

## ЖЕЛЕЗИСТЫЙ ГАННИНГИТ КАК ПРОДУКТ СОВРЕМЕННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В КАРЬЕРЕ ШЕРЛОВОГОРСКОГО ОЛОВО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮГО-ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

© 2014 г. Г. А. Юргенсон, О. С. Русаль

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН  
672014, г. Чита, ул. Недорезова, 16а  
E-mail: yurga@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.02.2014 г.

Описана новая находка редкого и неустойчивого во влажных погодных условиях сульфата цинка - ганнингита, содержащего, в отличие от впервые описанного в Канаде, до 5.22% железа. Ганнингит периодически образуется в карьере Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения в Юго-Восточном Забайкалье. Описаны формы выделения, рентгенометрические данные, результаты химического анализа, оптические свойства. Впервые для российского ганнингита получены ИК-спектр, спектр комбинационного рассеяния и термограмма. Выявлена зависимость параметра  $b$  элементарной ячейки ганнингита от содержания железа. Установлено, что минерал образуется на испарительных геохимических барьерах в сухую жаркую погоду и исчезает во время дождей.

*Ключевые слова: ганнингит, показатель преломления, химический состав, ИК-спектры, термограммы, рамановский спектр, кизеритовая группа, Шерловогорское олово-полиметаллическое месторождение, Юго-Восточное Забайкалье.*

### ВВЕДЕНИЕ

Ганнингит ( $ZnSO_4 \cdot H_2O$ ) относится к весьма редким минералам. Впервые был обнаружен Я.Л. Ямбором (J.L. Jambor) и Р.У. Бойлем (R.W. Boyle) в Комсток-Кено Хилл-Галена (Канада) (Keno Hill-Galena area) в конце 1960 г. в форме видимых невооруженным глазом белых выцветов на образце брекчиевидного кварца, содержащего многочисленные тонкие, несимметричные прожилки арсенопирита в ассоциации с гетитом, фармакосидеритом, скородитом, ярозитом, и гипсом [15]. В России ганнингит с примесью железа (до 0.11 формульного коэффициента) найден в окисленных медноколчеданных рудах Учалинского [1], Дегтярского [2] и Летнего [3] месторождений на Урале. Две находки ганнингита сделаны в техногенных условиях: марганецсодержащий ганнингит в твердых выбросах Карабашского медеплавильного комбината и как продукт окисления сфалеритовых руд Бабарыкинского рудопроявления, в результате их хранения в лабораторных условиях [3]. Полагали, что моногидрат сульфата цинка образуется при недостатке воды в жидкой фазе, обусловленном выделением тепла в результате экзотермичности реакции окисления сфалерита [2].

Образование таких редких сульфатов Zn, как ганнингит, бойлеит и бианкит, В.Н. Авдонин связал с интенсивностью экзотермической реакции окис-

ления сфалерита и, следовательно, с температурным режимом и влажностью среды: чем выше температура, тем больше возможность для кристаллизации маловодного ганнингита, а не четырехводного бойлеита или шестиводного бианкита. На Дегтярском руднике ганнингит был обнаружен в шахте на глубине 550 м в виде белого порошка на колчеданной руде, обогащенной сфалеритом [2]. По составу ганнингит соответствовал железисто-магnezийной разновидности с кристаллохимической формулой  $(Zn_{0.78}Fe_{0.11}Mg_{0.07}Ca_{0.01})_{0.97}(SO_4)_{1.02} \cdot 1.01H_2O$ . Предполагалось, что он образовался в результате дегидратации госларита [3]. Известен ганнингит и в зоне многолетнемерзлых пород [4, 6] сульфидных месторождений северной Якутии и Чукотки, где образуется в процессе криоминералогенеза [11, 12]. Однако детальные описания ганнингита из месторождений Сибири отсутствуют.

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Впервые в Забайкалье ганнингит был обнаружен одним из авторов летом 2005 г. в карьере Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения, находящемся в Юго-Восточном Забайкалье, в 25 км от г. Борзя, в восточных отрогах хребта Адун-Челон (рис.1). Месторождение обрабатывалось с 1933 по 1993 год.



Рис. 1. Местоположение Шерловогорского месторождения.  
Fig. 1 Location Sherlovaya Gora deposit.

Первичные неокисленные руды детально изучены многими авторами [5, 10] и представлены кварцем, галенитом, сфалеритом, арсенопиритом, касситеритом, турмалином, карбонатами, окисленные – продуктами окисления сульфидов и их переотложения: сульфатами железа, магния, меди, двухвалентного марганца, кобальта, никеля, цинка. Сульфаты цинка в рудах месторождений Забайкалья в связи с их крайней неустойчивостью ранее отмечались очень редко. Лишь Е.А. Чекавцевым в 1952 году в отчете о разведке Кадаинского месторождения свинцово-цинковых руд есть упоминание о госларите. В последнее десятилетие, в связи с проблематикой современного минералообразования как фактора очистки вод, дренирующих техногенные массивы исторических горнопромышленных территорий Забайкалья, выявлено большое разнообразие различных сульфатов, в том числе и цинка. Однако они диагностированы лишь визуально и методами рентгеновской дифрактометрии. Более или менее детальные описания их в продуктах гипергенеза горных пород и руд территории Забайкалья в опубликованной литературе отсутствуют.

Впервые в современных минеральных образованиях карьера Шерловогорского месторождения ганнингит был обнаружен на обломках и глыбах окисленной кварцево-галенитово-сфалеритовой руды в виде белых корочек, тонких просечек, развивающихся в руде по тонким трещинам, в выпотах на поверхности обломков руды, находящихся в рыхлом материале, а также на дне высохших ручейков минерализованных вод, дренирующих дезинте-

грированные руды на испарительных геохимических барьерах в период отсутствия атмосферных осадков. Здесь он иногда ассоциирует с кизеритом, старкеитом, бойлеитом, сидеротилом, пиккерингитом, галотрихитом и другими сульфатами.

7 июня 2010 г., утром, после ночного дождя, когда песчаная почва солнцем уже была сильно прогрета, и интенсивно шел процесс испарения, вблизи уреза воды озера в карьере, на еще влажном песчаном материале и на обломках руды снова были найдены голубоватые комковидные агрегаты железистого ганнингита.

Первичная диагностика ганнингита выполнена дифрактометрическим методом в лаборатории рентгеноструктурного анализа Института земной коры СО РАН З.Ф. Ушаповской на дифрактометре ДРОН-3 на **Cu K $\alpha$ -излучении методом порошка** (истерты в этиловом спирте до состояния пудры). ИК-спектры сняты на Фурье-спектрофотометре Shimadzu Д.А. Никитиным (кафедра химии Забайкальского университета), рамановский спектр снят Р.С. Серовым в геммологическом центре МГУ на приборе EnSpectr R532, **возбуждение 532 нм, мощность лазера 15 мВт, спектральное разрешение 6 см<sup>-1</sup> в области 25–1450 см<sup>-1</sup>**. Термовесовой анализ выполнен одним из авторов в лаборатории геохимии и рудогенеза ИПРЭК СО РАН на приборе STA 449 F1 Jupiter фирмы "NETZSCH" (Германия) в платиновых тиглях, скорость нагрева составляла 10°C/мин, атмосфера – аргон, навеска пробы – 10 мг. Показатели преломления измерены на поляризационном микроскопе AXIO Scope A1 Zeiss (Германия), фото

**Таблица 1.** Химический состав образца ШГ-10-129А (%)  
**Table 1:** Chemical composition of the sample SH-10-129A (%)

№ п/п	№ пробы	Определяемые элементы								
		ZnO	MgO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CuO	CaO	CdO	SO <sub>3</sub>
1	ШГ-10/129А	30.780	0.783	6.711	1.243	0.838	0.640	0.211	0.114	44.650

сделаны на нем же. Химический анализ ганнингита выполнен по стандартным химическим методикам в химической лаборатории ЛИЦИМС (г. Чита). Аналитики Р.Ю. Комлевой и Л.В. Мурзина. Кроме того, методом ISP по методике ISP80T в лаборатории ЗАО “SGS Восток Лимитед” (Чита), определены примесные элементы, а серебро определено из раствора отдельной навески методом SOL82T.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Размеры агрегатов ганнингита широко варьируют от долей миллиметров до 17–20 мм в поперечнике (рис. 2). В большинстве случаев они полые. Строение порошковатое, на внутренней стенке изредка видны мельчайшие (до 0.5 мм) остроугольные головки игольчатых кристалликов, которые при попытке их извлечь под биноклем разваливаются на порошок. Присутствуют и фрагменты крайне хрупких мельчайших радиально-лучистых агрегатов. Минерал очень тонкозернистый, фактически скрытокристаллический. Лишь изредка удается обнаружить тонкоигольчатые кристаллы, обрастающие тонко- мелкозернистым материалом. В иммерсионных препаратах иногда присутствуют фрагменты радиально-лучистых агрегатов.

Цвет белый до очень светло-желто-розоватого и светло-голубоватого. Вариации окраски, обусловлены, вероятно, примесями меди, марганца и железа.

Показатель преломления изученного ганнингита:  $N_p = 1.573 \pm 0.001$ ,  $N_g = 1.633 \pm 0.001$ ,  $N_g - N_p = 0.06$ . Измерения проводились в иммерсионных жидкостях с показателями преломления 1.570–1.578 и 1.631–1.642, соответственно, которые контролировались на рефрактометре ИРФ-22. На рис. 3 представлен ганнингит в иммерсионной жидкости. Видна высокая интерференционная окраска.

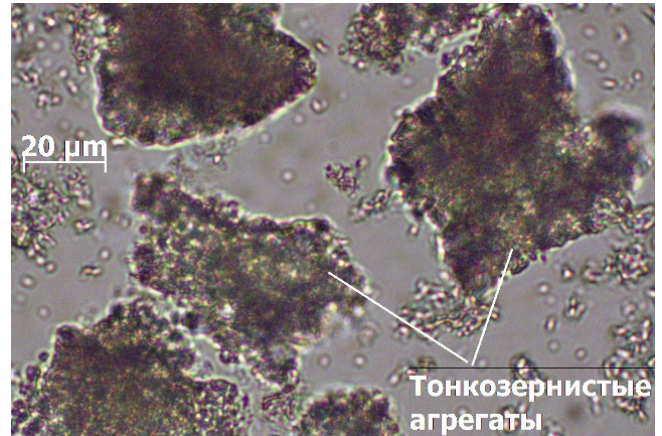
Для расчета химического состава были взяты данные результатов количественного химического анализа образца ШГ-10-129А (табл. 1). Содержание примесных элементов, кроме тех, что могут изоморфно замещать цинк, весьма незначительно и в сумме едва достигает 0.02%, (г/т): Na – 138, K < 0.1, Be – 2.06, Sr – 1.08, Ba – 0.21, Co – 30.7, Ni – 39.9, Si – 130, Pb – 14.4, Mo < 0.01, W < 0.051, Zr – 0.19, P < 0.1, As – 0.48, Sb – 11.3, Bi < 0.05, V – 1.6, Cr < 0.01, Ti – 0.57, Sc – 0.066, Y – 4.52, Ag < 0.001 или 0.4 мг/л в водном растворе минерала.

Количество SO<sub>3</sub>, полученное пересчетом серы на сульфат-анион, составляет 44.6%, что почти соответствует теоретическому 44.61% для ганнингита



**Рис. 2.** Внешний вид исследованного образца.

**Fig. 2.** Photo sample studied.



**Рис. 3.** Образец ШГ-10-129А, в иммерсионном препарате.

Микроскоп Axio Scope A1, камера AxioCam ICc3.

**Fig. 3.** A sample of the ШГ-10-129А immersion in preparation.

Microscope Axio Scope A1, camera AxioCam ICc3.

та [15]. Оно близко и количеству (42.57%), выделившемуся при нагревании минерала в процессе термовесового анализа (рис. 4). Различия, вероятно, связаны с тем, что навеска для него содержала некоторое количество пиккеренгита-галотрихита,



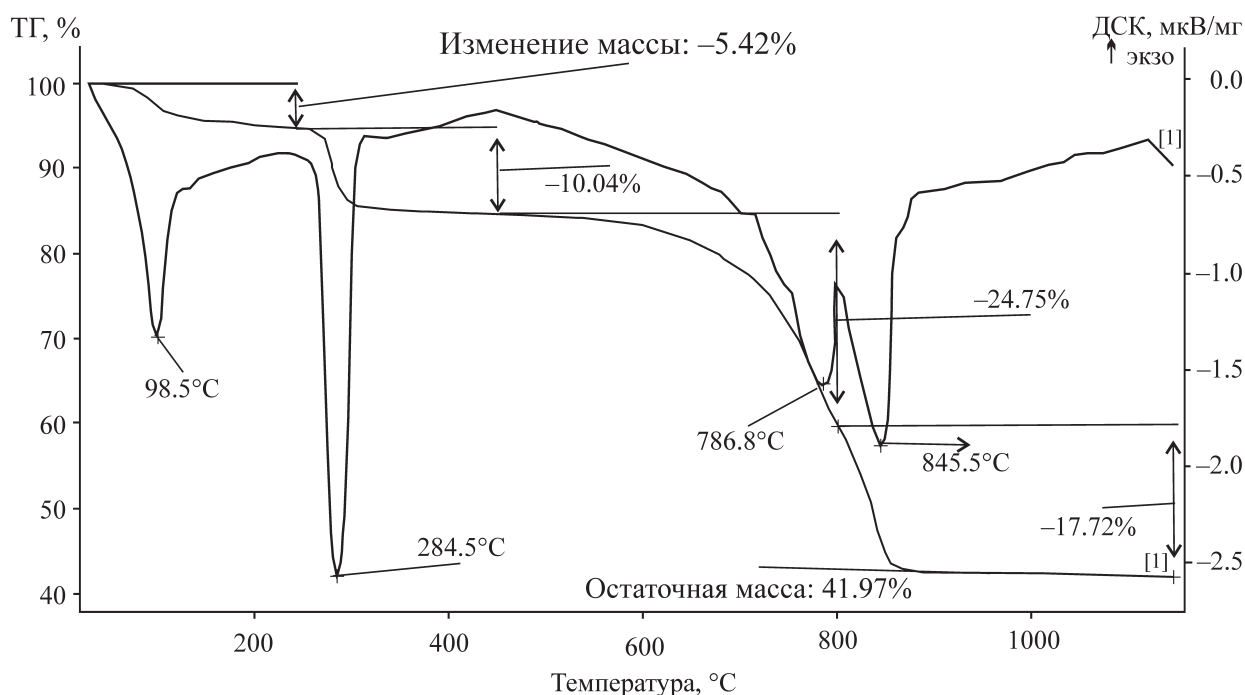


Рис. 4. Кривые ТГ и ДСК образца ШГ-10-129А.

Прибор STA 449 F1 Jupiter.

Fig. 4. TG and DSC curves of sample ШГ-10-129А, the STA 449 F1 Jupiter.

которое невозможно проконтролировать под бинокляром. Количество воды, составляющее 5.42% и 10.04% (в сумме 15.46%) определено по потере веса в связи с эндотермическими эффектами с максимумами при температурах, соответственно, 98.5 и 284.5°C. Расчет полученных данных на кристаллохимическую формулу, исключая алюминий, дал:  $(\text{Zn}_{0.68}\text{Fe}_{0.17}\text{Mg}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}\text{Cu}_{0.01}\text{Cd}_{0.002}\text{Ca}_{0.007})_{0.929}(\text{SO}_4)_1 \cdot 1.53\text{H}_2\text{O}$ .

Недостаток двухвалентных катионов, замещающих цинк, присутствие до 0.329% алюминия и избыток воды, связаны, вероятно, с присутствием незначительной примеси широко распространенных среди современных новообразований галотрихита и, в меньшей мере, пиккерингита, являющихся сульфатами алюминия с примесью магния и железа, содержащими до 22 молекул кристаллогидратной воды. Присутствие их установлено в незначительных количествах в части иммерсионных препаратов в виде тонковолокнистых агрегатов с низкими ( $<1.490$ ) показателями преломления и с серой интерференционной окраской ( $N_g - N_p = 0.007$ ).

Расчитанное количество молекул воды подтверждается по термограмме ганнингита (рис. 4). В диапазоне температур от комнатной и до 300°C выделяется кристаллогидратная вода, потеря в весе составляет 15.52%, что соответствует по стехиометрическим расчетам 1.53 молекул воды, в диапазоне 700–900°C происходит десульфатизация  $\text{ZnSO}_4$  [7]. При этом, количество воды, вы-

деляющейся в связи с эндоэффектом с максимумом при 98°C, составляет 5.42% и соответствует воде примесной фазы (0.53 молекулы), а при 284.5°C выделяется 10.04% воды, соответствующей одной молекуле в структуре ганнингита. Это совпадает с приводимым его количеством по [15], равном 10.04%.

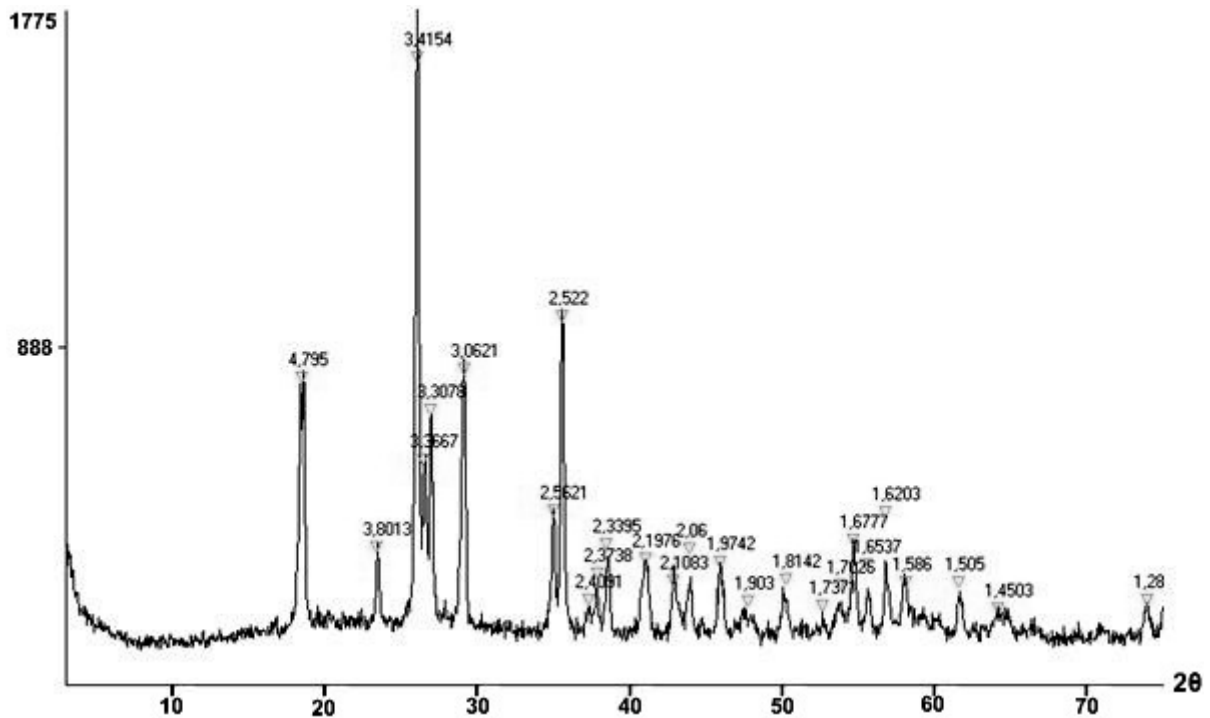
Отклонение в содержаниях воды и железа сказываются на рентгенометрических данных изученного образца, дифрактограмма которого в принципе идентична стандартной (рис. 5), но различие в содержании воды и железа, вероятно, сказывается на некотором отличии параметров элементарной ячейки. Так, Я.Л. Ямбор и Р.У. Бойль (Jambor, Boyle) [15] для изученного ими образца с содержанием до 3.1% Mn, 1.0% Cd и 0.6% Fe приводят следующие параметры элементарной ячейки:  $a = 7.566$ ,  $b = 7.586$ ,  $c = 6.954$  Å,  $\beta = 115^\circ 56'$ . Для нашего образца ШГ-10-129А они составляют:  $a = 6.980 \pm 0.01$  Å,  $b = 7.574 \pm 0.01$  Å,  $c = 7.687 \pm 0.01$  Å,  $\beta = 118.425^\circ$ .

Сопоставление данных о параметрах элементарной ячейки минералов группы кизерита, в которых катионы представлены взаимозамещающимися железом и цинком, показало, что они изменяются в зависимости от содержания железа (табл. 2).

При этом параметр  $b$  имеет четкую тенденцию к уменьшению с возрастанием содержания железа. Чистый ганнингит [8] характеризуется

**Таблица 2.** Изменчивость параметров ячейки ганнингита в зависимости от содержания железа (Å)  
**Table 2:** Variation of the cell parameters gunningite depending on the iron content (Å)

Минерал	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Источник
Ганнингит $ZnSO_4 \cdot H_2O$	6.925	7.591	7.504	[8]
Ганнингит, 0.6% Fe	7.566	7.586	6.954	[15]
Fe-ганнингит, 5.220% Fe	6.980	7.574	7.687	обр. ШГ-10-129А
Ссомольнокит $FeSO_4 \cdot H_2O$	7.078	7.549	7.600	[8]



**Рис. 5.** Дифрактограмма образца ШГ-10-129А.

**Fig. 5.** The XRD pattern of sample ШГ-10-129А.

минимальным его значением, образец, описанный Я.Л. Ямбором и Р.У. Бойлем [15], содержащий лишь 0.6% железа незначительно отличается от него. Наш образец, с существенным содержанием железа, занимает промежуточное положение между ганнингитом и одноводным сульфатом железа ссомольнокитом.

На ИК-спектре образца чистого ганнингита (рис. 6), полосы в диапазоне  $610\text{--}680\text{ см}^{-1}$  средней интенсивности принадлежат сульфат-ионам, очень интенсивные полосы поглощения в области  $1080\text{--}1130\text{ см}^{-1}$  также принадлежат S–O-связям, в диапазоне полос поглощения  $1440\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ ,  $1230\text{--}1150\text{ см}^{-1}$  отображаются ковалентные связи в сульфат-ионах. Полосы в диапазоне  $3750\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ ,  $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  соответствуют положению  $OH_n$ -групп,  $4000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  – валентным колебаниям воды, а  $1600\text{ см}^{-1}$  – деформационным колебаниям воды [9, 13].

Рамановский спектр образца ШГ-10-129А (рис. 7), схож со спектром из интегрированной

базы данных RRUFF спектров комбинационного рассеяния, рентгеновской дифракции и данных о химическом составе минералов [14]. На спектре исследованного ганнингита четко проявлены два триплета полос поглощения: первый в диапазоне частот от  $390$  до  $638\text{ см}^{-1}$  с пиками при  $421\text{ см}^{-1}$ ,  $503\text{ см}^{-1}$  и  $623\text{ см}^{-1}$ , с интенсивностями в пределах  $978.7$ ,  $970.1$  и  $1084.6$  относительных ед., соответственно; второй – в диапазоне частот от  $1053\text{ см}^{-1}$  до  $1210\text{ см}^{-1}$  с пиками при  $1021.6\text{ см}^{-1}$ ,  $1085.1\text{ см}^{-1}$  и  $1191.5\text{ см}^{-1}$ , с интенсивностями в пределах  $2322.6$ ,  $1238.4$ , и  $1157.2$  относительных ед., соответственно.

На территории Шерловогорского карьера наряду с ганнингитом обнаружены и другие члены кизеритовой группы: кизерит ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ), ссмикит ( $FeSO_4 \cdot H_2O$ ) и ссомольнокит ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ). Кроме того, выявлены бойлеит, илезит, старкеит, халькантит, бонаттит, пентагидрит и другие сульфаты [16]. Диагностика каждого минерала затруднена из-за большого сходства между ними. Кроме то-

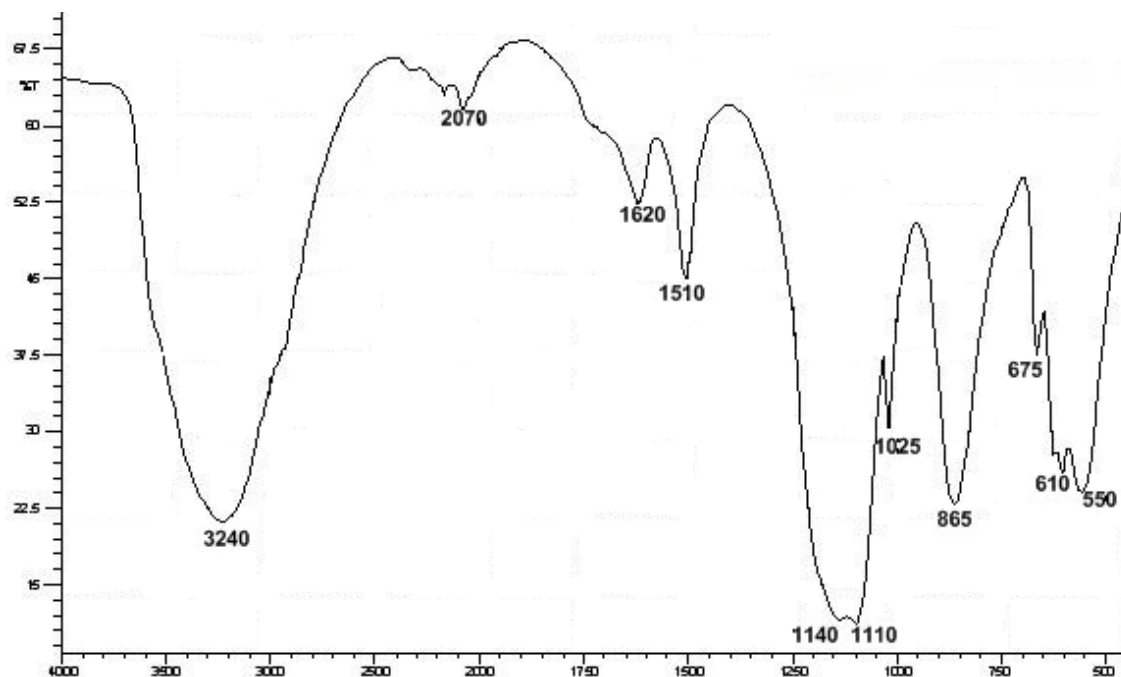


Рис. 6. ИК-спектр образца ШГ-10-129А.

Fig.6. IR spectrum of a sample of the ШГ-10-129А.

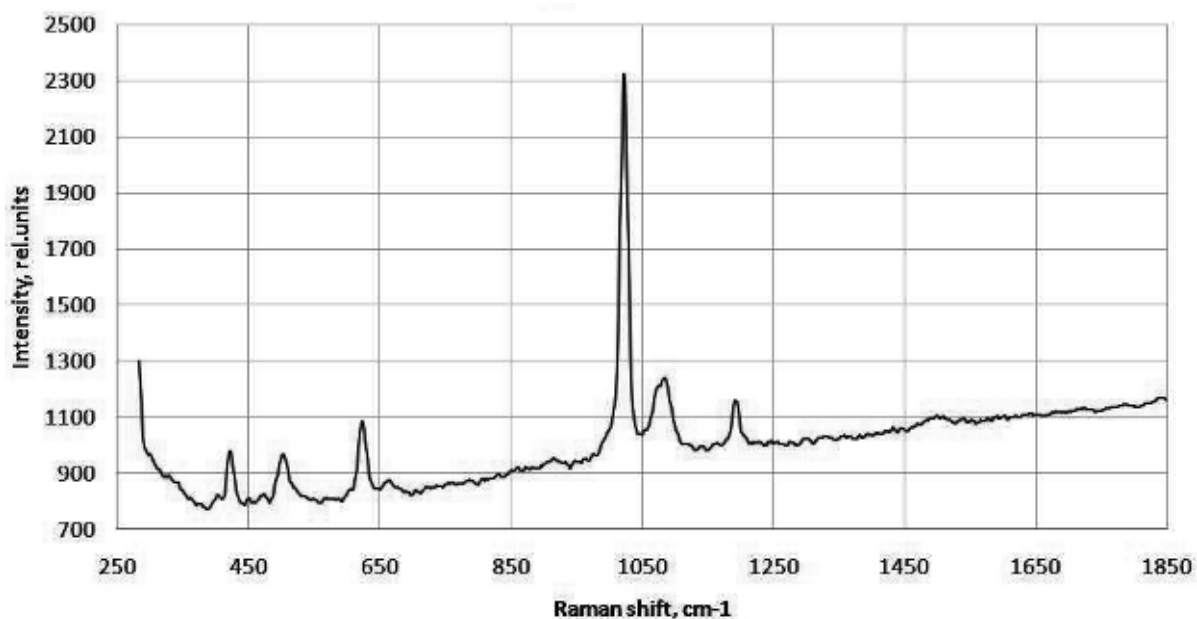


Рис. 7. Рамановский спектр ганнингита, образец ШГ-10-129А.

Fig. 7. Raman spectrum of the sample gunningite ШГ-10-129А.

го, трудность диагностики заключается также и в том, что ганнингит, кизерит, ссмикит и ссомольнокит образуют изоморфные ряды: цинк замещается магнием, железом или марганцем.

## ВЫВОДЫ

1. Анализ литературных данных и результатов изучения Шерловогорского ганнингита свиде-

тельствует о том, что он является одной из минеральных форм нахождения цинка в геотехногенном ландшафте, и вместе с ним из водных потоков, дренирующих техногенные массивы, могут извлекаться в твердую фазу железо, марганец, магний, медь, а также наиболее токсичный кадмий.

2. Особенностью условий образования и существования ганнингита и ассоциирующих с ним сульфатов являются погодные условия: он образуется на испарительных геохимических барьерах и устойчив лишь в сухую жаркую погоду, исчезая в периоды дождей.

3. С возрастанием примеси железа в ганнингите уменьшается параметр  $b$  его элементарной ячейки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдонин В.Н. Техногенное окисление сульфидов Красногвардейского месторождения на Урале // Материалы по минералогии месторождений Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. С. 63–69.
2. Авдонин В.Н., Пахолкова Н.В., Федорова Т.В. Ганнингит из Дегтярского месторождения. Вторая находка в Союзе // Новые и малоизученные минералы и минеральные ассоциации Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. С. 207–208.
3. Белогуб Е.В., Щербакова Е.П., Никандрова Н.К. Сульфаты Урала: распространенность, кристаллохимия, генезис. М.: Наука, 2007. 160 с.
4. Двуреченская С.С. Минералогия зоны гипергенеза одного из золото-серебряных месторождений Северо-Востока СССР. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 1987. 20 с.
5. Доломанова Е.И. Свинцово-цинковая минерализация на некоторых касситерито-кварцево-сульфидных месторождениях Восточного Забайкалья // Тр. ИГЕМ, 1963, вып.16. С. 468–504.
6. Жданов Ю.Я. Минералогия зоны окисления Купольного олово-серебряного месторождения // Геология и полезные ископаемые центральной части Главного металлогенического пояса Северо-Востока СССР. Якутск: ЯНЦ СО АН СССР, 1989. С. 133–151.
7. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.
8. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов (WWW-МИНКРИСТ) / <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/> дата обращения: 27.01.2014.
9. Кросс А. Введение в инфракрасную спектроскопию. М.: ИЛ, 1961. 111 с.
10. Онтоев Д.О. Стадийность минерализации и зональность месторождений Забайкалья. М.: Наука, 1974. 244 с.
11. Юргенсон Г.А. Зона окисления в многолетнемерзлых горных породах. Записки ВМО. 1997. Ч. СXXX, 5. С. 15–27.
12. Юргенсон Г.А. Особенности минералогии и формирования зоны окисления в условиях многолетнемерзлых пород // Проблемы рудообразования, поисков и оценки минерального сырья: мат-лы Конф., посв. 100-летию акад. С.С. Смирнова. Новосибирск: СО РАН, 1996. С. 127–160.
13. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 209 с.
14. Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals (RRUFF) / <http://rruff.info/Gunningite>, дата обращения: 01.04.2013.
15. Jambor J.L. and Boyle R.W. Gunningite, a new zinc sulphate mineral from the Keno Hill-Galena area, Yukon. Can. Min. 1962. V. 7. P. 209–218.
16. Sergutskaya O.S., Yurgenson G.A. The Modern Magnetism and zinc sulphates of the Sherlovogorsk tin-polymetallic mine. Geology and Resources. 2010. V. 19. Suppl. 1. P. 4–6.

Рецензент Ю.В. Ерохин

## Ferrous gunningite, a product of modern mineral formation in the quarry Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit (South-Eastern Transbaikalia)

G. A. Yurgenson, O. S. Rusal

*Institute of natural resources, ecology and cryology, SB of the RAS*

The new find of rare and unstable in wet conditions zinc sulfate – gunningite, which has to 5.22% of iron, unlike this mineral first described in Canada, is presented in the paper. Gunningite periodically formed in a quarry Sherlovogorsk tin-polymetallic ore deposit. Forms of release, the results of chemical analysis and optical properties are described. First for the Russian gunningite received IR-spectrum, raman spectrum and thermogram. The dependence of parameter  $b$  the gunningite unit cell on the iron content was recognised. Found that the mineral formed on the evaporate geochemical barriers in dry hot weather and disappears during the rains.

Key words: *gunningite, refractive index, chemical composition, IR-spectrum, thermograms, raman spectrum, kieselrite group, Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit, South-Eastern Transbaikalia.*