



Кадмиевая минерализация в щелочном массиве Дарай-Пиёз (Таджикистан)

Карпенко В.Ю.¹, Паутов Л.А.¹, Агаханов А.А.¹, Сийдра О.И.²

¹Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, mineralab@mail.ru
²Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет

Аннотация

Впервые в щелочном массиве Дарай-Пиёз (Таджикистан) встречены собственные минералы кадмия – гринокит CdS (гекс. с.) и отавит $CdCO_3$, а также получены дополнительные данные о содержании Cd в сфалерите (от 0.12 до 3.65 мас. %). Гринокит (с 3.3–3.8 Zn , мас.%) находится в виде зерен до 0.4 мм в гнездах галенита из эгирин-кварц-полевошпатовой породы в ассоциации с полилитнионитом, цезий-куплетскимитом, амфиболом серии рибекит–арфведсонит, туркестанитом, англезитом. Параметры гексагональной ячейки $a = 4.171(2)$, $c = 6.772(1)$ Å, $V = 102.1(1)$ Å³. Отавит встречен на контакте галенитового прожилка в гранулированном кварце в виде рыхлых агрегатов (~0.5 x 0.5 мм), по которым развивается Cd -содержащий церуссит (CdO 2.3 мас.%). Состав отавита неоднороден (мол.%): 77–87 $CdCO_3$, 4–19 $CaCO_3$, 4–9 $PbCO_3$, 1–5 $ZnCO_3$. Для диагностики минералов использованы рентгеновский метод (фотометод), микронзондовый анализ. Для гринокита приведен спектр отражения. Обсуждаются возможные механизмы разделения Zn и Cd . Вероятно, это первый случай находок собственно кадмиевых минералов в щелочных породах.

Ключевые слова: кадмий, гринокит, отавит, церуссит кадмийсодержащий, галенит, сфалерит кадмийсодержащий, щелочной массив Дарай-Пиёз.

Введение

При изучении образцов, собранных на морене Дарай-Пиёз, частично перекрывающей одноименный щелочной массив на южном склоне Алайского хребта (Таджикистан), в эгирин-кварц-полевошпатовых пегматоидных породах нами встречена кадмиевая минерализация, представленная гипогенным гринокитом, вторичными отавитом и Cd -содержащим церусситом, а также Cd -содержащим сфалеритом (до 3.65 мас.% Cd , табл. 1).

Кадмий относится к рассеянным элементам, его кларк в земной коре составляет, по данным разных исследователей, от 0.08 до 0.19 ppm (Геохимия... 1964; Thornton, 1986; Геологический справочник... 1989; Rudnick, Gao, 2003). Количество собственных минералов кадмия невелико – по состоянию на декабрь 2018 года их насчитывается 29 видов, среди которых, пожалуй, самым распространенным является гринокит. Подавляющее большинство находок последнего связано с рудными, в первую очередь полиметаллическими (Pb - Zn - Sn), Au - Ag - Te , Cu) ме-

сторождениями, генезис его может быть как гипогенным, так и гипергенным (Геохимия...1964; Anthony et al., 1990; Бадалов, 1991; Thombros et al., 2005). Ограниченность числа минералов кадмия обусловлена геохимической близостью его к цинку и рассеянием в сфалерите, среднее содержание в котором, по разным данным, составляет от 2000 до 6000 ppm Cd (Геохимия...1964; Иванов, 1966; Thornton, 1986; Геологический справочник... 1989; Schwartz, 2000). Кадмий типичен для многих рудных месторождений, концентрируясь преимущественно в сфалерите, в меньшей степени – в блеклых рудах (Иванов, 1966; Бадалов, 1991; Thombros et al., 2005 и мн. др.); отмечены высокие содержания кадмия в углеродисто-кремнистых сланцах, фосфоритах, где он концентрируется не только в сфалерите, но и в органическом веществе (Юшкин, 1980; Юдович и др., 1998; Ильин, 2002, 2008). Сульфидная кадмиевая минерализация характерна для вулканических эксгалаций (Krivovichev et al., 2002; Chaplygin et al., 2005; Okrugin et al., 2015 и др.). Но для изверженных пород кадмий не характерен, в

большинстве случаев содержания Cd в них находится на уровне кларковых (ppm): 0.05–0.14 в ультраосновных породах, 0.15 в средних, 0.09–0.12 в кислых (Иванов, 1966; Геологический справочник...1989; Schwarz, 2000). Для гранитных пегматитов указываются в среднем содержания не более 0.5 ppm, хотя имеются отдельные случаи избирательного концентрирования Cd в редкометалльных пегматитах: это сподуменовые пегматиты Танко (Берник-Лейк, Канада), поля амблигонитовых пегматитов близ Кейстоуна (Ю. Дакота, США), где наряду со сфалеритом кадмий концентрируется в хаулитите CdS (куб. с.) и минералах группы станинина, вплоть до образования Cd-аналога станинина черниита Cu_2CdSnS_4 (Kissin et al., 1978; Černý, Harris, 1978; Černý et al., 1985, 2001). До 0.15 ppm Cd указывается в щелочных гранитоидах плато Джос (Нигерия) (Butler, Thompson, 1967). Невелики содержания Cd и в щелочных породах (средний кларк 0.07 ppm; в щелочных сиенитах – 0.13 ppm). Так, в породах Илимасакского щелочного массива (Гренландия) содержание кадмия составляет около 0.15 ppm, возраста до 2 ppm в породах, обогащенных цинком (Bailey et al., 2001). Главным концентратом кадмия здесь выступает сфалерит, содержание в котором составляет от 20 до 1500 ppm Cd (Kullerud, 1953; Karup-Møller, 1978). Для щелочных пород других массивов (Ивигтут, Гренландия; Хибины, Россия; Лангезундфиорд, Норвегия) приводятся содержания Cd в сфалерите от 500 до 2000 ppm (Минералы Хибинских...1937; Kullerud, 1953; Иванов, 1966). С массива Дарай-Пиёз А.Р. Файзиев и В.Д. Дусматов (1973) описали сфалерит с содержаниями Cd 0.3–0.4 мас.%. Но ни гринокит, ни отавит, равно как и другие минералы кадмия, на Дарай-Пиёзе до настоящего времени не отмечались. Не исключено, что обнаружение этих минералов в Дарай-Пиёзском массиве является первым случаем находок собственно кадмиевых минералов в щелочных породах.

Предварительный просмотр полированных препаратов осуществлялся на сканирующем электронном микроскопе CamScan-4D, а количественный анализ – на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JСХА-733 фирмы JEOL. В обоих случаях изучение проводилось с использованием энергодисперсионных Si(Li)-детекторов при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 1 нА с помощью системы анализа INCA Oxford. В качестве стандартов использовались диоксид USNM 117733 (CaK α), ZnS (ZnK α), CdS (SK α , CdL α), PbTiO $_3$ (PbL α), Fe $_2$ O $_3$ (FeK α). Анализ сфалерита выполнялся также и на волно-дисперсионных спектрометрах на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JСХА-733 при следующих условиях: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 50 нА, счетное время для Zn, Fe, S на пике – 20 с, на фоне – 10 сек, для остальных элементов – 60 и 20 с соответственно. В качестве стандартов использовались ZnS (ZnL α , SK α), CdSe (SeK α , CdL α), FeS $_2$ (FeK α), Mn(MnK α),

InSb (InL α , SbL α), Cu (CuL α) GaAs (GaL α , AsL α), Ge(GeL α). Рентгенодифракционные исследования проводились фотометодом на приборе УРС-50, FeK α , Mn-фильтр, камера РКУ-86, параметры ячейки получены на монокристалльном дифрактомере Карра APEX DUO фирмы Bruker, MoK α -анод.

Изучение оптических свойств и фотографирование проводилось на микроскопе Zeiss AxioImager A1M. Спектр отражения гринокита был получен на микроскопе-спектрофотометре UMSP-50 фирмы OPTON с использованием стандарта WTiC.

Таблица 1. Химический состав гринокита (мас.%) с Дарай-Пиёза

Компоненты	1	2	3	4	5
Zn	3.65	3.81	3.58	3.62	3.33
Cd	73.5	72.9	72.92	72.67	72.63
S	23.09	22.89	22.73	22.73	22.92
Сумма	100.24	99.6	99.22	99.03	99.82*
Формульные коэффициенты, расчет на $\Sigma(\text{Me}+\text{S}) = 2$ ат					
Zn	0.078	0.082	0.077	0.079	0.072
Cd	0.915	0.913	0.919	0.916	0.912
S	1.007	1.005	1.004	1.005	1.009

Примечание: * – в состав суммы входит Pb = 0,93% (0,006 ф.е.).

Краткие сведения о геологии и минералогии Дарай-Пиёза

Дарай-Пиёзский массив площадью ~16 км 2 , расположенный на территории Таджикистана в пределах Матчинского горного узла на стыке Зеравшанского, Туркестанского и Алайского хребтов, давно уже снискал известность среди минералогов как объект, несущий разнообразную и очень необычную минерализацию редких элементов, в первую очередь Li, B, Zr, REE (Дусматов, 1968; 1971; Belakovskiy, 1991 и др.). Геологическое изучение массива, начатое Таджикско-Памирской экспедицией 1932–1936 гг. (Москвин, 1937), затруднено из-за расчлененного высокогорного рельефа и перекрытия части коренных выходов ледниками и моренными отложениями. По этой причине большинство находок здесь происходит из обломочного моренного материала. Массив входит в состав матчайского интрузивного ранне-позднепермского комплекса (Ненахов, 1987), к которому относится еще ряд щелочных массивов, в основном находящихся на территории Кыргызстана (Ходжа-Ачканский, Матчинский, Кульпский и др.). Внешняя часть Дарай-Пиёзского массива сложена биотитовыми, иногда турмалиновыми гранитами, средняя – биотитовыми гранитами, переходящими в граносиениты, а центральная – кварцевыми и эгириновыми сиенитами. В северо-восточной части отмечены выходы канкринитовых фойайитов. Для массивов матчайского комплекса характерны повышенные содержания Li, Ta, Nb, Zr, Be, Sn, Mo, Th и U (Дусматов, 1971; Ненахов и др., 1987), что в некоторых случаях

обуславливает необычную их минералогию (Паутов и др., 2013b), наиболее ярко проявленную на Дарай-Пиёзе. Здесь разнообразны жильные породы, несущие редкометалльную минерализацию: эгирин-микроклин-кварцевые пегматиты с лейкофенитом, стимуллитом-(Ce), таджикитом-(Ce), пироксолом, минералами ряда содианит–сугилит, титанитом, данбурином, нептунитом, минералами группы эвдиалита, тяншанитом; эгирин-микроклин-ридмерджнеритовые пегматиты; сиенитовые пегматиты с туркестанитом; микроклин-кальцит-пектолитовые жилы с туркестанитом (Дусматов, 1968, 1971; Belakovskiy, 1991; Grew et al., 1993; Паутов и др., 2013a, b и др.). Необычны существенно кварцевые породы («кварцолиты»), встреченные исключительно в составе моренного обломочного материала с разнообразной цезиевой минерализацией (Агаханов, 2010; Паутов и др., 2013a). В массиве широко распространены карбонатиты – существенно кальцитовые породы с эгирином, калиевым полевым шпатом, иногда с кварцем (Дусматов, 1971; Файзиев и др., 2008; Паутов и др., 2010), а также разнообразные фениты, представленные пироксен-полевошпат-воластонитовыми (иногда существенно агреллитовыми) породами с мизеритом, баратовитом, бафертситом, хейтманитом и др. (Дусматов, 1968, 1971; Семенов, Дусматов, 1989; Reguir et al., 1999; Паутов и др., 2013b).

Кадмиевая минерализация и вмещающие ее породы

Гринокит и отавит встречены в обломках эгирин-микроклин-кварцевых пегматитов в галените, который образует небольшие гнезда, заполняющие интерстиции между крупными кристаллами полевых шпатов, а также образует скопления среди гранулированного кварца (рис. 1). В галените из других ассоциаций кадмиевые минералы нами встречены не были. Для пород, содержащих галенит с кадмиевой минерализацией, характерна крупнозернистая структура, сильные вариации содержания цветных минералов. Облик породы определяется сочетанием гнезд гранулированного кварца (зерна 0.1–1.5 мм), крупных зерен (с элементами кристаллографической огранки) микроклина (от 1 до 5–6 см) и уплощенно-призматических кристаллов пироксена эгирин–геденбергитового ряда (от первых мм до 1.5 см в изученных образцах). Галенит образует бесформенные гнезда размерами до нескольких сантиметров, сложенные агрегатом зерен размером от нескольких мм до 1–1.5 см. С галенитом в изученных образцах тесно сростаются блестящие черные призматические кристаллы калийсодержащего амфибола *рибекит–арфведсонитовой* серии. Здесь же находятся выделения *полилитионита*, *цезийкуплетскита*, единичные кристаллы *туркестанита* светло-зеленого цвета. Изредка встречаются пустотки, инкрустированные мелкими кристаллами кварца свободного роста и заполненные объем-

ными сетчатыми кварцевыми образованиями, возможно, возникшие в результате выщелачивания какого-то не сохранившегося минерала. В интерстициях зерен галенита спорадически встречаются прозрачные зеленовато-желтые зерна *англезита* размером до 1.5 мм.

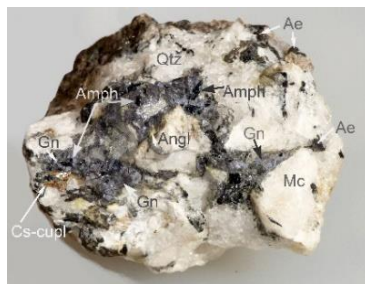


Рис. 1. Образец эгирин-кварц-полевошпатовой породы (4 x 4.5 см) с галенитом и гринокитом: Mc - кристаллы микроклина. Qtz - гранулированный кварц; Ae - эгирин; Amph - амфибол *рибекит–арфведсонитовой* серии; Gn - галенит. несущий зерна гринокита; Angl - англезит; Cs-cupl - цезий-куплетскит (пластинчатый коричневый).

Гринокит CdS образует очень редкие отдельные зерна 0.1–0.4 мм насыщенного желтого, зеленовато-желтого, желтого с оранжевым оттенком цвета с сильным алмазным блеском, очень похожие на серу (рис. 2). Гринокит сростается с галенитом с образованием индукционных поверхностей, что говорит об одновременной кристаллизации галенита и гринокита. В отраженном свете минерал темно-серый с зеленоватым оттенком и слабыми желтовато-зелеными рефлексами; в скрещенных николях наблюдаются интенсивные оранжево-желтые рефлексы (рис. 3). Спектр отражения гринокита приведен на рис. 4, в нем имеется характерный максимум в области 490–500 нм.



Рис. 2. Кристалл гринокита в сростании с галенитом (размер кристалла 0.4 мм).

Химический состав гринокита получен для этого же зерна. Оно практически однородно в отраженных электронах, со стабильным содержанием цинка 3.3–3.8 мас.% Zn (табл. 1, рис. 5). Рентгеновская порошкограмма изученного гринокита

(табл. 2) близка к синтетическому CdS (гекс. с.); пространственная группа $R\bar{3}m$, параметры ячейки, полученные для монокристалла, $a = 4.171(2)$,

$c = 6.772(1) \text{ \AA}$, $V = 102.1(1) \text{ \AA}^3$, близки к таковым синтетического гринокита (Antony et al., 1990).

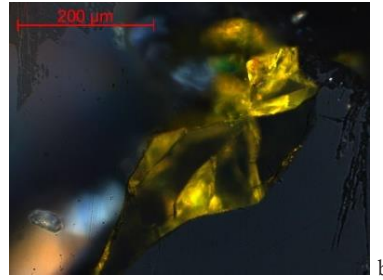
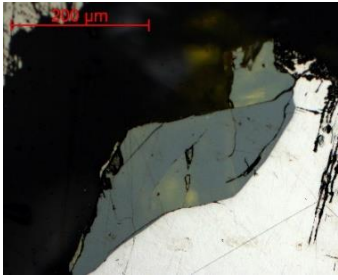


Рис. 3. Зерно гринокита с галенитом в отраженном свете: а – при одном николе, б – в скрещенных николях.

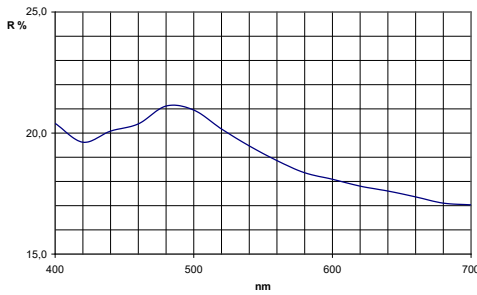


Рис. 4. Спектр отражения гринокита.

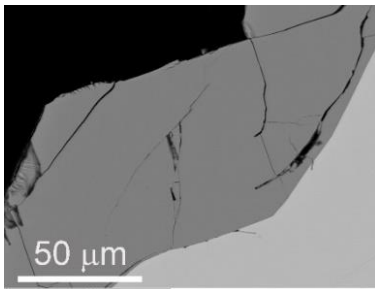


Рис. 5. Зерно гринокита (более темное) в сростании с галенитом (более светлый). Изображение в режиме BSE.

Отавит $CdCO_3$ встречен в образце гранулированного кварца с галенитом. Этот карбонат развивается вдоль контакта кварца с галенитовым прожилком длиной 3 см и толщиной 1 – 3 мм в виде желтоватой рыхлой корки ~ 0.5 x 0.5 мм, сложенной ромбоэдрическими кристалликами (размером от первых микро до 10-15 микронов), и их сростками (рис. 6). В изображении обратных электронов наблюдается неоднородность, связанная с вариациями химического состава (табл. 3). По результатам электронно-зондового анализа, корки содержат (мол. %): 77 – 87 $CdCO_3$, 4 – 19 $CaCO_3$, 4 – 9 $PbCO_3$, 1 – 5 $ZnCO_3$. Диагностика минерала подтверждена рентгеновским порошковым методом. Часть линий порошкограммы соответствует церусситу (табл. 4),

Таблица 2. Межплоскостные расстояния гринокита

Дарай-Пиёз		PDF 41-1048 (синтетический)		
l/l_0	$d/n, \text{ \AA}$	hkl	l/l_0	$d/n, \text{ \AA}$
100	3.56	100	62	3.586
80	3.33	002	91	3.360
100	3.135	101	100	3.164
30	2.426	102	29	2.452
60	2.050	110	48	2.071
40	1.883	103	50	1.8998
<10ш	1.782	200	8	1.7931
30	1.744	112	31	1.7627
15	1.719	201	15	1.7325
		004	5	1.6799
		202	3	1.5819
		104	3	1.5213
<10ш	1.3927	203	15	1.3998
		210	5	1.3554
<10ш	1.3159	211	8	1.3287
		114	4	1.3045
<10ш	1.2494	105	9	1.2585
Приводится еще 17 линий				

Примечание. Условия съемки: фотометод, камера РКУ-86, Fe-анод, Мп-фильтр.

который развивается по галениту и отавиту и содержит до 2.7 мас.% CdO.

Таблица 3. Химический состав отавита (мас.%) с Дарай-Пиёза

	1	2	3	4	5	6*	7
CdO	57.93	59.94	57.56	60.83	62.98	57.55	58.26
CaO	3.92	1.79	4.93	2.00	1.41	6.48	3.86
PbO	8.01	9.58	8.45	10.80	9.81	6.09	9.55
ZnO	2.36	2.36	2.27	0.51	0.60	1.47	1.17
CO ₂ **	25.83	24.83	26.65	24.70	24.83	26.66	25.83
Сумма	98.05	98.50	99.86	98.84	99.63	99.00	98.67
Расчет формулы $\Sigma(\text{Me}^{2+}) = 1.00 \text{ ат.}$							
Cd	0.77	0.82	0.74	0.84	0.87	0.74	0.78
Ca	0.12	0.06	0.15	0.06	0.04	0.19	0.12

Pb	0.06	0.08	0.06	0.09	0.08	0.04	0.07
Zn	0.05	0.05	0.05	0.01	0.01	0.01	0.02
C	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.98	1.00

Примечание. * – в состав суммы входит $SO_3 = 0.75\%$ (0.02 ат.)

** – CO_2 расчетные значения.

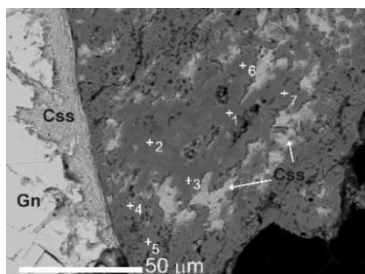


Рис. 6. Крупное выделение отавита на границе с галенитом (Gn), замещающееся Cd-содержащим церусситом (Ccs). Точки анализа соответствуют номерам в таблице 3. Изображение в режиме BSE.

Отавит – весьма редкий минерал, описанный первоначально в Цумебе, Намибия (Schneider, 1906). Его последующие находки сделаны в зоне окисления обогащенных Cd сульфидных или селенидных месторождений и рудопроявлений (Johan, 1962; Бурьянова и др., 1969; Young et al., 1987; Lattanzi et al., 1998). Данные по составу природного отавита малочисленны, поэтому нам представилось интересным не только привести здесь результаты анализа дараи-пиёзского минерала, но и сопоставить их с имеющимися в литературе данными, которые представлены на

рис. 7. Видно, что отавит из зоны окисления рудных месторождений – Цумеб (www.ruff.info), Мо Ба, Вьетнам (Johan, 1962), практически безкальциевый, но содержит до 13 мол.% ($PbCO_3 + ZnCO_3$); напротив, отавит из сульфидных жил в известняках (Young et al., 1987) содержит до 35% мол. $CaCO_3$. Отавит с Дараи-Пиёза занимает на диаграмме промежуточное положение.

Таблица 4. Порошковые рентгеновские данные смеси отавита с церусситом, Дараи-Пиёз

I/I_0	$d/h, \text{Å}$	компонент
80	4.41	церуссит
60	3.80	отавит
100	3.572	церуссит
90	3.486	церуссит
40	3.063	церуссит
60ш	2.970	отавит
30	2.571	церуссит
40	2.517	церуссит
80	2.476	отавит
20	2.210	церуссит
50	2.072	отавит+церуссит
20	2.034	отавит+церуссит
30	2.009	церуссит
30	1.971	церуссит
60	1.930	церуссит
40ш	1.854	отавит+церуссит
40ш	1.843	отавит
40ш	1.7690	отавит+церуссит

Примечание. Условия съемки: фотометод, камера РКУ-86, Ге-анод, Mn-фильтр.

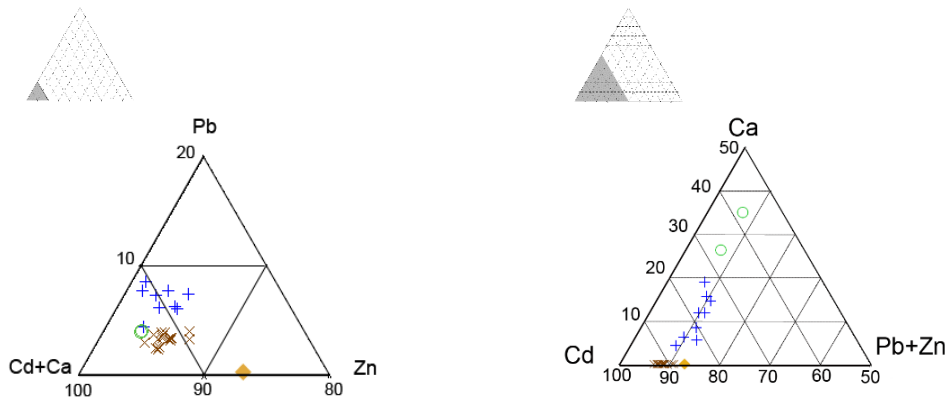


Рис. 7. Составы (мол.%) отавита на тройной диаграмме конечных членов: $CdCO_3(Cd)$, $CaCO_3(Ca)$, $PbCO_3(Pb)$, $ZnCO_3(Zn)$. + – Дараи-Пиёз (наши данные); x – Цумеб, Намибия (www.ruff.info, обр. R050677). o – Coldstones Quarry, N. Yorkshire, Англия (Young et al., 1987); ♦ – Мо Ба, Вьетнам (Johan, 1962).

Если гринокит и отавит для Дараи-Пиёза – это минералогическая редкость, то другой концентратор кадмия – сфалерит – является здесь более распространенным минералом. Скопления крупнокристаллического сфалерита темно-

зеленого, коричневого цвета встречаются в кварцолитовых глыбах вместе с галенитом. Отдельные прозрачные зерна желто-коричневого цвета с оранжевым оттенком находятся в кварц-полевошпатовых породах в тесном парагенезисе с

галенитом, лейкоксфенитом, барилитом, березанскитом. Нередко сфалерит встречается в виде обособленных зерен желто-зеленого цвета (до 8 мм) в эгирин-кварц-микроклиновой породе с хейтманитом, бафертиситом, перротитом, калькибоборсилитом-(Y), пирохлором, цектцеритом и флюоритом. Темно-бурый, почти черный высокожелезистый сфалерит в виде гнезд размером до 4 см найден в существенно кварцевых породах с астрофилитом, эгирином, микроклином и альбитом. В кварц-микроклиновой породе с полилитионитом, эгирином, непольными

псевдоморфозами по туркестаниту, галенитом, пирохлором встречены полупрозрачные до прозрачных зерна сфалерита желтовато-зеленого цвета размером до 1 см. Многие зерна здесь несут следы частичного растворения и замещены сетчатым агрегатом гемиморфита. Для сфалерита из некоторых ассоциаций, встреченных на Дарай-Пиёзе, нами были получены составы, приведенные в таблице 5. Примечательно, что во всех проанализированных образцах сфалерита присутствует кадмий в количестве от 0.12 до 3.65 мас.% Cd.

Таблица 5. Химический состав сфалерита (мас. %) с Дарай-Пиёза

№ п/п	1	2	3	5	6	7	8	11	13	14	16	15	17	18	19
№ образца, цвет	6112 светло-желтый корродированный					6111 светло-коричневый	6097 черный	6113 темно-коричневый	5371 темно-коричневый	6108 черный	6110 коричневый	846/1 бурый	846/6 зеленый с желтоват. оттенком	922/1 зеленый с желтоват. оттенком	
Zn	64,30	64,58	63,79	63,29	63,68	66,83	64,31	65,59	57,66	56,86	56,20	62,83	66,34	65,20	66,10
Fe	0,18	0,18	0,16	0,12	0,18	0,04	2,47	1,53	8,26	8,95	9,48	3,99	0,17	0,70	0,15
Mn	0,00	0,00	0,12	0,10	0,10	0,00	0,20	0,34	0,56	0,78	0,30	0,30	0,20	0,20	0,20
Cd	3,65	3,19	3,19	3,10	3,10	0,61	0,30	0,28	0,24	0,11	0,12	0,22	0,30	0,30	0,40
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Ga	0,00	0,00	0,01	0,07	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Ge	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00			
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01			
As	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
S	32,74	32,45	31,87	32,68	32,34	32,11	32,95	32,07	33,89	33,61	32,35	32,12	32,80	33,60	33,20
Se	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02			
Сумма	100,87	100,40	99,17	99,38	99,44	99,62	100,33	99,88	100,60	100,31	99,06	99,51	99,81	99,95	99,85
Расчет на Me+ (S, Se) = 2 apfu															
Zn	0,964	0,972	0,974	0,958	0,966	1,007	0,953	0,983	0,840	0,831	0,836	0,941	0,991	0,982	0,995
Fe	0,003	0,003	0,003	0,002	0,003	0,000	0,043	0,027	0,141	0,153	0,165	0,070	0,004	0,012	0,002
Mn	0,000	0,000	0,002	0,002	0,002	0,000	0,004	0,006	0,010	0,014	0,016	0,005	0,003	0,003	0,000
Cd	0,032	0,028	0,028	0,027	0,027	0,005	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003
S	1,001	0,996	0,992	1,009	1,001	0,987	0,996	0,980	1,007	1,001	0,982	0,981	1,000	1,032	1,027
Метод анализа	EDS	EDS	WDS	WDS	WDS	WDS	WDS	WDS	EDS	EDS	WDS	WDS	Метод не приведен		
Наши данные, аналитик Л.А. Паутов													Файзиев, Дусматов (1973)*, аналитик Е.В. Максимова		

Примечание. Краткая характеристика образцов с проанализированным сфалеритом:

5371 – существенно кварцевая порода с эгирином, астрофилитом, наливкинитом, сфалеритом; 6097, 6113 – фрагмент «кварцолитовой глыбы» с микроклином, кальцитом; 6110 – бафертисит-кварцевая порода; 6108 – кварц-эгирин-полевошпатовая порода с бафертиситом;

6111, 6112 – кварц-полевошпатовая порода с эгирином, полилитионитом, флюоритом, сульфидами (галенит, сфалерит) и ячеистым гемиморфитом; * – данные по ассоциации не приводятся.

0,00 – содержание компонента ниже предела обнаружения; пробел – данные по компоненту не приведены.

Методы исследования: EDS – микронзондовый с использованием энергодисперсионного спектрометра; WDS – микронзондовый с использованием энергодисперсионного спектрометра.

Обсуждение результатов

Анализ сфалерита с Дарай-Пиёза, полученные А.Р. Файзиевым и В.Д. Дусматовым (1973), а также выполненные нами (табл. 1) показывают, что минерал является одним из концентраторов кадмия на Дарай-Пиёзе. Другими

концентраторами его являются встреченные нами гринокит и вторичные отавит с Cd-содержащим церусситом. Несмотря на близость геохимических свойств цинка и кадмия, что обуславливает частичное связывание кадмия в сфалерит, здесь мы наблюдаем разделение Zn и Cd, отдельные

случаи которого обсуждались ранее (Спиридонов и др., 1997; Плетнев, 1998) и причины которого, на наш взгляд, следующие:

1. Часть цинка (возможно, даже большая), связывается на ранних стадиях с силикатами, основными концентраторами его являются представители группы миларита – дусматовит $K(\square), Na, K)_2(Mn, Y, Zr)_2(Zn, Li)_3Si_{12}O_{30}$, шибковит $K(Ca, Mn, Na)_2(K_{2-x}\square)_x)_2 Zn_3Si_{12}O_{30}$, дараипиозит $K(Na, K, \square)_2(Mn, Zr)_2(Li, Zn)_3Si_{12}O_{30}$, сугилит $KNa_2Fe^{3+}_2Li_3Si_{12}O_{30}$ (Семенов и др., 1975; Паутов и др., 1996; 1998; 2000). Тем самым снижается количество цинка, которое могло бы пойти на образование сфалерита, а следовательно, увлекло бы за собой и часть кадмия.

2. Концентрирование Cd на фоне общей массы халькофильных элементов произошло не только за счет появления более ранних Zn и Zn-содержащих силикатов, но также и за счет фиксации свинца в ряде минералов, преимущественно в оксидах (минералы группы пирохлора) и силикатах (представители групп гиралотекиита, эканита и др.) (Агаханов и др., 2014; Pautov et al., 2015; Hawthorne

et al., 2018). И лишь на заключительных стадиях остатки свинца фиксируются в виде галенита.

3. Возможно, одним из факторов появления гринокита стал дефицит серы (он проявился в виде образования лёллинита, который является обычным халькогенидом на Дарай-Пиёзе), спровоцировавший, по-видимому, первоочередную фиксацию кадмия как более халькофильного по сравнению с цинком элемента в форме гринокита.

Благодарности

Авторы благодарят за организацию и поддержку при проведении работ на массиве Дарай-Пиёз С.М. Миронова и Р.У. Собирову, а за помощь в сборах материала в полевые сезоны 1992–2017 гг. – А.Р. Файзиева, Т.К. Беркелиева, П.В. Хворова, М.А. Шодибекова, М.А. Миракова, С. Мамад-шарифа и К. Холова; за полезные советы при подготовке и обсуждении статьи – И.В. Пекова, П.Ю. Плечова, Э. Сокол и Э.М. Спиридонова.

Список литературы:

Агаханов А.А. (2010) Минералогия цезия в щелочном массиве Дарай-Пиёз (Таджикистан). Дисс. на соиск. уч. степ. канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ. 167 с.

Агаханов А.А., Паутов Л.А., Карпенко В.Ю. (2014) Минералогия свинца в щелочных породах массива Дарай-Пиёз // Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма. Школа «Щелочной магматизм Земли». Тр. 31 Междунар. конф. памяти акад. Ф.П. Митрофанова (Москва, 7–8 октября 2014 г.) / Отв. ред. А.Н. Когарко. Москва: ГЕОХИ РАН. С. 11–12.

Бадалов С.Т. (1991) Геохимические особенности рудообразующих систем. Ташкент: Фан. 144 с.

Бородин В.А., Лютин В.И., Илюхин В.В., Белов Н.В. (1972) Изоморфный ряд кальцит – отавит // Докл. АН СССР. Т. 245. № 5. С. 1099–1101.

Бурьянова Е.З., Касатов Б.К., Трифонов Н.П. (1969) Новые данные об отавите // ЗВМО. Ч. 158. С. 308–317.

Геологический справочник по сидерофильным и халькофильным редким металлам // В.В. Иванов, О.Е. Юшко-Захарова, А.Ф. Борисенко, А.Н. Овчинников. М.: Недра, 1989. 462 с.

Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов // под ред. Власова К.А. Т. 1. Геохимия редких элементов. М.: Наука, 1964. 687 с.

Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов // под ред. Власова К.А. Т. 2. Минералогия редких элементов. М.: Наука 1964. 829 с.

Дусматов В.Д. (1968) К минералогии одного из массивов щелочных пород // Щелочные породы Киргизии и Казахстана. Фрунзе: Ылым. С. 134–135.

Дусматов В.Д. (1971) Минералогия щелочного массива Дарай-Пиёз (Южный Тянь-Шань). Автореферат дисс. на соиск. уч. степ. канд. геол.-мин. наук. М.: ИМГРЭ. 18 с.

Иванов В.В. (1966) Геохимия рассеянных элементов Ga, Ge, Cd, In, Tl в гидротермальных месторождениях. М.: Недра. 389 с.

Ильин А.В. (2002) Геохимия кадмия в древних фосфоритах // Геохимия. № 12. С. 1323 – 1330.

Ильин А.В. (2008) Древние (эдиакарские) фосфориты. Тр. Геол. ин-та. Вып. 587. М.: ГЕОС. 160 с.

Минералы Хибинских и Ловозерских Тундр. Под ред. акад. А.Е. Ферсмана, проф. Н.А. Смольянинова и Э.М. Вонштейн. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1937. 563 с.

Москвин А.В. (1937) География и геология Восточного Каратегина // Таджикско-Памирская экспедиция 1935 года. М.-Л. С. 682–739.

Ненахов В.М., Абакумова Л.Н., Кузнецов Л.В., Хрестенков П.А. (1987) Легенда интрузивного магматизма Памиро-Алая (объяснительная записка). Ош: Южно-Киргизская геол.-развед. экспед. 395 с. (на правах рукописи).

Паутов Л.А., Агаханов А.А., Карпенко В.Ю., Гафуров Ф.Г. (2010) Александровит $KLi_3Ca_7Sn_2[Si_6O_{18}]_2F_2$ – новый оловянный минерал // Новые данные о минералах. Вып. 45. С. 5–16.

Паутов Л.А., Агаханов А.А., Карпенко В.Ю., Соколова Е.В., Хоторн Ф.К. (2013a) Менделеевит-(Ce) $(Cs, \square)_6(\square, Cs)_6(\square, K)_6(REE, Ca, \square)_{30}(Si_{70}O_{175})(H_2O, OH, F, \square)_{35}$ – новый минерал из Дарай-Пиёзского массива, Таджикистан // Докл. РАН. Т. 452. С. 440–444.

Паутов Л.А., Агаханов А.А., Соколова Е.В., Инатенко К.И. (1996) Дусматовит – новый минерал группы миларита. Вестник Московского Университета. Серия 4, геология. № 2. С. 54–60.

Паутов Л.А., Агаханов А.А., Соколова Е.В. (1998) Шибковит $K(Ca, Mn, Na)_2(K_{2-x}\square)_x)_2Zn_3Si_{12}O_{30}$ – новый минерал группы миларита // ЗВМО. Вып. 4. С. 89–94.

Паутов Л.А., Хворов П.В., Муфтахов В.А., Агаханов А.А. (2000) Согдианит и сугилит из пород Дара-и-Пиозского массива (Таджикистан) // ЗВМО. № 3. С. 66–79.

Паутов Л.А., Карпенко В.Ю., Агаханов А.А. (2013b) Минералы ряда баратовит – катаямалит из пород Ходжа-Ачканского щелочного массива (Киргизия) // Новые данные

о минералах. Вып. 48. С. 13–33.

Плетнёв П.А. (1998) Гипогенный гринокит месторождения Золотая Гора // Минералогия Урала. Материалы III-го регионального совещания (12–14 мая 1998 года). Том II. Мисс: ИМин УрО РАН. С. 62–63.

Семёнов Е.И. (1969) Минералогия щелочного массива Илhmaуcак. М: Наука. 164 с.

Семёнов Е.И., Дусматов В.Д. (1989) Агреллит – первая находка в СССР // Минералогия Таджикистана. Вып. 8. С. 3–6.

Семёнов Е.И., Дусматов В.Д., Хомяков А.П., Воронков А.А., Казакова М.Е. (1975) Дарапиозит – новый минерал группы миларита // ЗВМО. Вып. 5. С. 583–585.

Стирибинов Э.М., Плетнёв П.А., Перельгина Е.В., Рапопорт М.С. (1997) Геология и минералогия месторождения медистого золота Золотая Гора (Карабашское), Средний Урал (о проблеме «золото-родингитовой» формации). М.: изд-во геолог. ф-та МГУ. 192 с.

Файзиев А.Р., Дусматов В.Д. (1973) Химический состав халькопирита, сфалерита, пирита и лелингита некоторых рудопоявлений Центрального Таджикистана. В сборнике: Вопросы геологии Таджикистана. Вып. 3. С. 113–122.

Файзиев А.Р., Гафуров Ф.Г., Шарипов Б.Н. (2010) Карбонатиты Дараи-Пиозского массива щелочных пород (Центральный Таджикистан) и особенности их состава // Геохимия. № 11. С. 1154–1168.

Юшкун Н.П. (1980) Опыт среднемасштабной топоминералогии. Пайхойско-Южновоземельская минералогическая провинция. Л.: «Наука». 376 с.

Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. (1990) Handbook of Mineralogy. Vol. I. Elements, Sulfides, Sulfosalts. Tucson: Mineral Data Publishing. 588 p.

Bailey J.C., Gwozdz R., Rose-Hansen J., Sørensen H. (2001) Geochemical overview of the Ilmaussaq alkaline complex, South Greenland // Geology of Greenland Survey Bulletin. Vol. 190. P. 35–53.

Belakovskiy D.I. (1991) Die se mineralien von Dara-i-Pioz im Hochgebirge Tadshikistans // Lapis. 16. №12. S. 42–48.

Butler J.R., Thompson A.J. (1967) Cadmium and zinc in some alkali acidic rocks // Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol.31 (20). P. 97–105.

Černý P., Harris, D.C. (1978) The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XI. Native elements, alloys, sulfides and sulfosalts // Canad. Mineral. Vol. 16. P. 625–640.

Černý P., Meintzer E.R., Anderson A.J. (1985) Extreme fractionation in rare element granitic pegmatites: selected examples of data and mechanisms // Canad. Mineral. Vol. 23. P. 381 – 421.

Černý P., Masau M., Erat T.S., Chapman R., Chakowsky L.E. Stannite and kesterite from the Peerless pegmatite, Black Hills, South Dakota, USA // Journ. Czech Geol. Soc. 2001. Vol. 46 (1–2). P. 27–33.

Chaplygin, I.V., Mozgova, N.N., Magazina, L.O., Kuznetsova, O.Yu., Safonov, Yu.G., Bryzgalov, I.A., Makovckij, E., Balič-Žunič, T. (2005) Kudriavite, (Cd,Pb)Bi₂S₄, a new mineral species from Kudriavy volcano, Iturup Island, Kuriles // Canad. Mineral. Vol. 43. P. 695–701.

Grew E.S., Yates M.G., Belakovskiy, D.I., Rouse R.C., Su S.-C., Marquez, N. (1994) Hyalotekite from reedmergnerite-bearing peralkaline pegmatite, Dara-I-Pioz, Tajikistan and from Mn skarn, Långban, Varmland, Sweden: a new look at an old mineral // Mineral. Magaz. 58. P. 285–297.

Hawthorne F.C., Sokolova E.V., Agakhanov A.A., Pautov L.A., Karpenko V.Yu., Grew E.S. (2018) Chemographic exploration of the hyalotekite structure-type // Mineral. Magaz., 82. P. 1–18.

Johan Z. (1962) Mineralogia cadmia na lozisku Mo Ba, VDR // Časopis pro mineralogii a geolog. № 2. s. 132–138 (на чешск. яз.).

Karup-Møller, S. (1978) The ore minerals of the Ilmaussaq intrusion: their mode of occurrence and their conditions of formation // Grønlands Geologiske Undersøgelse. Bulletin 127. 51 p.

Kissin S.A., Owens D.R., Roberts W.L. Černýite, a copper cadmium tin sulfide with the stannite structure // Canad. Mineral. 1978. Vol. 16. P. 139–146.

Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Starova G.L., Filatov S.K., Britvin S.N., Roberts A.C., Steele I.M. (2002) Burnsita, KCdCu₇O₂(SeO₃)₂Cl₉, a new mineral species from the Tolbachik Volcano, Kamchatka Peninsula, Russia // Canad. Mineral. Vol. 40. P. 1171–1175.

Kullerud G. (1953) The FeS – ZnS system. A geological thermometer // Norsk Geologisk Tidsskrift. Bind 32. P. 61–147.

Okrugin V.M., Andreeva E.D., Chubarov V.M., Yablokova D.A., Shishkanova K.O., Černev I.I., Chubarov M.V. (2015) Sulfides of the Modern Kamchatka Hydrothermal Systems // Proceedings World Geothermal Congress 2015. Melbourne. P. 1–9.

Pautov L.A., Agakhanov A.A., Sokolova E.V., Hawthorne F.C., Karpenko V.Yu., Sijdra O.I., Gararin V.K., Abdu Y.A. (2015) Khvorovite, ideally Pb²⁺Ca₂[Si₈B₂(SiB)O₂₈]F, a new hyalotekite-group mineral from the Dara-i-Pioz alkaline massif, Tajikistan; late-stage enrichment in Pb²⁺ in highly fractionated environments // Mineral. Magazine. Vol. 79. P. 949–963.

Requir E.P., Chakhmouradian A.R., Evdokimov M.D. (1999) The mineralogy of a unique barotovite and miserite-bearing quartz-albite-aeigrine rock from the Dara-i-Pioz complex, Northern Tajikistan // Canad. Mineral. Vol. 37. P. 1369–1384.

Rudnick R.L., Gao S. (2003) Composition of the continental crust. In R.L. Rudnick, Ed., The Crust, 3, p. 1–64. Treatise on Geochemistry, Amsterdam: Elsevier.

Schneider O. (1906) Vorläufige Notiz über einige sekundäre Mineralien von Otavi (Deutsch Süd-West-Afrika), darunter ein neues Cadmium – Mineral // Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie in Verbindung mit dem Neuen Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie. 388–389 (на нем. яз.)

Schwartz M.O. (2000) Cadmium in zinc deposits: economic geology of a polluting element // International Geology Review. Vol. 42. P. 445–469.

Thomton I. (1986) Geochemistry of cadmium. In: Mislin H., Ravera O. (eds) Cadmium in the Environment. Experientia Supplementum. Vol 50. Birkhäuser Basel. P. 7–12.

Tombros S., Seymour K.S., Spry P.G., Williams-Jones A. Greenockite and zincian greenockite in epithermal polymetallic Ag-Au-Te mineralization, Tinos Island, Hellas: Description and conditions of formation // N. Jb. Miner. Abh. 2005. Vol. 182.1. P. 1–9.

Young G., Ryback G., Braithwaite R.S.W., Francis J.G. (1997) Prosopite, doyleite and otavite from Coldstones Quarry, Pateley Bridge, North Yorkshire // Mineral. Magaz. Vol. 61. P. 895–897.

Zelenski M., Garavelli A., Pinto D., Vurro F., Moëlo Y., Bindi L., Makovicky E., Bonaccorsi E. (2009) Tazieffite, Pb₂₀Cd₂(As,Bi)₂₂S₃₀Cl₁₀, a new chloro-sulfosalt from Mutnovsky volcano, Kamchatka Peninsula, Russian Federation // Amer. Mineral. Vol. 94. P. 1312–1324.

www.ruff.info/otavite