

УДК 549.75 : 549.76 (470.54 + 470.55)

Д.А. Ханин¹, И.В. Пеков², А.В. Пакунова³, И.А. Екименкова⁴, В.О. Япаскурт⁵**ПРИМЕСНЫЙ Cr⁶⁺ В ГИПЕРГЕННЫХ ОКСОСОЛЯХ ХРОМАТНЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ УРАЛА⁶**

На материале более 600 анализов для 25 минералов изучено распределение примесного Cr⁶⁺ в ванадатах, фосфатах и арсенатах из зоны окисления шести рудных месторождений Урала. Это свинцовые минералы групп бракебушита, апатита, аделита, цумкорита и надгруппы алунита, а также карминит, корнваллит и байлдонит. Наибольшим сродством к Cr⁶⁺ обладают ванадаты и арсенаты с бракебушитоподобной структурой. Максимальное содержание примесного Cr⁶⁺ наблюдается у минералов, в которых присутствуют в качестве видообразующих трехвалентные катионы: Fe³⁺ (феррибушмакинит, арсенбракебушит, гартреллит) или Al³⁺ (плюмбогуммит, бушмакинит). Преобладающая схема изоморфизма, в соответствии с которой хром входит в эти минералы, — гетеровалентная: Cr⁶⁺ + M²⁺ → T⁵⁺ + M³⁺ (где T = V, As, P; M³⁺ = Fe, Al; M²⁺ = Cu, Zn), тогда как изовалентные схемы Cr⁶⁺ → S⁶⁺ или Cr⁶⁺ → Mo⁶⁺ в оксосолях, развитых в уральских объектах, практически не реализуются.

Ключевые слова: хром, группа бракебушита, группа апатита, надгруппа алунита, гетеровалентный изоморфизм у Cr⁶⁺, природные хроматы свинца, зона окисления, Березовское месторождение, Урал.

The distribution of admixed Cr⁶⁺ in 25 vanadate, phosphate and arsenate minerals from the oxidation zone of six ore deposits of the Urals has been studied based on the data of more than 600 electron microprobe analyses. There are lead minerals belonging to the brackebuschite, apatite, adelite, and tsumcorite groups and to the alunite supergroup alunite, as well as carminite, cornwallite and baidonite. Vanadates and arsenates with brackebuschite-type structures show the greatest affinity to Cr⁶⁺. The maximum content of admixed Cr⁶⁺ is observed in minerals that include as the dominant trivalent cations Fe³⁺ (ferribushmakinite, arsenbrackebuschite, gartrellite) or Al³⁺ (plumbogummite, bushmakinite). The prevailing scheme of isomorphous substitutions involving chromium in these minerals is heterovalent: Cr⁶⁺ + M²⁺ → T⁵⁺ + M³⁺ (where T = V, As, P; M³⁺ = Fe, Al; M²⁺ = Cu, Zn), whereas a role of isovalent substitutions Cr⁶⁺ → S⁶⁺ or Cr⁶⁺ → Mo⁶⁺ in the oxysalt minerals formed in the Ural deposits is insignificant.

Key words: chromium, brackebuschite group, apatite group, alunite supergroup, heterovalent isomorphism involving Cr⁶⁺, natural lead chromate, oxidation zone, Berezovskoe deposit, Urals.

Введение. Минералы класса хроматов многочисленны и достаточно редки. В России их проявлений известно менее десяти, все они расположены на Урале и связаны с зоной окисления сульфидных руд. Особенно ярко выделяется здесь Березовское золоторудное месторождение, где установлены 6 из 20 известных в природе минералов, содержащих анионную группу (Cr⁶⁺O₄)²⁻: крокоит PbCrO₄, вокеленит Pb₂Cu(CrO₄)(PO₄)(OH), фёникохроит Pb₂O(CrO₄), эмбрейит Pb₅(CrO₄)₂(PO₄)₂(H₂O) [Williams, 1974], касседан-

неит Pb₅(CrO₄)₂(VO₄)₂(H₂O) [Cesbron et al., 1988] и форнасит Pb₂Cu(CrO₄)(AsO₄)(OH) [Клейменов и др., 1997], причем первые 5 минералов описаны отсюда как новые минеральные виды. Зона гипергенеза Березовского месторождения — классический минералогический объект мирового уровня, получивший известность в первую очередь именно благодаря хроматам. С вышедшей в 1766 г. статьи о «красной свинцовой руде» — березовском крокоите [Lehmann, 1767] — началась история открытия новых минералов в России, а в 1797 г.

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, аспирант; e-mail: mamontenok49@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, гл. науч. с., докт. геол.-минерал. н.; e-mail: igorekov@mail.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, студент; e-mail: pakunova_anastas@mail.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, мл. науч. с.; e-mail: iekem@list.ru

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии, вед. науч. с.; e-mail: yvo72@geol.msu.ru

⁶ Работа выполнена за счет гранта РФФИ (проект № 14-05-00276-а).

при изучении этого материала Л.Н. Воклен обнаружил ранее неизвестный химический элемент, названный им хромом.

Несмотря на более чем двухвековую историю исследования, березовские хроматы в минералогическом отношении необходимо доизучать. Что же касается минералов этого класса из других проявлений Урала, то о них аналитических данных до наших недавних работ опубликовано крайне мало. Нами предпринято систематическое изучение хроматной и сопутствующей минерализации Березовского и Первомайско-Зверевского месторождений, Благодатных рудников, Мостовского прииска, гор Бертыевая и Точильнам на Среднем Урале, Суховязского и Требиатского месторождений на Южном Урале. В ходе этой работы, в частности, установлены ранее неизвестные протяженные ряды твердых растворов в многокомпонентной системе, где конечными членами выступают вокеленит, форнасит, эмбрейит, бушмакинит $Pb_2Al(VO_4)(PO_4)(OH)$, феррибушмакинит $Pb_2Fe^{3+}(VO_4)(PO_4)(OH)$ и недоизученная фаза $Pb_2Cu(VO_4)(PO_4)(H_2O)$ [Ханин и др., 2015; Ханин, Пеков, 2016]. Закономерные вариации химического состава этих минералов однозначно указывают на изоморфные замещения с участием хрома в тетраэдрических анионных группах TO_4 , где $T = Cr^{6+}, V^{5+}, As^{5+}$ и P^{5+} .

Кроме того, мы обратили внимание на то, что в составе ряда оксосолей — арсенатов, ванадатов, фосфатов, находящихся в парагенезисах с хроматами, не так редко обнаруживается примесный хром в количестве, уверенно превышающем предел его обнаружения электронно-зондовым методом, при этом выделения минералов фазово-однородны, а возможность загрязнения анализируемых образцов исключена. Таким образом, мы определенно имеем здесь дело с изоморфной примесью хрома, а учитывая высокоокислительные условия образования этих ассоциаций, на что однозначно указывает присутствие элементов переменной валентности только в их предельно окисленных формах (Cr^{6+} в хроматах, S^{6+} , V^{5+} , As^{5+} , Sb^{5+} , Mn^{4+} , Fe^{3+}), не вызывает сомнения, что этот примесный хром шестивалентен.

Данных о минералах, где хроматный анион не является видообразующим, а находится в качестве изоморфной примеси, в литературе удалось обнаружить очень мало, а обобщающие работы на эту тему отсутствуют. Таким образом, в задачи работы входило дать информацию о содержании примесного Cr^{6+} в разных минералах зоны гипергенеза месторождений Урала и попытаться охарактеризовать закономерности распределения в них этого компонента.

Материалы и методы исследования. Нами изучен химический состав более чем 200 образцов оксосолей, ассоциирующих с хроматами в перечисленных выше уральских месторождениях.

Большинство образцов происходит из коллекций авторов; привлекались также образцы из Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН (Москва), из коллекций кафедры минералогии, петрографии и геохимии УГГУ (Екатеринбург) и Минералогического музея СПбГУ (Санкт-Петербург), а также из коллекций С.В. Колицыченко и Н.Б. Беленкова. Кроме того, собраны, критически оценены и обобщены ранее опубликованные химические и электронно-зондовые анализы оксосолей из этих объектов. Минералы, составы которых взяты только из литературных данных (курсив): арсенаты (*тиролит*, *аннабергит* [Клейменов, 1998], миметизит, сегнитит, бедантит, карминит, гартреллит, цумкорит, арсенцумбит, байлдонит, дуфтит, корнваллит, оливениит, скородит, арсенбракебушит), ванадаты (ванадинит, моттрамит, бушмакинит, феррибушмакинит и фаза $Pb_2Cu(VO_4)(PO_4)(H_2O)$), фосфаты (пироморфит, плюмбогуммит), сульфаты (англезит, ярозит, гипс), молибдаты (*вульфенит* [Клейменов, 1998]). В список не включены карбонаты, в которых присутствие значимого содержания примесного Cr^{6+} исходно представлялось нам весьма маловероятным; изучение их состава подтвердило это предположение: ни в одном из карбонатов не обнаружен хром в количестве, определяемом электронно-зондовым методом.

Образцы изучены в полированных срезах методами сканирующей электронной микроскопии (в том числе уделялось специальное внимание контролю фазовой однородности минералов) и электронно-зондового анализа. Большинство анализов минералов выполнено на микроанализаторе «Camebax SX 50» (кафедра минералогии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова) при ускоряющем напряжении 15 кВ и силе тока зонда 30 нА. Использовались следующие эталоны: As, Ca — тилазит; Al, Fe, Cr — шпинель; Cu — Cu_2O ; S — $BaSO_4$; Sb — надорит; Pb, V — ванадинит; Zn — ZnO ; P — $KTiPO_5$.

Анализ некоторых арсенатов свинца также выполнены в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ при помощи сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV», оснащенного волновым дифракционным спектрометром (ВДС) «Inca Wave 500» и энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) «INCA Energy 350» с Li-Si полупроводниковым детектором и сверхтонким окном ATW-2. Анализ вели в комбинированном (ЭДС+ВДС) режиме: Pb, As и S определяли на волновом спектрометре, а остальные элементы анализировали синхронно энергодисперсионным методом с использованием единой поправки по методу ХРР-коррекции. Изображения в отраженных электронах и количественные анализы получены при ускоряющем

напряжении 20 кВ и силе тока зонда 20 нА; эталоны: As, Fe — FeAsS; Cu — CuFeS₂; Pb — PbS; Zn, S — ZnS; Cr — Cr; Ni — Ni; Sb — CuSbS₂; P — GaP. Содержание H₂O прямым методом не определялось.

Приводимые результаты базируются на материале более чем 600 анализов 25 минералов. В качестве величины, начиная с которой мы считаем содержание примеси хрома в минерале значимым, хотя и с некоторой долей условности, принято содержание 0,5 масс.% CrO₃. Выбор такого значения связан, с одной стороны, с тем, что оно уверенно превышает порог обнаружения хрома при электронно-зондовом анализе, а с другой — начиная уже с этого порядка величины можно (в простых случаях, конечно) оценивать корреляционные зависимости между содержанием Cr и других компонентов с точностью, превышающей аналитическую погрешность.

Минералов, для которых удалось найти ранее опубликованные анализы, отвечающие этому критерию, оказалось 6, и все они из Березовского месторождения: корнваллит [Клейменов и др., 2000], дуфтит [Бушмакин и др., 1997], байлдонит [Бушмакин, Вилисов, 1996], арсенбракебушит [Клейменов и др., 1998], моттрамит и бушмакинит [Пеков и др., 2002]. Всего таких минералов нами зафиксировано 15, они происходят из 5 уральских проявлений. Число анализов, где содержание примесного CrO₃ ≥ 0,5 масс.% (а с учетом округления до десятой доли процента — ≤ 0,45 масс.%), составило 155, из которых 141 — это наши данные, а 14 — литературные (табл. 1). Представительные анализы, включая с максимальным установленным для изученных минералов содержанием хрома, приведены в табл. 2. Во всех остальных вышеперечисленных минералах концентрация CrO₃ ≤ 0,5 масс.%.

Формулы минералов группы апатита рассчитаны на сумму атомов в тетраэдрической позиции ($\Sigma T = \text{As} + \text{P} + \text{V} + \text{S} + \text{Cr}$), равную 3, для остальных минералов — на $\Sigma T = 2$; прочерк — содержание компонента ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом; в сумму анализа входят также (масс.%): La₂O₃ 1,88 [= 0,07 атома на формулу (а.ф.) La], Ce₂O₃ 2,47 (= 0,09 а.ф. Ce), Nd₂O₃ 2,12 (= 0,07 а.ф. Nd), Sm₂O₃ 0,94 (= 0,03 а.ф. Sm). Местонахождения минералов см. табл. 1. Образцы 24147, ST2571 из коллекции Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН; Ksh-8, -11, -20, -28 — из коллекции Н.Б. Беленкова, остальные образцы из коллекций авторов.

Распределение примесного Cr⁶⁺ между гипергенными оксосолями. Наибольшее разнообразие Cr⁶⁺-содержащих оксосолей, как и собственно хроматов, обнаружено в зоне гипергенеза Березовского месторождения, здесь же найдены самые богатые примесным анионом (CrO₄)²⁻ разновидно-

сти большинства этих минералов, за исключением бушмакинита, наиболее высокохромовые образцы которого происходят из Требиатского месторождения, а также плюмбогуммита, хромовая разновидность которого найдена на горе Бертьева.

Из оксосолей, ассоциирующих с хроматами, существенное количество Cr содержат только ванадаты, арсенаты и фосфаты. Анализ закономерностей распределения этого компонента показывает, что концентрация примесного аниона (CrO₄)²⁻ связана как с химической природой замещаемого им главного аниона TO₄, так и со структурным типом минерала.

Так, единственные минералы без видообразующего Cr, для которых в уральских месторождениях установлены непрерывные изоморфные ряды с хроматами, — фосфато-ванадаты с бракебушито-подобными структурами. Речь идет о выявленной нами на образцах из Березовского, Требиатского и Первомайско-Зверевского месторождений сложной системе протяженных твердых растворов между вокеленитом, бушмакинитом, феррибушмакинитом и фазой Pb₂Cu(VO₄)(PO₄)(H₂O). При этом на (CrO₄)²⁻ замещается главным образом анион (VO₄)³⁻ (коэффициент корреляции для пары Cr:V составляет —0,98 по 125 электронно-зондовым анализам), тогда как (PO₄)³⁻ — в намного меньшей степени, что мы связываем с разницей в характере образуемых разными элементами химических связей T—O: хром и ванадий — металлы, в отличие от типичного неметалла фосфора [Ханин, Пеков, 2016]. Рекордное содержание Cr⁶⁺ для уральских минералов, не относящихся к собственно хроматам, зафиксировано в переходном по составу к вокелениту феррибушмакините — 6,9 масс.% CrO₃. Бушмакинит содержит до 3,0 масс.% CrO₃. Скорее всего, именно химическое родство хрома и ванадия обусловило присутствие существенной примеси Cr⁶⁺ и в других ванадатах, ассоциирующих с хроматами, в том числе до 2,8 масс.% CrO₃ в моттрамите (тогда как в его арсенатном аналоге дуфтите оно не поднимается выше 1,7 масс.%). Отметим, что все без исключения ванадаты, известные на сегодня в уральских хроматных проявлениях, имеют здесь разновидности, обогащенные Cr⁶⁺ (табл. 1).

Принадлежность к структурному архетипу бракебушита, в котором среди прочих кристаллизуются собственно хроматные минералы вокеленит и форнасит, вероятнее всего, обусловила и тот факт, что самое высокое содержание примесного Cr⁶⁺ в уральских арсенатах характерно для арсенбракебушита: до 4,8 масс.% CrO₃. В другом арсенате этой группы арсенцумебите установлено до 1,6 масс.% CrO₃.

Еще один структурный тип, обладающий выраженным сродством к примесному аниону (CrO₄)²⁻, — тип алунита. Среди минералов надгруппы алунита ванадаты не известны, и Cr⁶⁺

Таблица 1

Содержание примесного CrO₃ в гипергенных оксосолях из хроматных проявлений Урала

Минерал	Формула	Структурный тип	CrO ₃ , масс. %*	N	Местонахождение
Пироморфит	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	апатит	1,5	28	Б
			1,2	4	Бе
			0,6	3	С
			0,9	3	Т
Ванадинит	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl		0,6	5	Т
Миметизит	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl		0,6	2	Б
Плюмбогуммит	PbAl ₃ (PO ₄)(PO ₃ OH)(OH) ₆	алунит	3,1	7	Т
Сегнитит	PbFe ³⁺ ₃ (AsO ₄)(AsO ₃ OH)(OH) ₆		1,7	13	Б
Моттрамит**	PbCu(VO ₄)(OH)	аделит	2,8	14	Б
Дуфтит**	PbCu(AsO ₄)(OH)		1,7	5	Б
Бушмакинит**	Pb ₂ Al(PO ₄)(VO ₄)(OH)	бракебушит	2,9	12	Б
Феррибушмакинит	Pb ₂ Fe ³⁺ (PO ₄)(VO ₄)(OH)		3,0	22	Т
Арсенбракебушит**	Pb ₂ (Fe ³⁺ , Zn)(AsO ₄) ₂ (OH, H ₂ O)		6,9	17	Б
Арсенцумбит	Pb ₂ Cu(AsO ₄)(SO ₄)(OH)		4,8	5	Б
Карминит	PbFe ³⁺ ₂ (AsO ₄) ₂ (OH) ₂	карминит	1,6	2	Б
Корнваллит**	Cu ₅ (AsO ₄) ₂ (OH) ₄	корнваллит	1,0	7	Б
Гартреллит	PbCuFe ³⁺ (AsO ₄) ₂ (OH)(H ₂ O)	цумкорит	0,8	1	Б
Байлдонит**	PbCu ₃ O(AsO ₃ OH) ₂ (OH) ₂	байлдонит	3,4	5	Б
			0,6	2	Б

Примечания. Учтены только анализы, в которых установлено не менее 0,5 масс. % CrO₃; N — число таких анализов. Местонахождения: Б — Березовское месторождение, Бе — гора Бертьевая, ПЗ — Первомайско-Зверевское месторождение, С — Суховязское месторождение; Т — Требиатское месторождение. * Максимальное значение для минерала из данного объекта; ** включены ранее опубликованные данные: корнваллит [Клейменов и др., 2000], дуфтит [Бушмакин и др., 1997], байлдонит [Бушмакин, Вилисов, 1996], арсенбракебушит [Клейменов и др., 1998], моттрамит и бушмакинит [Пеков и др., 2002].

входит здесь в состав арсенатов (в сегнитите до 1,7 масс. % CrO₃) и фосфатов (в плюмбогуммите до 3,1 масс. % CrO₃).

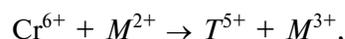
Высокое содержание примесного хрома зафиксировано в березовском гартреллите — арсенате со структурным типом цумкорита (до 3,4 масс. % CrO₃). В изученных образцах из уральских месторождений, имеющих другие структуры оксосолей, содержание примеси CrO₃ не поднимается выше 1,7 масс. % (табл. 1).

Отдельно отметим свинцовые члены группы апатита — одного из наиболее типичных минералов хроматсодержащих парагенезисов. Несмотря на большую выборку изученных образцов, среди них не попало сколько-нибудь высокохромовых. Наибольшая концентрация примесного хрома обнаружена в самом распространенном из них — фосфате пироморфите до 1,5 масс. % CrO₃, тогда как в арсенате миметизите и ванадате ванадините она не превышает 0,6 масс. %. Возможно, это связано с относительной «жесткостью» структур свинцовых апатитоподобных фаз в отношении гетеровалентных замещений в тетраэдрах. Как показано на примере синтетических «беллита» Pb₅(Cr_{1,5}Si_{1,5})₃O₁₂Cl [Ginderow, 1988], Pb₅(Cr_{1,5}Si_{1,5})₃O₁₂F и Pb₅(Cr_{1,5}Ge_{1,5})₃O₁₂F [Schwarz, 1967], появление существенного количества Cr⁶⁺ в позициях T требует компенса-

ционного вхождения туда же в сопоставимой концентрации какого-либо компонента с зарядом меньше +5, что практически не реализуется в природных условиях.

Вхождение примесного Cr именно в позиции T в изученных минералах четко подтверждается отрицательной корреляцией между содержанием этого элемента и V, As или P. Как видно из данных табл. 1, подавляющее большинство минералов со значимой примесью Cr⁶⁺ в уральских объектах — свинцовые оксосоли, только корнваллит не содержит свинца, причем лишь один его анализ демонстрирует содержание CrO₃ выше 0,5 масс. %.

Максимальное содержание примесного хрома наблюдается в минералах, в которых присутствуют в качестве видообразующих трехвалентные катионы: Fe³⁺ (феррибушмакинит, арсенбракебушит, гартреллит) или Al³⁺ (плюмбогуммит, бушмакинит). Это свидетельствует о том, что преобладающая схема гетеровалентного изоморфизма здесь такова:



где T = V, As, P; M³⁺ = Fe, Al; M²⁺ = Cu (обычно существенно доминирует), Zn. Для фосфато-ванадатов и фосфато-хроматов с бракебушитоподобными структурами это четко установлено нами

Таблица 2

Химический состав гипергенных оксосолей, содержащих примесный хром, из хроматных проявлений Урала (представительные анализы)

Состав	Минерал, номер образца, местонахождение											
	аб	аб*	ац	бай	гар	гар	дуф	дуф	кар	кар	корн	пг**
	Ksh-8	—	3269	Ksh-11	Ksh-28	Ksh-28	Б-3274	Ksh-4	Ksh-28	43322-1	МШ-00	Т-10
	Б	Б	Б	Б	Б	Б	Б	Б	Б	Б	Б	Т
масс. %												
CaO	0,03	—	—	0,03	—	0,11	—	0,05	0,03	—	—	0,35
CuO	1,58	4,52	10,06	31,54	5,27	5,45	19,97	17,73	3,23	0,85	59,95	0,39
ZnO	0,22	—	0,14	—	—	—	0,09	—	0,12	0,06	—	—
PbO	48,54	57,31	59,31	33,20	38,95	45,51	51,97	54,02	34,45	27,04	—	30,43
Al ₂ O ₃	0,27	—	—	0,07	0,43	0,49	—	—	0,77	—	—	20,91
Fe ₂ O ₃	14,94	9,84	1,35	0,25	15,09	11,64	0,08	—	18,79	28,36	—	3,85
P ₂ O ₅	0,06	0,89	0,03	—	0,06	0,27	0,63	0,08	0,07	0,28	0,28	22,72
As ₂ O ₅	33,17	20,20	20,54	33,49	32,25	25,16	26,18	27,94	33,68	33,24	33,16	0,12
Sb ₂ O ₅	0,08	—	—	0,04	7,33	4,71	—	0,10	9,45	2,39	—	—
V ₂ O ₅	0,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO ₃	—	1,21	5,03	—	0,37	0,94	0,06	—	0,07	0,49	0,13	0,09
CrO ₃	1,26	4,77	1,64	0,56	1,02	3,36	1,13	1,67	1,02	2,44	0,78	3,05
Сумма	100,31	98,74	98,10	99,17	100,77	97,63	100,11	101,59	101,67	95,15	94,30	89,32
коэффициенты формул												
Ca	—	—	—	—	—	0,01	—	0,01	—	—	—	0,04
Cu	0,13	0,45	0,98	2,67	0,45	0,51	2,02	1,71	0,27	0,07	4,99	0,03
Zn	0,02	—	0,01	—	—	—	0,01	—	0,01	—	—	—
Pb	1,43	2,05	2,06	1,00	1,18	1,52	1,87	1,85	1,01	0,75	—	0,77
Al	0,04	—	—	0,01	0,06	0,07	—	—	0,10	—	—	2,37
Fe	1,23	0,98	0,13	0,02	1,28	1,09	0,01	—	1,54	2,19	—	0,27
P	0,01	0,10	—	—	0,01	0,03	0,07	0,01	0,01	0,02	0,03	1,81
As	1,90	1,40	1,38	1,96	1,89	1,63	1,83	1,86	1,92	1,79	1,91	0,01
Sb	—	—	—	—	0,31	0,22	—	—	0,38	0,09	—	—
V	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S	—	0,12	0,49	—	0,03	0,09	0,01	—	0,01	0,04	0,01	0,01
Cr	0,08	0,38	0,13	0,04	0,07	0,25	0,09	0,13	0,07	0,15	0,05	0,17

Продолжение табл. 2

Состав	Минерал, номер образца, местонахождение												
	мим	сег	сег	буш	буш	буш	ван	мог	фб	фб	фб	пир	пир
	Ksh-20	Ksh-2013	3-3322	Тр-5	5515	5515	Тр-18	5515	24147	24147	24147	В-33	ST-2571
	Б	Б	Б	Т	Б	Б	Т	Б	Б	Б	Б	Бе	Б
масс. %													
CaO	—	0,06	—	0,08	0,08	0,13	—	0,06	0,02	—	—	3,30	1,36
CuO	—	1,39	1,26	2,02	6,58	2,18	—	17,55	6,80	6,38	3,82	—	—
ZnO	—	—	0,07	0,18	0,04	—	—	0,21	—	0,07	0,11	0,09	0,06
PbO	76,64	27,74	26,70	66,13	64,46	65,45	79,50	56,53	66,17	65,17	65,51	76,93	79,24
Al ₂ O ₃	—	—	—	5,69	3,86	6,04	—	0,17	0,27	0,18	0,26	0,06	—
Fe ₂ O ₃	0,12	24,86	27,14	0,18	0,10	0,04	0,11	—	3,06	3,96	5,65	—	—
P ₂ O ₅	0,25	—	0,19	9,29	8,40	11,13	1,36	1,41	8,55	8,30	8,71	15,29	11,60
As ₂ O ₅	21,93	30,72	28,35	—	0,33	0,48	0,42	0,25	0,15	0,81	0,61	0,27	4,73
Sb ₂ O ₅	—	4,13	3,00	—	—	—	—	—	0,05	0,05	0,12	—	—
V ₂ O ₅	—	—	—	10,35	12,25	10,16	16,11	18,20	6,55	6,61	8,72	—	—
SO ₃	—	0,28	1,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CrO ₃	0,56	0,49	1,71	2,65	2,94	1,09	0,60	2,83	6,85	6,45	4,74	0,53	1,45
Cl	2,62	—	—	—	—	—	2,92	—	—	—	—	2,43	2,97
—O=Cl ₂	0,59	—	—	—	—	—	0,66	—	—	—	—	0,55	0,67
Сумма	101,53	89,68	89,81	96,57	99,04	96,71	100,36	97,21	98,48	97,98	98,25	98,35	100,73

Окончание табл. 2

коэффициенты формул													
Ca	—	0,01	—	0,01	0,01	0,02	—	0,01	—	—	—	0,79	0,33
Cu	—	0,13	0,11	0,19	0,58	0,19	—	1,76	0,65	0,61	0,35	—	—
Zn	—	—	0,01	0,02	—	—	—	0,02	—	0,01	0,01	0,02	0,01
Pb	5,15	0,9	0,84	2,19	2,02	2,07	5,19	2,02	2,26	2,24	2,16	4,63	4,86
Al	—	—	—	0,84	0,54	0,85	—	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02	—
Fe	0,02	2,26	2,40	0,02	0,01	—	0,02	—	0,29	0,38	0,52	—	—
P	0,05	—	0,02	0,97	0,83	1,11	0,28	0,16	0,92	0,90	0,90	2,90	2,24
As	2,86	1,94	1,74	—	0,02	0,03	0,05	0,02	0,01	0,05	0,04	0,03	0,56
Sb	—	0,19	0,13	—	—	—	—	—	—	—	0,01	—	—
V	—	—	—	0,84	0,94	0,79	2,58	1,6	0,55	0,56	0,71	—	—
S	—	0,03	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	0,08	0,04	0,12	0,20	0,21	0,08	0,09	0,23	0,52	0,49	0,35	0,07	0,20
Cl	1,11	—	—	—	—	—	1,20	—	—	—	—	0,92	1,15

Примечания. Минералы: аб — арсенбракебушит (* анализ из работы [Клейменов и др., 1998]), ац — арсенцумебит, бай — байлдонит, гар — гартреллит, дуф — дуфтит, кар — карминит, корн — корнваллит (анализ из работы [Клейменов и др., 2000]), мим — миметизит, сег — сегнитит, буш — бушмакинит, ван — ванадинит, мот — моттрамит, фб — феррибушмакинит, пир — пироморфит, пл — плюмбогуммит.

ранее: значения коэффициента корреляции 125 электронно-зондовых анализов: $V:(Fe+Al)=0,96$; $Cr:(Cu+Zn)=0,96$; $V:(Cu+Zn)=-0,96$; $Cr:(Fe+Al)=-0,97$; $(Fe+Al):(Cu+Zn)=-0,97$ [Ханин, Пеков, 2016].

Данные наших исследований позволяют считать, что этот же тип замещений — главный для Cr^{6+} -содержащих разновидностей арсенатов групп бракебушита и цумкорита, фосфатов и арсенатов надгруппы алунита.

Отметим, что вхождение примесного Cr^{6+} в оксосоли, формирующиеся в зоне окисления месторождений Урала, происходит в соответствии с гетеровалентными схемами замещения $Cr^{6+} \rightarrow V^{5+}/As^{5+}/P^{5+}$, тогда как изовалентные схемы $Cr^{6+} \rightarrow S^{6+}$ или $Cr^{6+} \rightarrow Mo^{6+}$ здесь практически не реализуются: ни в одном из изученных образцов сульфатов или молибдатов из этих объектов не установлена значимая примесь хрома.

Эту закономерность дополнительно подчеркивает еще и тот факт, что в непрерывном изоморфном ряду бедантит $PbFe^{3+}_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$ — сегнитит $PbFe^{3+}_3(AsO_4)(AsO_3OH)(OH)_6$, детально изученном нами на материале из Берёзовского месторождения [Пеков и др., 2015], хромом обогащены только бедные серой разновидности. В целом же в природных объектах случаи такого изовалентного изоморфизма известны — например, частичный изоморфный ряд между баритом $BaS^{6+}O_4$ и хашемитом $BaCr^{6+}O_4$ в термально-метаморфизованных породах формации Хатрурим в Израиле [Nauff et al., 1983] или замещение части молибдатных анионных групп $(Mo^{6+}O_4)^{2-}$ на хроматные в молибдофорнасите $Pb_2Cu(MoO_4)(AsO_4)(OH)$, содержащем 2,15 масс.% CrO_3 , в зоне окисления месторождения Цумеб в Намибии [Medenbach et al., 1983].

Заключение. Таким образом, в зоне гипергенеза рудных месторождений и проявлений Урала в качестве значимой формы нахождения хрома (наряду с собственно хроматами) выступают ванадаты, арсенаты и фосфаты с видообразующим свинцом, содержащие до нескольких массовых процентов Cr^{6+} , изоморфно замещающего в тетраэдрических позициях V^{5+} , As^{5+} или P^{5+} . Наибольшим сродством к примесному аниону $(Cr^{6+}O_4)^{2-}$ обладают ванадаты и арсенаты с бракебушитоподобными структурами, существенным — фосфаты и арсенаты со структурным типом алунита и арсенаты группы цумкорита. Все оксосоли этих структурных типов, где обнаружено самое высокое содержание примесного Cr^{6+} , содержат видообразующие трехвалентные катионы — Fe^{3+} или Al^{3+} .

Преобладающая схема изоморфизма, в соответствии с которой хром входит в эти минералы, гетеровалентная: $Cr^{6+} + M^{2+} \rightarrow T^{5+} + M^{3+}$ (где $T = V, As, P$; $M^{3+} = Fe, Al$; $M^{2+} = Cu, Zn$), тогда как изовалентные схемы $Cr^{6+} \rightarrow S^{6+}$ или $Cr^{6+} \rightarrow Mo^{6+}$ в оксосолях, развитых в уральских объектах, практически не реализуются. Cr^{6+} в целом «охотнее» замещает V^{5+} по сравнению с As^{5+} и P^{5+} , что, скорее всего, связано с отличиями в характере образуемых разными элементами химических связей $T-O$: Cr и V — металлы, в отличие от P и As .

Благодарности. Авторы благодарны Д.И. Белковскому, И.С. Лыковой и М.Е. Генералову за помощь в работе с коллекциями Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН, И.А. Брызгалову и Л.А. Паутову за ценные замечания по методике электронно-зондового анализа, а В.Ю. Карпенко за обсуждение статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бушмакин А.Ф., Вилисов В.А. Байлдонит из Березовского месторождения на Среднем Урале // Уральский минерал. сбор. 1996. № 6. Миасс: ИМин УрО РАН, 1996. С. 104–109.
- Бушмакин А.Ф., Кобяшев Ю.С. Дуфтит, карминит и фармакосидерит из Березовского месторождения на Среднем Урале // Мат-лы Уральской летней минералогической школы-1997. Екатеринбург, 1997. С. 221–222.
- Клейменов Д.А. Вещественный состав, условия формирования и перспективы использования зоны окисления Березовского золоторудного месторождения: Автореф. канд. дисс. Екатеринбург, 1998.
- Клейменов Д.А., Ерохин Ю.В., Прибавкин С.В. Форнасит из зоны окисления Березовского золоторудного месторождения на Урале // Мат-лы Уральской летней минералогической школы-1997. Екатеринбург, 1997. С. 96–98.
- Клейменов Д.А., Ерохин Ю.В., Пеков И.В. и др. Корнваллит из зоны окисления Березовского золоторудного месторождения // Мат-лы Уральской летней минералогической школы-2000. Екатеринбург, 2000. С. 345–348.
- Клейменов Д.А., Пеков И.В., Кононкова Н.Н. и др. Гартреллит и медьсодержащий арсенбракебушит из зоны окисления Березовского золоторудного месторождения // Мат-лы Уральской летней минералогической школы-1998. Екатеринбург, 1998. С. 149–153.
- Пеков И.В., Клейменов Д.А., Чуканов Н.В. и др. Бушмакинит $Pb_2Al(PO_4)(VO_4)(OH)$ — новый минерал группы бракебушита из зоны окисления Березовского золоторудного месторождения. Средний Урал // Зап. ВМО. 2002. Вып. 131(2). С. 62–71.
- Пеков И.В., Ханин Д.А., Янаскурт В.О. и др. Минералы ряда бёдантит–сегнитит из зоны окисления Березовского золоторудного месторождения, Средний Урал: вариации химического состава, поведение примесей, сурьмяные разновидности // Зап. РМО. 2015. Вып. 144(3). С. 89–105.
- Ханин Д.А., Пеков И.В., Пакунова А.В. и др. Природная система твердых растворов форнасит–вокеленит–эмбрейит и вариации химического состава этих минералов из месторождений Урала // Зап. РМО. 2015. Вып. 144(4). С. 36–60.
- Ханин Д.А., Пеков И.В. Минералы с бракебушитоподобными структурами: новая система твердых растворов с участием Cr^{6+} и V^{5+} // Зап. РМО. 2016. Вып. 145(2). С. 110–126.
- Cesbron F., Giraud R., Pillard F., Pouleen J.F. La cessedanneite, nouveau chromo-vanadate de plomb de Beresovsk (Oural) // C. R. Acad. Sci. 1988. Ser. 2. Vol. 306, N 2. P. 125–127.
- Ginderow D. Structure cristalline d'un chloro-silicochromate de plomb, $Pb_5(CrO_4, SiO_4)_3Cl$ // Zeit. Krist. 1988. Vol. 184. P. 185–190.
- Hauff P.L., Foord E.E., Rosenblum S., Hakki W. Hashemite, $Ba(Cr,S)O_4$, a new mineral from Jordan // Amer. Miner. 1983. Vol. 68. P. 1223–1225.
- Lehmann J.G. Nachricht von einem neu entdeckten Bleyerz // Neues Hamburg. Mag. 1767. Bd. 7. S. 336–348.
- Medenbach O., Abraham K., Gebert W. Molybdofornacit, ein neues Blei-Kupfer-Arsenat-Molybdat-Hydroxid von Tsumeb, Namibia // N. Jb. Miner. Mh. 1983. P. 289–295.
- Schwarz H. Apatite des Typs $M^{II}_{10}(X^{VI}O_4)_3(X^{IV}O_4)_3F_2$ ($M^{II} = Sr, Pb$; $X^{VI} = S, Cr$; $X^{IV} = Si, Ge$) // Zeit. Anorg. Allgem. Chem. 1967. Vol. 356. P. 36–45.
- Williams S.A. The naturally occurring chromates of lead // Bull. British Museum (Natural History). Mineralogy. 1974. Vol. 2, N 8. P. 337 — 419.

Поступила в редакцию
03.03.2016