя, Италия).

Оптические свойства минералов изучались с помощью рудного микроскопа, микроморфология и химический состав – методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа с применением как энергодисперсионного, так и волново-дисперсионного спектрометров.

Анализ с использованием энергодисперсионного спектрометра проводился на сканирующем электронном микроскопе CamScan-4D с системой анализа INCA при ускоряющем напряжении 20 кВ и поглощенном токе 5 нА на эталоне – металлическом кобальте. Анализ на волново-дисперсионном спектрометре проводился на микроанализаторе Cameca SX 100 (условия анализа: ускоряющее напряжение 25 кВ, сила тока электронного зонда 10 нА, диаметр электронного зонда на поверхности образца 2 мкм, время накопления импульсов на пике 10 с, на фоне – 5 с). Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии и стандарты: SKa – халькопирит, CuKa – Cu, AsLβ – парараммельсбергит, AgLa – Ag, SbLβ – Sb, PbMa – PbSe, BiMβ – Bi.

Рентгенодифракционные данные получены на монокристалльном дифрактометре Agilent SuperNova с детектором Pilatus 200K Dectris, на MoKa-излучении при ускоряющем напряжении 50 кВ и силе тока 0.8 мА. Расстояние образец – детектор составляло 68 мм, время экспозиции 60 мин.

Результаты

Киркиит обнаружен в виде редких включений размерами до 50 x 50 мкм в зерне козалита размерами 350 x 250 мкм, также содержащем мелкие, не более 10 мкм, включения галенита (рис. 2). Цвет киркиита свинцово-серый, блеск металлический.

Под рудным микроскопом в отраженном свете минерал светло-серый, в скрещенных николях – умеренно анизотропный, без ярко выраженных цветных эффектов. Наблюдается слабое двуотражение. Плеохроизм и внутренние рефлексии отсутствуют. В целом по своим оптическим свойствам найденный нами минерал практически не отличается от киркиита как с места первой находки в Греции (Mořlo et al., 1985), так и с острова Vulcano (Borodaev et al., 1998).

Химический состав киркиита дан в табл. 1. В этой же таблице содержатся данные по козалиту, в котором находятся вростики киркиита, из Березовское месторождения. Параметры элементарных ячеек этих сульфосолей приведены в табл. 2.

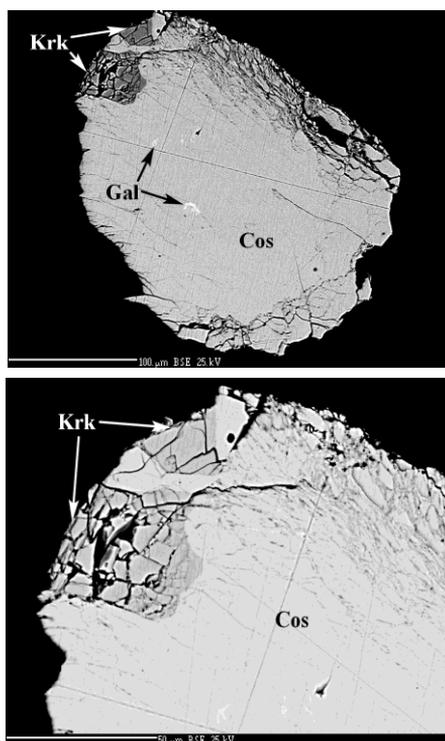


Рис. 2. а – включения киркиита (Krk) и галенита (Gal) в зерне козалита (Cos), б – то же, фрагмент. Березовское месторождение. РЭМ-фото в отраженных электронах Р. Шкоды.

Таблица 1. Химический состав киркиита и козалита Березовского месторождения, а также киркиита других местонахождений

№ ан.	Cu	Ag	Pb	Bi	Sb	As	S	Se	Cl	Сумма
	Мас. %									
1	-	-	57.67	17.61	0.66	6.25	17.30	-	-	99.49
2	-	-	57.66	16.97	0.60	6.14	17.07	-	-	98.44
3	-	-	58.25	16.85	0.62	6.39	17.09	-	-	99.20
4	-	-	57.86	17.14	0.63	6.26	17.15	-	-	99.04
5	-	-	59.40	15.20	0.50	6.20	17.40	-	-	98.70
6	-	-	59.25	15.62	-	7.20	17.15	0.96	-	100.18
7	-	-	58.57	17.78	-	6.38	16.74	0.99	0.06	100.53
8	-	-	58.65	17.75	-	6.36	17.24	-	-	100.00
9	1.30	0.75	39.17	41.96	0.31	0.20	16.83	-	-	100.52
Формульные коэффициенты (киркиит: ан. 1–8 – расчет на сумму всех атомов, равную 35, козалит: ан. 9 – расчет на сумму всех атомов, равную 9)										
1	-	-	9.83	2.98	0.19	2.95	19.06	-	-	
2	-	-	9.95	2.90	0.18	2.93	19.04	-	-	
3	-	-	9.99	2.86	0.18	3.03	18.94	-	-	
4	-	-	9.92	2.91	0.18	2.97	19.01	-	-	
5	-	-	10.08	2.55	0.13	2.91	19.00	-	-	
6	-	-	9.97	2.61	-	3.35	18.65	0.42	-	
7	-	-	10.00	3.01	-	3.01	18.47	0.44	0.06	
8	-	-	10.00	3.00	-	3.00	19.00	-	-	
9	0.19	0.07	1.80	1.91	0.02	0.03	4.99	-	-	

Примечание. 1–3 – киркиит, Березовское месторождение; 4 – среднее значение для анализов 1–3; 5 – киркиит, Агиос Филиппос, Греция (Moëlo et al., 1985); 6 – киркиит, fumarола F11 кратера Ла Фосса, о. Vulcano, Италия (Borodaev et al., 1998); 7 – киркиит, fumarола FЮ кратера Ла Фосса, о. Vulcano, Италия (Pinto et al., 2006); 8 – расчетные данные для Pb₁₀Bi₃As₂S₁₉; 9 – козалит, Березовское месторождение. Проверк означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек киркиита и козалита Березовского месторождения, а также киркиита других местонахождений

№	Сингония	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å ³
1	Мон.	8.582(18)	26.12(4)	8.80(2)	119.8(2)	1711(6)
2	Мон.	8.621(4)	26.03(1)	8.810(4)	119.21(1)	1726(1)
3	Мон.	8.700(2)	26.237(6)	8.774(3)	119.653(4)	1740.2(9)
4	Ромб.	18.95(5)	23.98(4)	4.070(8)		1850(7)

Примечание. 1 – киркиит, Березовское месторождение; 2 – киркиит, Агиос Филиппос, Греция (Makovicky et al., 2006); 3 – киркиит, fumarола FЮ кратера Ла Фосса, о. Vulcano, Италия (Pinto et al., 2006); 4 – козалит, Березовское месторождение.

Обсуждение

Местонахождения и парагенезис киркиита

Голотип киркиита происходит из свинцово-цинкового месторождения Агиос Филиппос. Его вмещают преимущественно эоценовые осадочные и вулканогенно-осадочные породы, на периферии объекта прослеживаются мезозойские и палеозойские породы. Руды сложены в основном сфалеритом, галенитом, пиритом и халькопиритом. Киркиит был обнаружен в образце сфалерит-пиритовой руды в виде кристаллов псевдогексагональной формы размером от нескольких десятков до нескольких сотен микрон в ассоциации с козалитом, висмутином, галенитом, Bi-содержащим иорданитом и зелигманнитом. Киркиит кристаллизовался одновременно с иорданитом и галенитом, но позже козалита и висмутина; самым поздним в этой ассоциации является зелигманнит (Moëlo et al., 1985).

Рудовмещающие формации Березовского золоторудного месторождения также приурочены к осадочным и вулканогенно-осадочным породам, но существенно более древним, обычно относимым к силурийскому периоду (Клейменов и др., 2005). Непосредственная ассоциация с козалитом роднит российский киркиит с голотипом из Греции. В рудах Березовского месторождения козалит был впервые диагностирован Л.В. Михайловой в 1967 г. по оптическим свойствам. Впоследствии он был подтвержден рентгенометрически (Вертушков и др., 1972). Минерал описывался в виде длиннопризматических и игольчатых кристаллов размерами до 20 x 2 мм в жильном кварце (Вертушков и др., 1972). Отмечалось визуальное сходство березовского козалита с айкинитом, в частности, аналогичная штриховка, параллельная удлинению кристаллов (Клейменов и др., 2005). С учетом этого, а также времени поступления в Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана образца «айкинита» № 71444 (1968 г.) нам представляется весьма вероятной его принадлежность к той же партии образцов кварца

с козалитом, что изучались А.В. Михайловой и Г.Н. Вертушковым с коллегами (1972).

Химический состав изученного нами козалита (табл. 1, ан. 9) рассчитан в соответствии с формулой $Pb_2Bi_2S_5$, приведенной на официальном веб-сайте Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов ММА (<http://cnmnc.main.jp>). Между тем присутствие в козалите небольших примесей Cu и Ag, зафиксированных и нами, известно со времени появления первых химических анализов этого минерала (Genth, 1868, 1886; Hillebrand, 1884) и неоднократно отмечалось последующими исследователями (Palache et al., 1944; Годовиков, 1972; Srikrishnan and Nowacki, 1974), в том числе и в минерале Березовского рудного поля (Прибавкин и др., 2018). В настоящее время данные примеси трактуются как неотъемлемые компоненты козалита, а его общая структурная формула записывается как $Cu_xAg_{i+s}Pb_{8-2s-0.5(x+i)}Bi_{8+s}S_{20}$, где s – это количество (в атомах на формулу, а.ф.) Ag и Bi, замещающих Pb, а x и i – количество (а.ф.) соответственно Cu и Ag, частично восполняющих вакансию в структурной позиции Me_2 (Tora and Makovicky, 2010). Пересчет нашего химического анализа на $S = 20$ а.ф. приводит к следующей формуле: $Cu_{0.78}Ag_{0.26}Pb_{7.20}Bi_{7.65}As_{0.10}Sb_{0.10}S_{20.00}$. Параметры ромбической элементарной ячейки (табл. 2) соответствуют как изучавшемуся структурно козалиту из различных месторождений мира (Tora and Makovicky, 2010), так и данным, полученным предыдущими исследователями для образцов из Березовского месторождения (Прибавкин и др., 2018).

Интересно отметить, что если в российском образце киркиит образует вроски в козалите, то в греческом, наоборот, более крупные кристаллы киркиита содержат включения мелких кристаллов козалита. К сожалению, имеющаяся информация не дает четкого представления о последовательности минералообразования в уральском образце: киркиит и вмещающий козалит могли кристаллизоваться одновременно, однако не исключено и более позднее образование киркиита и галенита по отношению к козалиту.

Киркиит из кратера Ла Фосса имеет принципиально иные генезис и минеральную ассоциацию. Он представляет собой продукт высокотемпературной фумарольной деятельности. В частности, отмечалось, что отложение сульфидов происходит здесь при температурах выше 400 °C (Borodaev et al., 1998). Так, температура газов в фумароле F11, где в 1993 г. были добыты первые образцы итальянского киркиита, составляла 470 °C (Borodaev et al., 1998), а в фумароле F0, где в 1998 г. был собран материал с этим минералом, 406 °C (Pinto et al., 2006). В обоих случаях киркиит установлен в составе полиминеральных корочек и агрегатов крошечных кристаллов, покрывающих брекчированные и измененные вулканические породы. В первом случае киркиит тесно сростается с каниццаритом и сфа-

леритом (Borodaev et al., 1998), а во втором – с вурроитом, галенитом, реже с висмутином, галенобисмутитом, каниццаритом, лилианитом и хейровскиитом (Pinto et al., 2006).

Особенности структуры и химического состава

Киркиит относится к чрезвычайно редкому типу сульфосолей, в структуре которых Bi и As упорядочены. Известно всего три подобных минерала. Помимо киркиита это недавно описанный маркобаальдит $Pb_{12}Sb_3As_2BiS_{21}$ (Biagioni et al., 2018), структура которого родственна киркииту, а также арсеногаухекорнит $Ni_{18}Bi_3AsS_{16}$, имеющий слоистую структуру (Grice and Ferguson, 1989).

В ранних работах (Moëlo et al., 1985; Borodaev et al., 1998) авторы приводили для киркиита параметры гексагональной элементарной ячейки, при этом оговариваясь, что, по всей видимости, она псевдогексагональная (в силу ярко выраженного полисинтетического двойничания кристаллов), а истинная симметрия киркиита моноклиная или ромбическая. Решение кристаллической структуры на голотипном образце из Греции (Makovicky et al., 2006) показало, что киркиит имеет моноклинную симметрию (табл. 2) и кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/m$. Аналогичные результаты были получены и при расшифровке структуры киркиита из кратера Ла Фосса (Pinto et al., 2006). Исследование структуры уральского образца не проводилось, однако полученные нами монокристалльные рентгеновские данные однозначно подтверждают его принадлежность к киркииту (табл. 2).

Образцы киркиита из разных месторождений различаются, иногда весьма существенно, соотношением As и Bi (рис. 3).

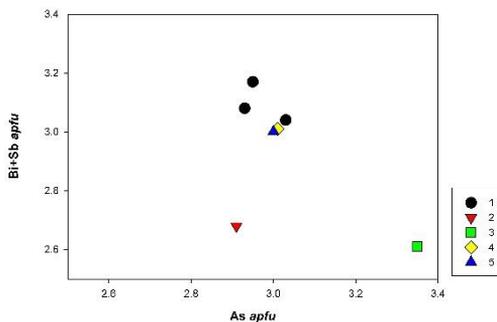


Рис. 3. Соотношение As и Bi+Sb (в а.ф.) в киркиите. 1 – Березовское месторождение; 2 – Агиос Филиппос, Греция (Moëlo et al., 1985); 3 – фумарола F11 кратера Ла Фосса, о. Vulcano, Италия (Borodaev et al., 1998); 4 – фумарола F0 кратера Ла Фосса (Pinto et al., 2006); 5 – идеализированный состав $Pb_{10}Bi_3As_5S_{15}$.

Так, в структурно изученном киркиите из Ла Фоссы (Pinto et al., 2006) существенно выше содержание Bi (табл. 1, ан. 7), чем в голотипе (табл. 1, ан. 5), и он гораздо ближе по своему составу к идеализированной формуле минерала $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$ (рис. 3). При этом в образце из Vulcano, изученном ранее (Borodaev et al., 1998), наоборот, фиксируются дефицит Bi и рекордно высокое содержание As (табл. 1, ан. 6, рис. 3). Такие отличия в химическом составе киркиита в разных образцах из кратера Ла Фосса обусловлены, вероятно, различиями в составе газов, которые выделялись в разное время из двух разных фумарол (Pinto et al., 2006). При этом только киркиит из Ла Фоссы имеет в своем составе примеси Se и Cl, изоморфно замещающие S (табл. 1, ан. 6, 7).

Изученный нами российский киркиит в химическом отношении имеет черты сходства как с греческим, так и с итальянским минералом (табл. 1). С голотипом его роднит небольшая, но устойчивая примесь Sb, тракуемая авторами всех упомянутых выше публикаций как изоморфная к Bi (Pinto et al., 2006). С другой стороны, киркиит Березовского месторождения гораздо более стехиометричен, чем голотип, и в этом отношении он существенно ближе к структурно изученному образцу из Италии (рис. 3).

Киркиит образует гомологический ряд с иорданитом $Pb_{14}As_6S_{23}$ (Ito and Nowacki, 1974), его Sb-

аналогом геокронитом $Pb_{14}Sb_6S_{23}$ (Birnie and Burnham, 1976) и маркобальдитом $Pb_{12}Sb_3As_2BiS_{21}$ (Biagioni et al., 2018). Общая формула минералов данного гомологического ряда $Pb_{8N-4}Me^{3+}_{12}S_{8N-14}$, где $Me^{3+} = As, Bi, Sb$, а гомологический порядковый номер N соответствует числу слоев в параллельных (010) октаэдрических «стенках» (см. описание структуры киркиита: Makovicky et al., 2006) и рассчитывается по формуле $N = \frac{1}{2}[(3Pb/Me^{3+}) + 1]$. Для киркиита $N = 3$, для иорданита и геокронита $N = 4$, а для маркобальдита $N = 3.5$ (Makovicky et al., 2006; Makovicky, 2019). Для среднего химического состава киркиита из Березовского месторождения (табл. 1, ан. 4) по этой формуле получаем $N = \frac{1}{2}[(3 \cdot 9.92 / (2.91 + 0.18 + 2.97)) + 1] = 2.96$, что прекрасно согласуется со структурно обусловленным целочисленным значением $N = 3$ и, как мы надеемся, свидетельствует о высоком качестве наших электронно-зондовых анализов.

Благодарности

Авторы благодарны И.В. Пекову за ценные замечания и редакторскую правку статьи, Ф. Нестале (Университет г. Падуа, Италия) за монокристалльную съемку киркиита и козалита, а Д.И. Белаковскому за содействие в фотографировании образца № 71444.

Список литературы:

- Вертушков Г.Н., Кайнов В.И., Чесноков Б.В. Козалит из Березовского и Кочкарского золоторудных месторождений // Минералогия и петрография Урала: Труды Свердловского горного института им. В.В. Вахрушева. 1972. Вып. 86. Свердловск: Изд-во СГИ. С. 106–109.
- Годовиков А.А. Висмутовые сульфосоли. Особенности их химического состава, синтез, классификация. М.: «Наука», 1972. 304 с.
- Клейменов Д.А., Альбрехт В.Г., Ерохин Ю.В., Баталин А.С., Баталина А.А. Березовское золоторудное месторождение (история и минералогия): научное издание. Екатеринбург: ФГУИПП «Уральский рабочий», 2005. 200 с.
- Прибавкин С.В., Суставов С.Г., Готтман И.А. Сульфосоли висмута Березовского рудного района: химический состав и минеральные ассоциации // Литосфера. 2018. Вып. 18(3). С. 445–458.
- Biagioni C., Pasero M., Moëlo Y., Zaccarini F., Paar W.H. Lead-antimony sulfosalts from Tuscany (Italy). XXII. Marcobaldite, $Pb_{12}(Sb_3As_2Bi)_{26}S_{21}$, a new member of the jordanite homologous series from the Pollone mine, Valdicastello Carducci // European Journal of Mineralogy. 2018. V. 30. P. 581–592.
- Birnie R. and Burnham C.W. The crystal structure and extent of solid solution of geocronite // American Mineralogist. 1976. V. 61. P. 963–970.
- Borodaev Y.S., Garavelli A., Kuzmina O.V., Mozgova N.N., Organova N.I., Trubkin N.V., Vurro F. Rare sulfosalts from Vulcano, Aeolian Islands, Italy. I. Se-bearing kirkiite, $Pb_{10}(Bi,As)_6(S,Se)_{19}$ // The Canadian Mineralogist. 1998. V. 36. P. 1105–1114.
- Genth F.A. Contributions to mineralogy // American Journal of Science and Arts. 1868. Vol. XLV. Nos. 133, 134, 135. P. 305–321.
- Genth F.A. Contributions to mineralogy // Proceedings of the American Philosophical Society. 1886. V. 23, № 2. P. 121.
- Grice J.D. and Ferguson R.B. The crystal structure of arsenohauchecornite // The Canadian Mineralogist. 1989. V. 27. P. 137–142.
- Hillebrand W.F. On an interesting variety of löllingite and other minerals // American Journal of Science. 1884. Vol. XXVII. Nos. 157–162. P. 349–358.
- Ito T. and Nowacki W. The crystal structure of jordanite, $Pb_{28}As_{12}S_{46}$ // Zeitschrift für Kristallographie. 1974. V. 139. P. 161–185.
- Makovicky E. Algorithms for calculations of homologue order N in the homologous series of sulfosalts // European Journal of Mineralogy. 2019. V. 31. P. 83–97.
- Makovicky E., Balić-Zunić T., Karanović L., Poleti D. The crystal structure of kirkiite, $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$ // The Canadian Mineralogist. 2006. V. 44. P. 177–188.

Moëlo Y., Oudin E., Makovicky E., Karup-Møller S., Pillard F., Bornuat M., Evangelou E. La kirkiite, $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$, une nouvelle espèce minérale homologue de la jordanite // Bulletin de Minéralogie. 1985. V. 108. P. 667–677.

Palache C., Harry B., Frondel C. The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana Yale University 1837–1892, Volume I: Elements, Sulfides, Sulfosalts, Oxides. John Wiley and Sons, Inc., New York. 7th edition, revised and enlarged, 1944. 834 p.

Pinto D., Balić-Žunić T., Garavelli A., Garbarino C., Makovicky E., Vurro F. First occurrence of close-to-ideal

kirkiite at Vulcano (Aeolian Islands, Italy): chemical data and single-crystal X-ray study // European Journal of Mineralogy. 2006. V. 18. P. 393–401.

Srikrishnan T. and Nowacki W. A redetermination of the crystal structure of cosalite, $Pb_2Bi_2S_5$ // Zeitschrift für Kristallographie. 1974. V. 140. P. 114–136.

Topa D. and Makovicky E. The crystal chemistry of cosalite based on new electron-microprobe data and single-crystal determination of the structure // The Canadian Mineralogist. 2010. V. 48. P. 1081–1107.