
**МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ
ПАРАГЕНЕЗИСЫ**

**ФОСФАТЫ СВИНЦА (ПИРОМОРФИТ И ФОСФОГЕДИФАН)
ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ БАРИТ-СВИНЦОВЫХ РУД
МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-III, ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН**

© 2023 г. Д. чл. А. И. Брусницын¹, *, Е. Н. Перова¹,
Е. С. Логинов¹, д. чл. Н. В. Платонова², **, Л. А. Панова²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра минералогии,
пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр Рентгенодифракционные
методы исследования, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

*e-mail: a.brusnitsin@spbu.ru

**e-mail: natalia.platonova@spbu.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 14.12.2022 г.

Приведена характеристика Са-Рb фосфатов (пироморфита и фосфогедифана) из зоны окисления барит-свинцовых (кальцит-барит-галенитовых) руд месторождения Ушкатын-III в Центральном Казахстане. Показано, что фосфаты, соответствующие по химическому составу фосфогедифану и пироморфиту, на данном месторождении встречаются одинаково часто. Фосфаты свинца сосуществуют как с минералами почти не затронутыми приповерхностными изменениями руд (галенитом, пиритом, баритом, кальцитом, родохрозитом, церусситом, шамозитом и другими), так и с минералами сильно окисленных руд (церусситом, монтмориллонитом, каолинитом, гётитом и другими). По мере развития процессов гипергенных процессов (при переходе от слабо к сильно окисленным рудам) составы новообразованных фосфатов закономерно изменяются в последовательности: фосфогедифан → ритмично-зональный Са-Рb фосфат → пироморфит. Одновременно происходит изменение габитуса (и облика) кристаллов фосфатов от дипирамидально-призматического через удлиненно призматический (бочонковидный) к пинакоидально-призматическому (короткостолбчатому). Кристаллизация пироморфита (и фосфогедифана) возможна уже при очень низких концентрациях свинца, фосфора и хлора в растворе. Главными источниками хлора являются грунтовые воды, а фосфора – органическое вещество перекрывающего рудоносные отложения почвенного покрова. Особенности химического состава, кристаллической структуры Са-Рb фосфатов, а также характер их минеральных ассоциаций позволяет предполагать наличие разрыва изоморфных смесимостей в рядах пироморфит – фосфогедифан и фосфогедифан – хлорапатит.

DOI: 10.31857/S0869605523010021, EDN: NFIRAL

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты свинца из надгруппы апатита – пироморфит $Pb_5(PO_4)_3Cl$ и фосфогедифан $Ca_2Pb_3(PO_4)_3Cl$ – типичные минералы зон окисления свинцовых руд. Пироморфит был открыт еще в 1813 г. на месторождениях в районе г. Чопау в Рудных Горах, Германия (Hausmann, 1813; Pasero et al., 2010), и с тех пор он установлен на многих других рудных объектах. Фосфогедифан же как новый минерал был утвержден только

в 2006 г. Минерал был найден в окисленных медно-свинцово-серебрянных рудах месторождения Капитана (Capitana) в пустыне Атакама, Чили (Kampf et al., 2006). Причем, сами авторы этой находки отмечали, что фосфаты свинца, химический состав которых соответствует фосфогедифану, были известны задолго до 2006 г. Проведенная ими ревизия большого количества опубликованных к тому моменту данных показала, что примерно в 20% случаев “пироморфит” и “кальциевый пироморфит” с позиции современных представлений должны называться фосфогедифаном. Таким образом, сразу было очевидно, что фосфогедифан, также как и пироморфит, не является редким минералом. Последующие исследования подтвердили этот факт (см., например, Birch, Mills, 2007; Jirasek et al., 2020; Ondrejka et al., 2020; и ссылки в этих работах).

Однако, несмотря на широкое распространение Са-Рb фосфатов, каждая их новая находка заслуживает внимания, поскольку позволяет уточнить минералогию и условия формирования гипергенных руд свинца. В этом отношении не исключением является и широко известное месторождение Ушкатын-III в Атакусском районе Центрального Казахстана, объединяющее залежи железных, марганцевых и барит-свинцовых руд и продуктов их окисления. Этому месторождению посвящено большое количество публикаций (см. работы Бузмаков и др., 1975; Рожнов, 1982; Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Калинин, 1985; Скрипченко, 1989; Варенцов и др., 1993; Брусницын и др., 2021a, 2021б, 2022a; и ссылки в них). При этом сведения о минералогии зоны его окисления до недавнего времени оставались крайне ограниченными. Тем ни менее пироморфит, как один из главных рудных минералов свинца, здесь отмечали практически все предыдущие исследователи. Упоминался и фосфогедифан (И.В. Пеков, устное сообщение). Но, какой-либо конкретной информации об этих минералах не приводилось. Наши работы направлены на восполнение этих пробелов. В ходе всестороннего изучения месторождения Ушкатын-III были получены новые данные о минералогии зоны окисления барит-свинцовых руд, и в том числе о пироморфите и фосфогедифане: особенностях их морфологии, минеральных ассоциаций, химического состава, последовательности и условиях кристаллизации. Обзор минералогии окисленных руд дан нами в предыдущей публикации (Брусницын и др., 2022б). Настоящая статья посвящена фосфатам свинца.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Ушкатын-III находится в 300 км юго-западной г. Караганда, в 15 км к северо-востоку от поселка Жайрем. Оно было открыто в 1962 г., а разрабатывается с 1982 г. Месторождение комплексное – в различных частях пачки карбонатных пород присутствуют гидротермальные барит-свинцовые руды и слабометаморфизованные гидротермально-осадочные руды марганца и железа.

Месторождение приурочено к палеорифтогенной структуре, выполненной терригенно-кремнисто-карбонатными осадочными породами верхнего девона–нижнего карбона. На участке месторождения с севера-востока на юго-запад происходит смена красноцветных песчаников и алевролитов рифовыми органогенно-водорослевыми известняками и продуктами их разрушения (известковыми алевролитами, песчаниками и седиментогенными брекчиями) и далее слоистыми органогенно-детритовыми известняками. В рифовых известняках локализовано гнездовидно-сетчатое и прожилково-вкрапленное барит-свинцовое (барит-галенитовое) оруденение, явно наложенное на вмещающие известняки. Органогенно-детритовые же известняки содержат серию пластов (в различных разрезах пачки от 5 до 14) железных (гематитовых) и марганцевых (гаусманнитовых и браунитовых) руд, сингенетичных с вмещающими их карбонатными отложениями.

На месторождении развита латеритная кора выветривания линейно-площадного типа мезозой-кайнозойского возраста (Калинин, 1985; Atlas..., 2004; Жайремский ГОК, 2015).

Ее средняя мощность составляет от 30 до 50 м, но в зонах тектонических нарушений достигает 100–120 м, а в единичных случаях и 220 м. Продукты выветривания представляют собой рыхлую массу дресвяно-пелитовой размерности кремнисто-глинистого состава с характерной буро-желтой окраской. Литологические особенности первичных рудовмещающих известняков здесь практически полностью утрачиваются, лишь очень редко сохраняются “теневые” реликты исходного слоисто-полосчатого строения. Марганцевые и железные руды в зоне окисления замещаются оксидами Fe^{3+} и $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ – гётитом, пиролюзитом, вернадитом, манганитом, коронадитом, литиофоритом и криптомеланом. В окисленных барит-свинцовых рудах образуются церуссит, фосфаты свинца и другие минералы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы для исследований. Образцы для работы были отобраны авторами в 2016–2019 гг. Опробование производилось в северо-восточной части карьера Ушкатын-III, максимально полно вскрывающей залежь исходных гидротермальных руд и развивающуюся по ним зону окисления. Кроме того, часть образцов была отобрана на рудном складе АО “Жайремский ГОК”. Минералогические исследования и термодинамические расчеты проведены на кафедре минералогии и в ресурсных центрах Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ). Всего изучено более 10 образцов окисленных руд, содержащих фосфатную минерализацию.

Минералогическое изучение образцов. Использован комплекс традиционных методов исследования вещества: оптическая микроскопия в проходящем и отраженном свете, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, сопряженная с энергодисперсионным спектральным анализом.

Первичная диагностика минералов проведена на кафедре минералогии СПбГУ с использованием оптического микроскопа Leica DM2500P. Изучение аншлифов методом электронной микроскопии осуществлено в двух ресурсных центрах (РЦ) СПбГУ: “Микроскопии и микроанализа” и “Геомодель”. В РЦ “Микроскопии и микроанализа” на растровом электронном микроскопе (РЭМ) HITACHI TM 3000, оснащенного приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа OXFORD, проведена диагностика минералов, на РЭМ QUANTA 200 3D (FIA, Нидерланды) осуществлено фотографирование объемных микрообразцов. В РЦ “Геомодель” проведен количественный химический анализ минералов. Анализы выполнены на РЭМ Hitachi S-3400N, оборудованном приставкой для энерго-дисперсионного анализа (Oxford Instruments AzTec Energy X-Max 20). Спектры получены при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе 2 нА, время экспозиции 60 с. В качестве стандартов использованы природные и синтетические соединения. Аналитики: А.И. Брусницын, Е.С. Логинов, С.Ю. Янсон, Н.С. Власенко.

Рентгенофазовые анализы выполнены в РЦ СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования” порошковым методом. Исследования проводились по двум направлениям. Первое – это диагностика минералов. Анализы выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Mini Flex II с CuK_α излучением. Съемка образцов проводилась в интервале углов 2θ от 5° до 60° , при скорости 1 град. $2\theta/\text{мин}$. Аналитики А.И. Брусницын, Е.С. Логинов, Н.В. Платонова, Л.А. Панова. Второе направление – использование метода Ритвельда для оценки распределения катионов свинца и кальция по различным позициям в кристаллической структуре фосфатов. Для этого один из образцов (Уш-403) был снят на дифрактометре Ultima IV с CuK_α излучением в диапазоне углов 2θ от 5° до 125° , скорость съемки $0.125^\circ 2\theta/\text{мин}$. Полученные данные обрабатывались с помощью программы Topas 5.0 (Bruker AXS (2014) Topas 5.0: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany). В качестве стартовых структурных моделей для уточнения методом Ритвельда использовали структурные данные из базы ICSD (Inorganic Crystal Structure Database 2021) для Са-

пироморфита (ICSD 201724, Miyake et. al., 1986) и для фосфогедифана (ICSD 156171, Kampf et al., 2006). Аналитик Н.В. Платонова.

Расчеты минеральных равновесий. Физико-химические диаграммы построены с использованием программного пакета Geochemist's Workbench Essentials (GWB) 6.0, включающего встроенную базу термодинамических данных thermo.dat (Bethke, 1999; <https://www.gwb.com/essentials.php>). Расчеты проводились для $T = 25^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ бар и широкого диапазона Eh, pH и концентраций растворенных компонентов. Исполнители Е.Н. Перова и А.И. Брусницын.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ассоциация, морфология и анатомия выделений фосфатов. Исходные гидротермальные барит-свинцовые руды сложены преимущественно кальцитом, баритом и галени- том (Брусницын и др., 2022a). Главными минералами окисленных руд являются барит, церуссит, минералы ряда фосфогедифан–пироморфит, кварц, монтмориллонит и каолинит, второстепенными – гётит, гематит, иллит, манганит и другие оксиды марганца (предположительно вернадит и коронадит), аксессуарными – акантит, науманнит, иодаргирит, киноварь, малахит и апатит. Даже в сильно измененных рудах сохраняется реликтовый галенит. Кроме того, в слабо окисленных рудах присутствуют реликтовые кальцит, родохрозит, пирит и намного реже – шерл, калиевый полево- шпат, альбит, шамозит, клинохлор и рутил (Брусницын и др. 2022б).

Преобразование руд в зоне окисления начинается с растворения кальцита и образования на его месте кварца (местами, возможно, опала?) и продуктов окисления галенита – церуссита и фосфогедифана. На этой стадии основная масса руд остается монолитной. При дальнейшем наращивании гипергенных процессов выщелачивание кальцита уже не компенсируется образованием новых минералов. В результате целостность породы нарушается, в ней появляются многочисленные микро- и макрокарстовые образования – поры, микрокаверны и более крупные пустоты, отчасти заполняемые друзами кристаллов церуссита, фосфогедифана, пироморфита, барита и гётита. Эти же минералы кристаллизуются и в общей массе породы. В конечном счете, происходит полное растворение кальцита и дезинтеграция руд с образованием типичных для зон окисления рыхлых песчано-глинистых отложений.

Фосфаты свинца установлены в рудах разной степени изменения. Они представлены несколькими последовательно образующимися минералами, различающимися по морфологии и анатомии кристаллов, а также химическому составу (рис. 1–3). На самых ранних стадиях окисления в рудах кристаллизуется фосфогедифан. Для него характерны однородные по составу кристаллы дипирамидально-призматического габитуса размером около 30 мкм по удлинению и 10 мкм в поперечнике (рис. 1, а и 3, а). Количество кристаллов раннего фосфогедифана не превышает 1–3% от объема породы, большая их часть сосредоточена в кварце, цементирующем не полностью растворенные зерна кальцита. В этой же ассоциации установлены церуссит с включениями галенита, пирит в виде идиоморфных или частично корродированных с поверхностями кристаллов, реже встречаются родохрозит, шамозит и некоторые другие минералы.

В образующихся позднее полостях выщелачивания кальцита фосфаты свинца представлены намного шире. Содержание их в породе здесь достигает уровня главных минералов (более 5 об. %), а благодаря своей яркой салатно-зеленой окраске они хорошо узнаются уже в полевых условиях. Именно такие фосфаты свинца из каверн растворения кальцита широко известны минералогам и коллекционерам как типичные “пироморфиты” месторождения Ушкатын-III. Однако, на самом деле состав этих минералов более сложный. На этой стадии формирования зоны окисления происходит рост ритмично-зональных по распределению кальция и свинца фосфатов, химический состав которых варьирует от фосфогедифана до пироморфита. Зональный фосфат фор-

Зональный Са-Pb фосфат-II
ряда фосфогедифан-пироморфит

Фосфогедифан-I

Пироморфит-III

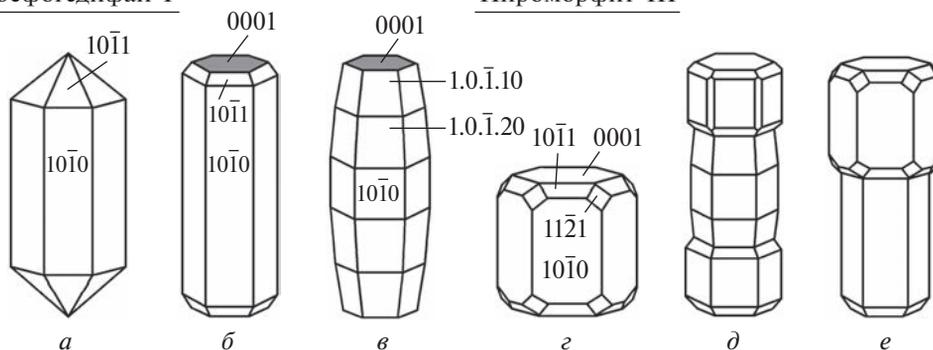


Рис. 1. Идеализированная морфология кристаллов фосфатов свинца. Габитус (и облик) кристаллов: *a* – дипирамидально-призматический, *б* – удлиненно-призматический, *в* – пинокоидально-пирамидальный (бочонковидный), *г* – коротко-столбчатый (пинокоидально-призматический), *д* и *е* – скипетровидные кристаллы с коротко-столбчатыми нарастаниями пироморфита на бочонковидные (*д*) и удлиненно-призматические (*е*) основания зонального Са-Pb фосфата. Серым цветом показаны грани пинакоида, имеющие неровную поверхность, образованную многочисленными бугорками роста.

Fig. 1. Idealized morphology of crystals of lead phosphate minerals.

мирует почковидные скопления радиально-лучистых сферолитов размером до 2–3 мм в поперечнике, а также неправильных сростков (микродроз) хорошо ограненных кристаллов, размер которых достигает 50–300 мкм по удлинению и 10–80 мкм в поперечнике (рис. 2, *a–г*, 3, *б* и *в*). Главными простыми формами таких кристаллов являются гексагональная призма $\{10\bar{1}0\}$, серия гексагональных дипирамид с индексами от $\{10\bar{1}1\}$ до $\{1.0.\bar{1}.20\}$ и пинакоид $\{10\bar{1}0\}$. Сочетания этих простых форм определяют удлиненно-призматический или бочонковидный облик кристаллов (рис. 1, *a–в*), что в целом типично как для фосфатов свинца, так и для других минералов надгруппы апатита. Грани призмы и дипирамид, как правило, гладкие, иногда на них проявлена блочность с небольшим смещением субиндивидов друг относительно друга. Вместе с тем, скульптура граней пинакоида всегда неровная, созданная многочисленными бугорками роста. Местами из-за несогласованных скоростей роста призм, дипирамид и пинакоида кристаллы приобретают футляровидный облик, имея внешние грани, но частично полые внутренние части. С зональными фосфатами ассоциируют церуссит и барит, все эти минералы сверху часто покрыты корками гётита.

В тех же полостях выщелачивания кальцита на поздних стадиях минералобразования кристаллизуется однородный по составу пироморфит. Он формирует коротко-столбчатые кристаллы, в которых по площади доминируют грани гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$ и пинакоида $\{10\bar{1}0\}$, а существенно меньше развиты грани дипирамид $\{10\bar{1}1\}$ и $\{1.0.\bar{2}.1\}$. Такие кристаллы могут встречаться в виде самостоятельных индивидов, но чаще всего они образуют скипетровидные нарастания на более ранние удлиненно-призматические кристаллы зонального Са-Pb фосфата (рис. 1, *г–е*, 2, *д* и *е*, 3, *г*).

Таким образом, в слабо окисленных рудах, еще сохраняющих монолитность, наблюдается следующий ряд последовательного образования фосфатов свинца: 1) однородный по химическому составу фосфогедифан, представленный дипирамидально-призм-

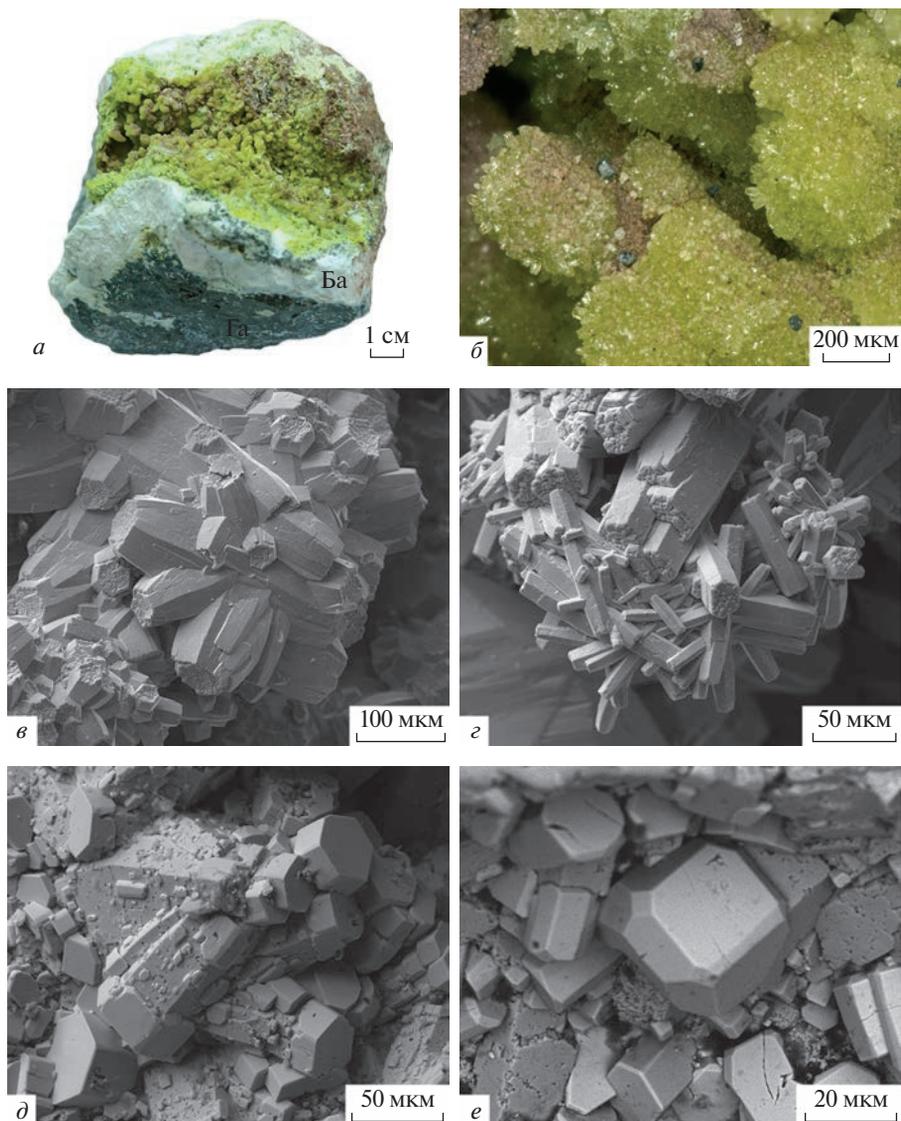


Рис. 2. Морфология выделения фосфатов свинца. Фотографии образцов: *a* и *б* – в отраженном свете, *в*–*з* – во вторичных электронах. *a* и *б* – сферолиты и друзы микроскопических кристаллов фосфатов свинца, обр. Уш-409: *a* – общий вид образца, *б* – деталь; *в* и *з* – незакономерные сростания (микродрузы) удлиненных кристаллов зонального Ca-Pb фосфата бочонковидного (*в*) и удлиненно-призматического облика (*з*), обр. Уш-409 (видно, что грани призмы и дипирамид ровные, а пинакоида – бугристые); *д* и *е* – септеровидные кристаллы с коротко-столбчатыми нарастаниями пироморфита на удлиненно-призматические основания зонального Ca-Pb фосфата, обр. Уш-403 (видно, что кристаллы пироморфита обладают совершенными ровными гранями, тогда как грани Ca-Pb фосфата – “микроячейным”, блочным строением). Пористые скопления в центре кадра на рис. *е* – гётит. Га – галенит, Ба – барит.

Fig. 2. Morphology of segregations of lead phosphate minerals. Photographs of specimens: *a*–*б* – in reflected light, *в*–*з* – in secondary electrons; *a* – general view of specimen, *б* – detail; *в* and *з* – irregular intergrowths (microdruses) of zonal barrel-shaped (*в*) and elongated-prismatic (*з*) Ca-Pb phosphates (it is visible that faces of prism and dipyramid are even, but pinacoid ones – with tuberoses); *д* and *е* – septer-like crystals with short-columnar pyromorphite overgrowing the elongated-prismatic Ca-Pb phosphate (perfectly even faces of pyromorphite, and “micro-cellular”, block-structured faces of the Ca-Pb phosphate). Porous segregation in center of Fig. *е* – goethite; Га – galena, Ба – barite.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) фосфатов
Table 1. Chemical composition (wt %) of phosphates

Компо- нент	Номера образцов														
	Уш- 151	Уш-409									Уш-403				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5
P ₂ O ₅	19.50	16.54	17.24	19.20	18.97	16.23	19.14	16.60	19.81	16.11	19.43	18.80	20.06	18.42	15.90
CaO	8.40	1.46	4.05	7.41	6.62	0.56	7.26	1.38	8.43	0.63	7.61	6.51	9.70	5.81	0.00
PbO	69.15	80.17	76.36	71.30	71.71	81.49	71.49	79.87	70.08	82.13	70.54	71.94	66.90	73.34	82.23
Cl	2.96	2.45	2.48	2.80	2.76	2.42	2.78	2.27	2.97	2.33	2.65	3.07	3.31	2.85	2.59
Сумма	100.01	100.62	100.13	100.71	100.06	100.70	100.67	100.12	101.29	101.20	100.23	100.32	99.97	100.43	100.72
O=Cl ₂	0.68	0.56	0.57	0.64	0.63	0.56	0.64	0.52	0.68	0.54	0.61	0.71	0.76	0.66	0.60
Сумма	99.33	100.06	99.56	100.07	99.43	100.14	100.03	99.60	100.61	100.66	99.62	99.61	99.21	99.77	100.12
Коэффициенты в формулах рассчитаны на 25 зарядов															
P	2.98	3.01	2.97	3.00	3.01	3.02	3.00	3.02	3.00	3.00	3.01	3.01	2.99	3.00	3.01
Pb	3.04	2.98	3.07	3.01	2.96	2.95	3.00	2.95	3.00	3.01	2.97	3.66	3.02	3.00	2.96
Сумма VII M ₂	3.04	2.98	3.07	3.01	2.96	2.95	3.00	2.95	3.00	3.01	2.97	2.98	3.02	3.00	2.96
Pb	0.35	1.66	1.12	0.53	0.67	1.87	0.56	1.68	0.38	1.85	0.51	0.68	0.16	0.80	2.00
Ca	1.65	0.34	0.88	1.47	1.33	0.13	1.44	0.32	1.62	0.15	1.49	1.32	1.84	1.20	0.00
Сумма IX M ₁	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Cl	1.01	0.90	0.87	0.89	0.89	0.91	0.88	0.84	0.91	0.88	0.83	1.00	1.00	0.94	1.00
(OH) ^{выч}	0.00	0.10	0.13	0.11	0.11	0.09	0.12	0.16	0.09	0.12	0.17	0.00	0.00	0.06	0.00
Сумма X	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

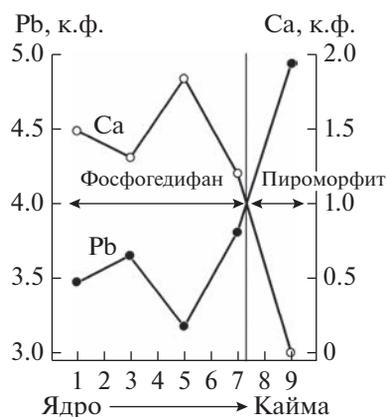
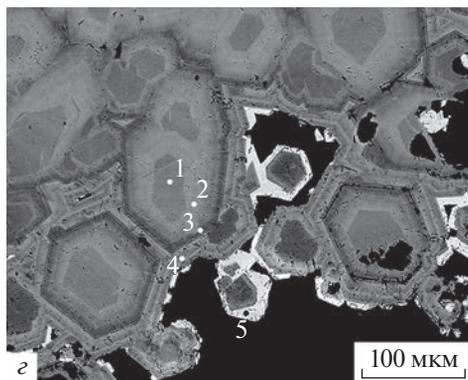
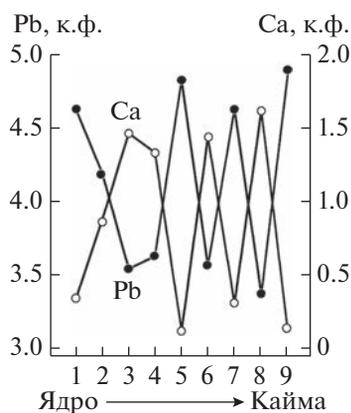
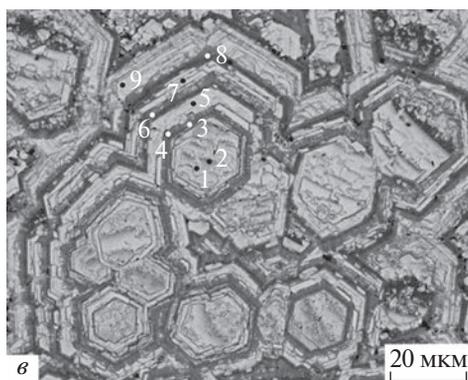
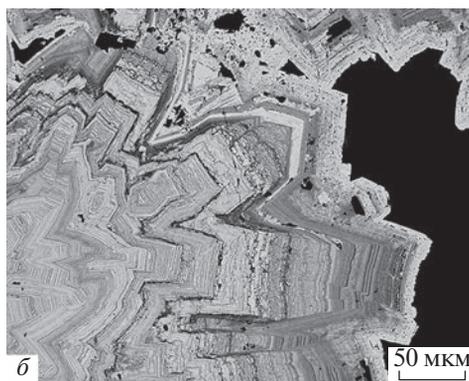
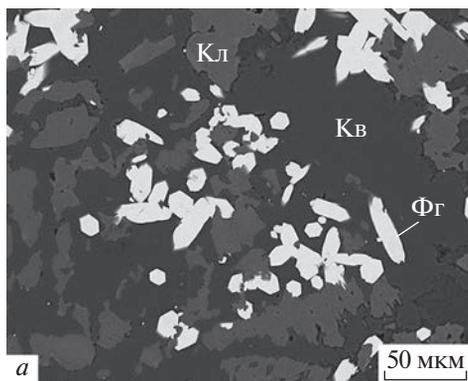
Примечание. Представлены анализы минералов из слабо окисленных руд: обр. Уш-151 – массивная порода, фосфогедифан из кварца, замещающего кальцит; обр. Уш-409 и Уш-403 – кавернозные породы: зональные Са-Рb фосфаты из полостей растворения кальцита (обр. Уш-409 – ритмично-зональные кристаллы с максимально-контрастным распределением кальция и свинца по зонам роста, обр. Уш-403 – зональный фосфогедифан с каемкой (скипетровидным нарастанием) пироморфита). Номера анализов 1–9 и 1–5 соответствуют точкам на рис. 3, в и г.

матическими кристаллами → 2) зональный по соотношению свинца и кальция фосфат, представленный удлиненными призматическими и бочонковидными кристаллами → 3) однородный по химическому составу пироморфит, представленный короткостолбчатыми кристаллами. В первом приближении этот ряд отражает уменьшение концентрации кальция в минералообразующей среде.

В сильно окисленных рыхлых рудах определить последовательность кристаллизации минералов чрезвычайно трудно. Полуколичественные микроанализы фосфатов показали присутствие среди них как пироморфита, так и фосфогедифана. Однако, нельзя с уверенностью судить о том, образуются ли они на поздних стадиях развития зоны окисления, или унаследованы от более ранних стадий.

Химический состав фосфатов. Изученные фосфаты имеют простой химический состав (табл. 1). В минералах установлено присутствие только пяти главных элементов – O, P, Ca, Pb, Cl, а концентрации всех остальных находятся ниже предела обнаружения энерго-дисперсионным детектором. Лишь в единичных анализах определены следовые примеси мышьяка (As < 0.10 мас. %).

Пересчет анализов на типовую кристаллохимическую формулу минералов надгруппы апатита $(^{IX}M_1^{VII}M_2)_2(^{IV}TO_4)_3X$ показывает, что содержание фосфора в позиции



IVT практически соответствует теоретическим содержаниям $P = 2.97-3.02$ к.ф. (к.ф. – коэффициент в кристаллохимической формуле), в анионной позиции X резко доминирует хлор $Cl = 0.83-1.01$ к.ф., оставляя (OH) -группам не более 0.17 к.ф., катионные позиции $IXM1$ и $VII M2$ в разных пропорциях заселены кальцием и свинцом. Соотношения между катионами изменяются в широком диапазоне от $(Ca_{1.84}Pb_{3.18})_{\Sigma} = 5.02$ до

($\text{Ca}_{0,00}\text{Pb}_{4,96}$) $_{\Sigma=4,96}$ (рис. 4). Показательно, что содержания кальция не превышают 2 к.ф., а свинца не опускаются ниже 3 к.ф. Вероятнее всего, так же как и в других минералах надгруппы апатита, это связано с особенностями распределения катионов по двум структурным позициям $\text{IX}M1$ и $\text{VII}M2$, когда первая из них заселяется ионами и кальция, и свинца, а вторая — исключительно ионами свинца (Kampf et al., 2006; Pasero et al., 2010). В таком случае фосфаты свинца с $\text{Ca} > 1$ к.ф. должны быть отнесены в фосфогедифану, а с $\text{Ca} < 1$ к.ф. — к пироморфиту. На месторождении Ушкатын-III оба минерала встречаются почти одинаково часто. Соотношение кальция и свинца в пироморфите чаще всего (78% анализов) находятся в интервале ($\text{Ca}_{0,00-0,40}\text{Pb}_{4,60-5,00}$) $_{\Sigma=5,00}$, а в фосфогедифане (69% анализов) — ($\text{Ca}_{1,40-1,70}\text{Pb}_{3,30-3,60}$) $_{\Sigma=5,00}$, другие составы встречаются намного реже. С учетом вероятного распределения кальция и свинца по позициям $\text{IX}M1$ и $\text{VII}M2$ медианный состав катионов в минералах таков: пироморфит — [($\text{Ca}_{0,22}\text{Pb}_{1,78}$) $_{\Sigma=2,00}$ ($\text{Pb}_{2,99}$) $_{\Sigma=4,99}$], фосфогедифан — [($\text{Ca}_{1,48}\text{Pb}_{0,52}$) $_{\Sigma=2,00}$ ($\text{Pb}_{2,99}$) $_{\Sigma=4,99}$].

Наиболее ранний по времени образования фосфогедифан из массивных кальцит-кварцевых скоплений однороден по химическому составу и характеризуется одним из самых высоких среди изученных фосфатов содержанием кальция (табл. 1, анализ обр. Уш-151). Кристаллохимическая формула минерала имеет вид: [($\text{Ca}_{1,65}\text{Pb}_{0,35}$) $_{\Sigma=2,00}$ ($\text{Pb}_{3,04}$) $_{\Sigma=5,04}$ ($\text{P}_{2,98}\text{O}_{12}$) $\text{Cl}_{1,01}$].

Удлиненно-призматические кристаллы фосфатов из полостей выщелачивания кальцита всегда зональны по распределению кальция и свинца (табл. 1, анализы обр. Уш-409 и Уш-403). Зональность ростовая тонко-ритмичная осцилляционного типа с частым чередованием контрастных по составу зон (толщиной 3–10 мкм, редко больше), резко обогащенных либо свинцом ($\text{Pb} \gg 4$ к.ф., $\text{Ca} \ll 1$ к.ф.), либо кальцием ($\text{Ca} \gg 1$ к.ф., $\text{Pb} \ll 4$ к.ф.) (см. рис. 3, б и в). В пределах отдельных зон часто наблюдается более тонкая зональность второго порядка. Установлены также и случаи, когда колебание концентраций свинца и кальция по зонам роста происходит менее резко, а состав минерала в целом отвечает пироморфиту ($\text{Ca} < 1$ к.ф.) или фосфогедифану ($\text{Ca} > 1$ к.ф.) (см. рис. 3, з). Частных вариантов зональности, различающихся по толщине зон роста, их количеству, колебаниям состава и т.п. достаточно много. Это может быть обусловлено несколькими причинами. Например, разными уровнями среза объемного образца в плоском препарате, разной пространственной ориентировкой кристал-

Рис. 3. Анатомия кристаллов фосфатов свинца. Фотографии аншлифов в обратно-отраженных электронах. а — скопления однородных по химическому составу дипирамидально-призматических кристаллов фосфогедифана в кварце, замещающем кальцит, обр. Уш-151; б — продольное сечение радиально-лучистых сростаний тонко-ритмично-зональных кристаллов Ca-Pb фосфата, обр. Уш-409; в и з — поперечные сечения зональных кристаллов Ca-Pb фосфата обр. Уш-409 (в) и фосфогедифана с каемками (скипетрами) позднего пироморфита (з) обр. Уш-403 (слева фотографии образцов, справа — графики распределения кальция и свинца по зонам роста кристаллов, цифры 1–9 на графиках соответствуют точкам на фотографиях и номерам анализов в табл. 1). На фотографиях б–з градации серого цвета соответствуют переходу от зон, обогащенных свинцом (светло-серые) к зонам, обогащенным кальцием (темно-серые); черные участки — полости. Кв — кварц, Кл — кальцит, Фг — фосфогедифан. к.ф. — коэффициенты в кристаллохимических формулах.

Fig. 3. Anatomy of lead phosphate crystals. Photographs of polished sections in back-scattered electrons: а — segregations of chemically homogenous dipyramidal-prismatic crystals of phosphohedyphane in quartz replacing calcite; б — lengthwise section of radial-columnar intergrowths of thinly-rhythmic-zonal Ca-Pb phosphate crystals; в and з — cross-sections of zonal Ca-Pb phosphate crystals (в) and of phosphohedyphane with rims of the later pyromorphite (з). At left — photographs of specimens, at right — plots of Ca and Pb distribution by zones of crystal growth. Numbers 1–9 on plots correspond to points on photographs and to numbers of analyses in Table 1. Grades of gray color on photographs б–з correspond to transition from zones enriched in Pb (light-gray) to zones enriched in Ca (dark-gray); black spots — cavities. Кв — quartz, Кл — calcite, Фг — phosphohedyphane. к.ф. — coefficients in crystal-chemical formulas.

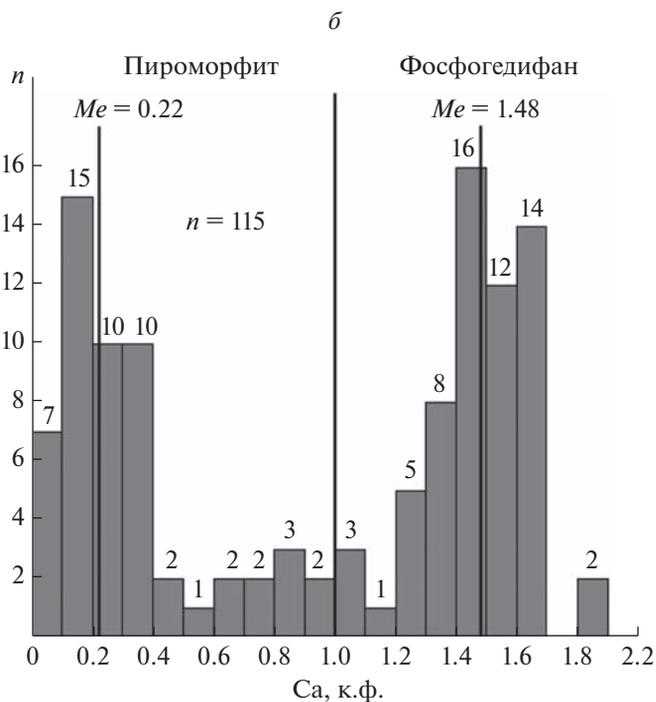
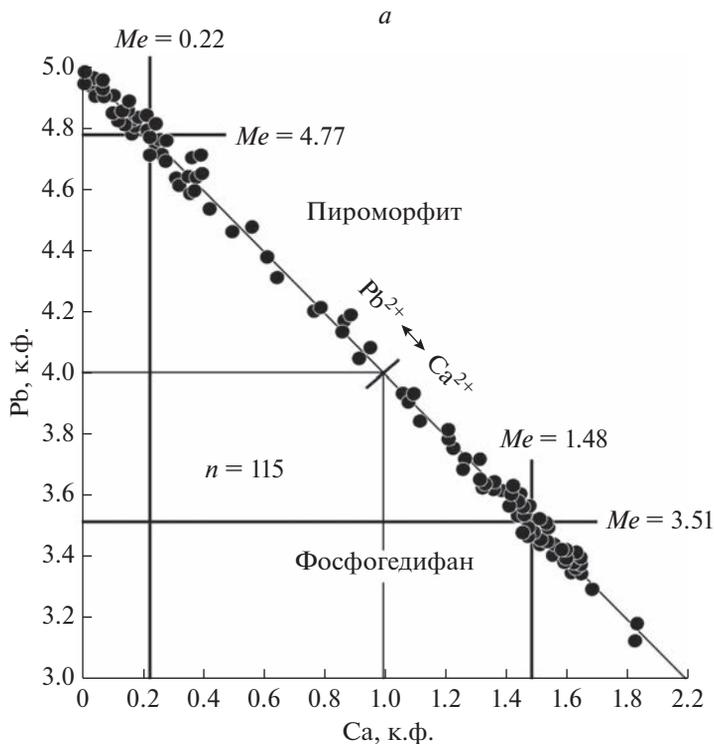


Рис. 4. Соотношение содержаний кальция и свинца (*a*) и гистограмма распределения кальция (*b*) в фосфатах свинца. *n* – число анализов, *Me* – медиана. Цифры над столбиками на рисунке *b* – число анализов.

Fig. 4. Distribution of calcium and lead contents (*a*) and histogram of calcium contents (*b*) in lead phosphates minerals. *n* – number of analyses, *Me* – median. Numbers over columns at Fig. *b* – number of analyses.

лов, неодинаковыми скоростями роста соседних кристаллов или даже их отдельных граней, локальными вариациями физико-химических условий и т.п. Тем не менее, статистически прослеживается вполне определенная тенденция к постепенному росту содержания свинца во внешних частях зональных кристаллов. Дополнительным подтверждением ее служит образование скипетровидных сростков, основание которых составляют зональные кристаллы, а внешнее завершение – однородный по составу пироморфит.

Самый поздний из фосфатов – пироморфит, образующий короткостолбчатые кристаллы в полостях выщелачивания кальцита, имеет однородный химический состав, практически идентичный теоретическому составу этого минерала (табл. 1, анализ 5 обр. Уш-403).

Рентгенографические характеристики. Дифрактограммы всех изученных образцов по положению и интенсивности пиков близки к эталонным данным для пироморфита, “кальциевого пироморфита” и фосфогедифана (PDF-2 ICDD-2020 № 01-075-8296, 01-084-0815, 01-083-3040). Главными диагностическими линиями являются (обр. Уш-403, $d(\text{Å})/I$): 8.51/6, 4/27/18, 4.07/52, 3.61/17, 3.33/16, 3.12/22, 2.95/100, 2.92/57, 2.85/25, 2.41/4, 2.16/11, 2.14/6, 2.04/11, 1.98/7, 1.93/15, 1.89/10, 1.84/10 и 1.81/5.

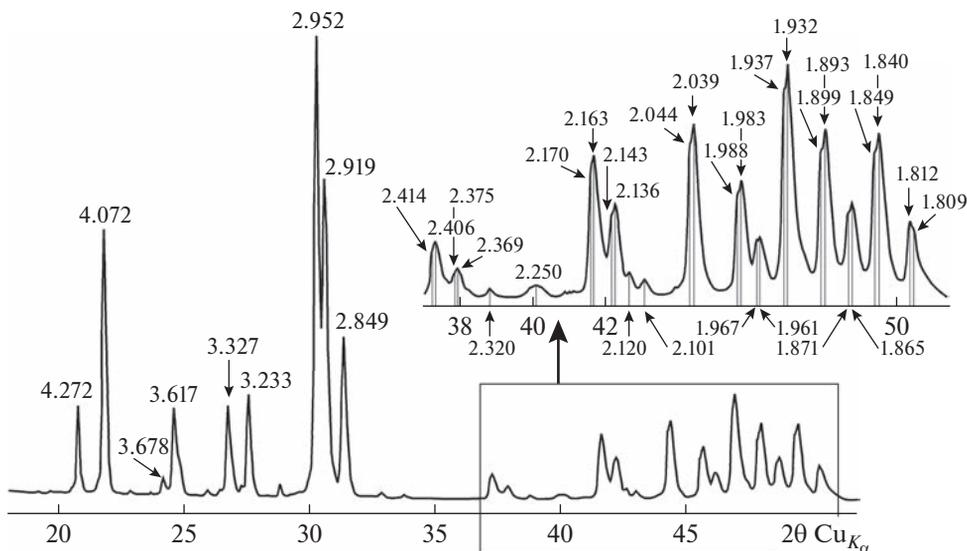


Рис. 5. Рентгенограмма зонального Са-Рб фосфата. Показаны данные для образца Уш-403, основной объем кристаллов которого по химическому составу соответствует фосфогедифану, а тонкая внешняя кайма – пироморфиту. Дробными цифрами отмечены значения межплоскостных расстояний отражений в ангстремах.

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of a zonal Ca-Pb phosphate. Data for the specimen Уш-403 where the principal volume of crystals corresponds to phosphohedyphane, and thin outer rim – to pyromorphite. Fraction numbers mark values of inter-planar distances of reflections, angströms.

На большинстве дифрактограмм фиксируется уширение, а часто и расщепление рефлексов, особенно отчетливо проявленное начиная с углов $2\theta = 37^\circ$ (рис. 5). Очевидно, что это связано с неоднородностью химического состава проанализированных образцов, вариациями содержаний кальция и свинца по зонам роста кристаллов, обуславливающими изменения параметров элементарной ячейки, и соответственно смещение рентгеновских отражений от одних и тех же сеток кристаллической решетки (с одинаковыми символами hkl). Отсюда возникает возможность оценить методом Ритвельда количественные соотношения разных по химическому составу участков одного и того же образца, а также заселенность структурных позиций $^{\text{IX}}M1$ и $^{\text{VII}}M2$ в фосфатах катионами кальция и свинца. Последнее особенно важно для фосфогедифана, для которого преимущественное концентрирование кальция в позиции $^{\text{IX}}M1$ (а не принципиально возможное равномерное распределение катионов данного элемента между обеими позициями $^{\text{IX}}M1$ и $^{\text{VII}}M2$) является одним из критериев, определяющих видовую принадлежность минерала. В связи с этим для исследований был выбран образец Уш-403, где основной объем кристаллов (примерно 80–90%) по химическому составу соответствует фосфогедифану, а тонкая внешняя кайма – пироморфиту. Содержания кальция во внутренних частях таких кристаллов различаются по зонам роста, но всегда превышают единицу в расчете на кристаллохимическую формулу, концентрации же кальция во внешних зонах ниже предела обнаружения энерго-дисперсионным детектором (см. табл. 1 и рис. 3, з).

Результаты обработки рентгенограммы по методу Ритвельда показали, что в составе изученного образца примерно в равном количестве присутствуют две основные кристаллические фазы с параметрами элементарной ячейки соответственно: “фаза-1” $a = 9.877(1)$, $c = 7.214(1)$ и “фаза-2” $a = 9.907(1)$, $c = 7.255(1)$ Å. В обеих “фазах” одна из катионных позиций ($^{\text{IX}}M1$) заселяется ионами свинца и кальция в пропорциях: “фаза-1” $\text{Pb}^{2+} - 33\%$, $\text{Ca}^{2+} - 67\%$, “фаза-2” – $\text{Pb}^{2+} - 56\%$, $\text{Ca}^{2+} - 44\%$, а вторая катионная позиция ($^{\text{VII}}M2$) целиком занята ионами свинца. С учетом стехиометрии фосфатов рассчитанное распределение катионов по кристаллохимическим позициям таково: “фаза-1” – $[(\text{Ca}_{1.34}\text{Pb}_{0.66})_{\Sigma} = 2.00\text{Pb}_{3.00}]_{\Sigma} = 5.00$, “фаза-2” – $[(\text{Ca}_{0.88}\text{Pb}_{1.12})_{\Sigma} = 2.00\text{Pb}_{3.00}]_{\Sigma} = 5.00$.

Полученные данные не полностью соответствуют результатам химических анализов. В пересчете на кристаллохимическую формулу минералов, усредненные химические составы центральных (доминирующих по объему) частей кристаллов хорошо сопоставимы с составом “фазы-1”. Однако, составы, отвечающие “фазе-2”, в проанализированных кристаллах не установлены. Причины подобного расхождения вполне понятны, принимая во внимание тонкое ритмично-зональное строение кристаллов. Их химические анализы выполнены “точечно”, по отдельным зонам роста. В то же время рентгеновские исследования проводились на объемной порошковой пробе, валовый состав которой не в полной мере отвечает совокупности единичных микроанализов. Скорее всего, именно поэтому рассчитанный состав “фазы-2” заметно отклоняется от реальной стехиометрии изученных фосфатов. Видимо приписываемые “фазе-2” рефлексы в реальности характеризуют тонкие срастания фосфогедифана и пироморфита, развивающиеся на границе внешних и внутренних зон кристаллов. Уточнение рентгеновских параметров “фазы-2” требует дополнительных исследований, трудно реализуемых на имеющемся материале.

Главный же результат расчетов по методу Ритвельда заключается в подтверждении закономерного распределения катионов Ca^{2+} и Pb^{2+} по двум кристаллохимическим позициями $^{\text{IX}}M1$ и $^{\text{VII}}M2$. Тем самым, независимым способом дополнительно обоснованы предположения, сделанные ранее на основе интерпретации данных химических анализов и общих представлений о кристаллической структуре Ca-Pb фосфатов. Таким образом, отнесение минералов с $\text{Ca} > 1$ к.ф. и $\text{Ca} < 1$ к.ф., соответственно, к фосфогедифану и пироморфиту для месторождения Ушкатын-III вполне правомерно.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Условия образования минералов свинца в приповерхностных обстановках активно изучаются экспериментальными и расчетными методами в связи с решением как геологических, так и экологических вопросов (Гаррелс, Крайст, 1968; Nriagu, 1974, 1984; Manecki et al., 2000, 2020; Miretzky, Fernandez-Cirelli, 2008; Brookins, 2011; Burmann et al., 2013; Markl et al., 2014; Keim, Markl, 2015; Ondrejka et al., 2020; Li et al., 2021, 2022). Результаты этих работ, в совокупности с оригинальными расчетами фазовых равновесий, помогают корректнее проинтерпретировать полученные минералогические наблюдения. При этом в отношении фосфатов приходится ориентироваться на данные о пироморфите, так как экспериментальные исследования устойчивости фосфогедифана пока не проводились, и соответственно для этого минерала не определены значения термодинамических констант.

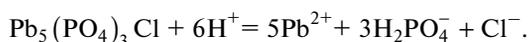
На месторождении Ушкатын-III ключевые минералогические преобразования исходно гидротермальных барит-свинцовых руд при воздействии на них приповерхностных метеорных вод сводятся к растворению кальцита, замещению галенита церусситом и фосфатами свинца, барит при этом остается устойчивым. Рассмотрим эти процессы с точки зрения протекания химических реакций.

Образование церуссита на месте ассоциации кальцита с галенитом удобно представить в виде схематичной реакции (Брусницын и др., 2022б)

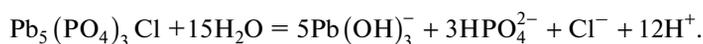


Согласно этому уравнению, высвобождающаяся при растворении кальцита углекислота отчасти концентрируется в составе карбоната свинца, отчасти поступает в раствор. Кальций и сульфат-ион также поступают в раствор, свинец же не выносятся из системы, а фиксируется в виде трудно растворимого церуссита. Физико-химические расчеты показывают, что в окислительной обстановке при относительно высоких концентрациях углекислоты в растворе церуссит может кристаллизоваться в широком диапазоне рН условий. Например, при активности растворенного свинца 10^{-6} , а углекислоты 10^{-2} церуссит устойчив при рН от 5.5 до 9.5, т.е. в интервале, охватывающем составы практически любых грунтовых вод (рис. 6, а). Церуссит стабилен как в ассоциации с кальцитом (при $\text{pH} \geq 8$), так и в более кислых средах, когда кальцит уже полностью растворен.

Кристаллизация фосфатов свинца происходит практически в тех же условиях, что и образование церуссита. При наличии в растворе фосфора и хлора пироморфит устойчив в очень большом интервале окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условий (Nriagu, 1974, 1984). На Eh–рН диаграммах поле стабильности пироморфита располагается в центральной части. Левая граница поля его устойчивости со стороны кислых сред ($\text{pH} \approx 5$) определяется реакцией



Снижение кислотности (например, за счет растворения кальцита) будет смещать это равновесие влево, в сторону образования фосфата. Правая граница со стороны щелочных сред контролируется реакцией



Однако, реализация ее в природе крайне маловероятна, поскольку в грунтовых водах, тем более контактирующих с карбонатами, всегда присутствует углекислота. За счет этого в щелочных условиях происходит не растворение пироморфита, а замещение его карбонатами свинца: при низкой активности углекислоты – гидроцерусситом, при более высокой – церусситом. Именно этим и определяется возможность сосуществования пироморфита с церусситом

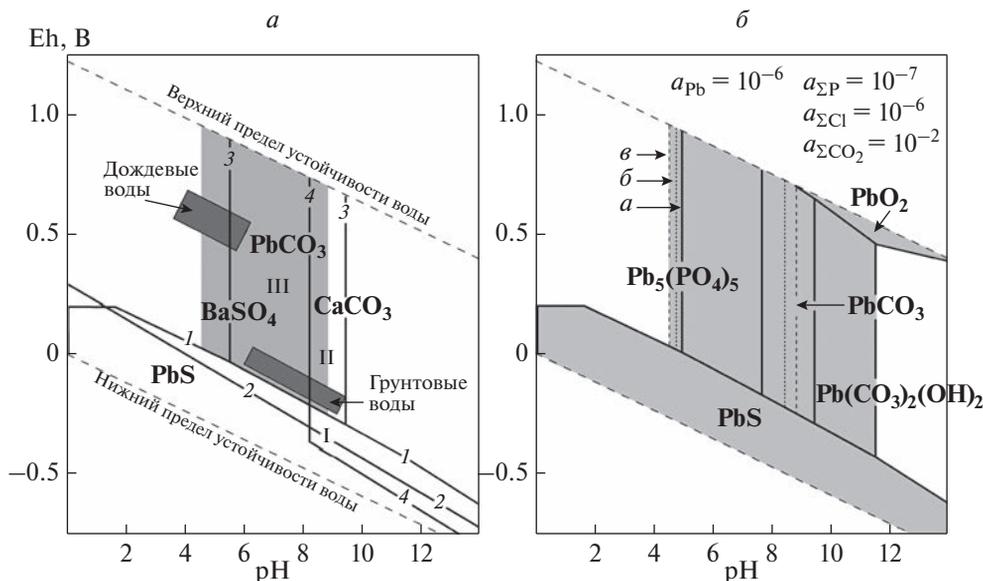


Рис. 6. Eh–pH диаграммы устойчивости минералов в воде при 25°C и 1 бар: *a* – для галенита, церуссита, барита, кальцита и пироморфита (Брусницын и др. 2022*b* с дополнениями), *б* – для минералов свинца. На диаграмме *a* арабскими цифрами отмечены линии, ограничивающие поля устойчивости галенита (1), барита (2), церуссита (3) и кальцита (4). Римскими цифрами обозначены поля устойчивости минеральных ассоциаций первичных гидротермальных руд (I): кальцит + галенит + барит; слабо окисленных руд (II): кальцит + церуссит + барит; сильно окисленных руд (III): церуссит + барит. Светло-серым полем показана область устойчивости пироморфита (максимально большое поле на диаграмме *б*), темно-серыми прямоугольниками показаны поля Eh–pH параметров для дождевых и грунтовых вод (Гаррелс, Крайст, 1968). Диаграмма построена для условий: активность растворенных свинца и бария – 10^{-6} , кальция – 10^{-4} , общей активности растворенных соединений серы и углерода – 10^{-2} . На диаграмме *б* серым цветом закрашены поля устойчивости твердых фаз, толстыми сплошными линиями (*a*) показаны границы устойчивости минералов при условиях показанных на рисунке, тонкими пунктирными – при условиях: (*б*) общей активности растворенных соединений фосфора – 10^{-7} , хлора – 10^{-4} , (*в*) общей активности растворенных соединений фосфора – 10^{-6} , хлора – 10^{-6} . Во всех случаях общая активность растворенных соединений серы – 10^{-2} . PbS – галенит, PbO₂ – платнерит, PbCO₃ – церуссит, Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ – гидроцеруссит, CaCO₃ – кальцит, BaSO₄ – барит, Pb₅(PO₄)₃Cl – пироморфит.

Fig. 6. Eh–pH diagrams of stability of minerals in water at 25°C and 1 bar: *a* – for galena, cerussite, baryte, calcite and pyromorphite (Brusnitsyn et al. 2022*b*, with additions), *б* – for lead minerals. Numbers mark boundaries delineating stability fields for galena (1), barite (2), cerussite (3) and calcite (4). Roman numbers mark stability fields for mineral associations of primary hydrothermal ores (I): calcite + galena + barite; weakly oxidized ores (II): calcite + cerussite + barite; strongly oxidized ores (III): cerussite + barite. Light-gray area – the field of pyromorphite stability (the largest field on diagram *б*); dark-grey rectangles show fields of Eh–pH parameters of rain and ground waters. Diagram is composed for the following conditions: activity of dissolved Pb and Ba – 10^{-6} , Ca – 10^{-4} , general activity of dissolved S and C compounds – 10^{-2} . On the diagram *б* grey color shows fields of stability of solid phases, thick continuous lines (*a*) delineate boundaries of stability for minerals under conditions shown on the figure, thin dotted lines – under following conditions: (*б*) general activity of dissolved phosphorus compounds – 10^{-7} , chlorine – 10^{-4} , (*в*) general activity of dissolved phosphorus compounds – 10^{-6} , chlorine – 10^{-6} . In all cases general activity of dissolved sulfur compounds – 10^{-2} . PbS – galena, PbO₂ – plattnerite, PbCO₃ – cerussite, Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ – hydrocerussite, CaCO₃ – calcite, BaSO₄ – barite, Pb₅(PO₄)₃Cl – pyromorphite.



Положение линии равновесия пироморфит–церуссит зависит от состава раствора. Рост концентраций фосфат-иона и/или хлора увеличивает поле стабильности пироморфита и сдвигает его границу вправо в сторону больших значений рН, сокращая тем самым поле устойчивости церуссита. Напротив, увеличение концентрации углекислоты сужает поле устойчивости пироморфита, но расширяет – церуссита. Соответственно граница полей стабильности этих минералов смещается влево в сторону меньших значений рН. На рис. 6, б приведен вариант Eh–рН диаграммы, где граница полей устойчивости пироморфита и церуссита располагается вблизи рН ≈ 8–8.5, при котором происходят процессы растворения/осаждения кальцита в приповерхностных обстановках. По всей видимости, именно такие условия контролируют сосуществование пироморфита и церуссита в изученных рудах.

Устойчивость пироморфита в широком диапазоне кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий обуславливают возможность его сосуществования как с минералами почти не затронутыми приповерхностными изменениями руд (на месторождении Ушкатын-III – с галенитом, пиритом, баритом, кальцитом, родохрозитом, церусситом, шамозитом и другими), так и с минералами сильно окисленных руд (церусситом, монтмориллонитом, каолинитом, гётитом и другими).

Образование фосфатов свинца не требует больших концентраций фосфора и хлора в растворе. Произведения растворимости минералов серии пироморфита оцениваются экстремально низкими значениями: для гидроксилпироморфита $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ цифрами порядка $\text{PP} = n \times 10^{-77}$, а для собственно пироморфита $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ – $\text{PP} = n \times 10^{-84}$ (Nriagu, 1984; Miretzky, Fernandez-Cirelli, 2008; Лурье, 2012; Li et al., 2022). Поэтому даже ничтожно низкие концентрации свинца, фосфора и хлора в растворе способны привести к кристаллизации пироморфита. Причем до исчерпания растворенного фосфора и хлора свинец будет концентрироваться в составе именно пироморфита, а не, например, церуссита, произведение растворимости которого на семь порядков (!) больше ($\text{PP}_{\text{PbCO}_3} = 8 \times 10^{-14}$ (Nriagu, 1984; Лурье, 2012; Li et al., 2022)).

Хлор является одним из наиболее типичных анионов грунтовых вод разного состава и происхождения (Браунлоу, 1984; Линдер, 1986; Зверев, 2007). Источников же фосфора могло быть несколько: 1) ксеногенный “неорганический” апатит, присутствующий в исходных рудах и вмещающих их известняках в составе обломочного материала из окружающих район месторождения метаморфических и магматических пород; 2) аутигенный “органический” апатит, образовавшийся в ходе диагенеза биогенного фосфатного вещества, аккумулярованного в форме отмерших микроорганизмов при накоплении карбонатных отложений; 3) фосфат-ион, растворимый метеорными водами из органического вещества почвенного покрова, перекрывающего рудные залежи.

Последний вариант представляется наиболее вероятным. В неокисленных барит-свинцовых рудах и вмещающих их известняках апатит является акцессорным минералом. Его количество существенно меньше 1% от объема породы. Этого явно недостаточно для образования наблюдаемых в окисленных рудах количеств фосфогедифана и пироморфита, содержания которых местами достигает уровня породобразующих минералов. Кроме того, по данным ОАО “Жайремский ГОК” (2015) средние содержания фосфора в окисленных рудах почти в 20 раз превышают его концентрации в исходных рудах (Брусницын и др., 2022б). Столь большой прирост трудно объяснить только лишь результатом полного растворения кальцита, и соответственно, увеличения концентрации в окисленных рудах всех остальных компонентов. Так, например, по сравнению с исходной рудой, содержания свинца, бария и кремния в окисленной руде увеличивается в среднем примерно в 2 раза, а титана, алюминия и железа – соответственно примерно в 3, 5 и 6 раз. На фоне этих значений рост концентраций фосфора

представляется аномально высоким. Разумнее всего связать его с дополнительным поступлением фосфора из внешних источников.

Тем ни менее, образование небольшой части фосфатов свинца за счет содержащегося в исходных рудах апатита нельзя исключать полностью. Произведения растворимости гидроксилapatита $PP_{Ca_5(PO_4)_3(OH)} = n \times 10^{-58}$ и фторапатита $PP_{Ca_5(PO_4)_3F} = n \times 10^{-28}$ на много порядков больше, чем у пироморфита (Miretzky, Fernandez-Cirelli, 2008; Лурье, 2012). Следовательно, в присутствии в растворе ионов свинца (появившихся в результате растворения галенита) апатит становится неустойчивым, и будет замещаться пироморфитом:



Однако, кристаллизация основной массы фосфатов свинца, вероятнее всего, происходит за счет биогенного фосфат-иона, привносимого в руды просочившимися через почвенный покров метеорными водами. Для большого числа месторождений это доказано анализами изотопного состава кислорода пироморфита (Burmann et al., 2013). В этом случае пироморфит может осаждаться как непосредственно из раствора, так и образовываться путем замещения ранее образованного церуссита. Соответствующие реакции были приведены выше.

Присутствие в среде минералообразования кальция заметно сказалось на химических составах фосфатов, которые эволюционируют во времени от максимально обогащенного кальцием фосфогедифана через промежуточные Са-Рb минералы ряда фосфогедифан–пироморфит до почти безкальциевого пироморфита. Подобный генеральный тренд отражает постепенное снижение концентраций кальция в растворе по мере развития процессов выветривания, сопровождавшихся истощением кальцита (главного источника кальция) и разбавлением поровых растворов новыми порциями метеорных вод. Однако, изменение состава раствора было не линейным: на общем регрессивном фоне периодически происходили тонкие флуктуации концентраций кальция, и до тех пор, пока этот элемент оставался в растворе, он “конкурировал” со свинцом за место в кристаллической структуре фосфата. В результате кристаллизовались зональные по составу фосфаты. Причем, появление зональности может быть обусловлено разными причинами, как внешними по отношению к участкам образования минералов, так и внутренними, связанными с механизмом роста кристаллов при относительно стабильных внешних условиях. К первым относятся, например, сезонные вариации состава грунтовых вод, что в целом характерно для приповерхностных обстановок. Ко вторым – “пульсирующее” изменение пересыщения отдельными элементами (в данном случае кальцием и/или свинцом) на фронте роста граней кристаллов из неомогенных по химическому составу растворов. Регулярное “снятие” подобного локального пересыщения за счет захвата минералом соответствующих элементов приводит к возникновению осцилляционной зональности (Григорьев, Жабин, 1975; Краснова, Петров, 1997).

Интересно подчеркнуть еще две особенности. Во-первых, широкое развитие зональных кристаллов фосфата с контрастным разделением элементов по зонам роста и ярко выраженной группировкой химических составов вокруг двух экстремумов с содержаниями кальция, соответственно, 0.22 и 1.48 к.ф., могут отражать неполную смешимость свинца и кальция и в изоморфном ряду фосфогедифан $Ca_2Pb_3(PO_4)_3Cl$ – пироморфит $Pb_2Pb_3(PO_4)_3Cl$. Во-вторых, содержание кальция в фосфогедифане месторождения Ушкатын-III не превышает 2 к.ф., даже если этот минерал тесно ассоциирует с кальцитом, несущим отчетливые следы растворения. Очевидно, в данном случае состав минерала определялся не только составом материнского раствора, насыщенного как кальцием, так и свинцом, но также и кристаллохимическими факторами, допускающими вхождение катионов кальция только в позицию $IXM1$ фосфатов. Косвенно

это подтверждает предположение предыдущих исследователей (Kampf et al., 2006) о существовании разрыва смесимости $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$ в ряду фосфогедифан $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ – хлорапатит $\text{Ca}_2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ при низких температурах. Однако, нельзя не отметить, что в природе все же известны фосфогедифан с содержанием кальция до 2.46 к.ф. и его обогащенная (ОН)-группами разновидность (потенциально новый минеральный вид с (ОН) > Cl) с содержанием кальция до 2.74 к.ф. (Ondrejka et al., 2020).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главные результаты проведенных исследований:

1) В зоне окисления барит-свинцовых руд месторождения Ушкатын-III Са–Pb фосфаты, соответствующие по химическому составу фосфогедифану и пироморфиту, встречаются одинаково часто.

2) По мере развития процессов окисления руд составы новообразованных фосфатов закономерно изменяются в последовательности: фосфогедифан → ритмично-зональный Са–Pb фосфат → пироморфит. Одновременно происходит изменение габитуса (и облика) кристаллов фосфатов от дипирамидально-призматического через удлиненно призматический (бочонковидный) к пинакоидально-призматическому (короткостолбчатому).

3) Пироморфит (и, вероятно всего, фосфогедифан) устойчивы в широком диапазоне кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий. Фосфаты свинца могут сосуществовать как с минералами почти не затронутыми приповерхностными изменениями руд (галенитом, пиритом, баритом, кальцитом, родохрозитом, церусситом, шамозитом и другими), так и с минералами сильно окисленных руд (церусситом, монтмориллонитом, каолинитом, гётитом и другими).

4) Кристаллизация пироморфита возможна уже при очень низких концентрациях свинца, фосфора и хлора в растворе. Главными источниками хлора являются грунтовые воды, а фосфора – органическое вещество перекрывающего рудоносные отложения почвенного покрова.

5) Особенности химического состава, кристаллической структуры Са–Pb фосфатов, а также характер их минеральных ассоциаций позволяет предполагать наличие разрыва изоморфных смесимостей в рядах пироморфит–фосфогедифан и фосфогедифан–хлорапатит.

Авторы выражают благодарность председателю правления АО “Жайремский ГОК” (поселок Жайрем, Республика Казахстан) А.Ю. Бурковскому и геологам этого предприятия В.А. Волкову, О.А. Муратову, А.Н. Абдельмановой, Ж.Ж. Акимееву, К.А. Акшоловой, А.С. Бурханову, Р.Б. Иваковой, Г.К. Турлыновой за содействие в реализации полевых работ. Исследования выполнены с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Микроскопии и микроанализа” и “Геомодель”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Браунлоу А.Х. Геохимия. М.: Недра, 1984. 463 с.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Платонова Н.В., Шиловских В.В. Минералогия железных и марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // ЗРМО. 2021а. № 1. С. 1–29.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Ветрова М.Н. Геохимические особенности и условия накопления марганценосных отложений комплексного (Fe–Mn и BaSO_4 –Pb) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Геохимия. 2021б. Т. 66. № 7. С. 818–850.
- Брусницын А.И., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С. Генезис барит-галенитовых руд комплексного (Fe, Mn, Pb, BaSO_4) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан: анализ геологических, минералогических и ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) данных // Геология рудных месторождений. 2022а. № 3. С. 247–275.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Логинов Е.С., Платонова Н.В., Панова Л.А., Верещагин О.С., Бритвин С.Н. Минералогия и условия формирования зоны окисления барит-свинцовых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // ЗРМО. 2022б. № 5. С. 1–27.

Бузмаков Е.И., Шибрик В.И., Рожнов А.А., Серeda В.Я., Радченко Н.М. Стратиформные железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Ушкатынского рудного поля (Центральный Казахстан) // Геология рудных месторождений. 1975. № 1. С. 32–46.

Варенцов И.М., Веймарн А.Б., Рожнов А.А., Шибрик В.И., Соклова А.Л. Геохимическая модель формирования марганцевых руд фаменского рифтогенного бассейна Казахстана (главные компоненты, редкие земли, рассеянные элементы) // Литология и полез. ископаемые. 1993. № 3. С. 56–79.

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.

Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов (индивиды). М.: Наука, 1975. 339 с.

Зверев В.П. Подземные воды земной коры и геологические процессы. М.: Научный мир, 2007. 256 с.

Жайремский ГОК (горно-обогатительный комбинат). Годовой отчет за 2015 год. Издательство АО ЖГОК: 2015. 103 с.

Калинин В.В. Комплексные железо-марганцевые и цинк-свинец-баритовые руды месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан) / Вулканогенно-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения. Отв. ред. Витовская И.В. М.: Наука, 1985. С. 5–64.

Каюпова М.М. Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан). Алма-Ата: Наука, 1974. 232 с.

Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. СПб.: Невский курьер, 1997. 228 с.

Линдер М.Р. Седиментология. Процессы и продукты. М.: Мир, 1986. 439 с.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Книга по требованию, 2012. 440 с.

Митряева Н.М. Минералогия барито-цинково-свинцовых руд месторождений Атасуйско-го района. Алма-Ата: Наука, 1979. 219 с.

Рожнов А.А. Сравнительная характеристика марганцевых месторождений Атасуйского и Никопольско-чиатурского типов / Геология и геохимия марганца. Отв. ред. Варенцов И.М. М.: Наука, 1982. С. 116–121.

Скрипченко Н.С. Прогнозирование месторождений цветных металлов в осадочных породах. М.: Недра, 1989. 207 с.

Lead Phosphates (Pyromorphite and Phosphohedyphane) from the Oxidation Zone of Baryte-Lead Ores in the Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan

A. I. Brusnitsyn^{a, *}, E. N. Perova^a, E. S. Loginov^a, N. V. Platonova^{b, **}, and L. A. Panova^b

^aSaint Petersburg State University, Department of Mineralogy,
Dekabristov lane, 16, Saint Petersburg, 199155 Russia

^bResearch Center for X-ray Diffraction Studies, Saint Petersburg
State University, Dekabristov lane, 16, Saint Petersburg, 199155 Russia

*e-mail: a.brusnitsin@spbu.ru

**e-mail: natalia.platonova@spbu.ru

The paper describes Ca-Pb phosphates—pyromorphite and phosphohedyphane from the oxidation zone of barite-lead (calcite-barite-galena) ores of the Ushkatyn-III deposit in Central Kazakhstan. Both minerals occur equally frequently within the deposit. Lead phosphates coexist with minerals as almost unaffected by surface changes in ores (galena, pyrite, barite, calcite, rhodochrosite, chamosite, and others), so with minerals of highly oxidized ores (cerussite, montmorillonite, kaolinite, goethite, and others). As the processes of supergene processes develop (during the transition from weakly to strongly oxidized ores), the compositions of newly formed phosphates change regularly in the following consequence: phosphohedyphane → rhythmically zonal Ca-Pb phosphate → pyromorphite. At the same time, the habit (and appearance) of mineral crystals changes from dipyramidal-prismatic through elongated prismatic (barrel-shaped) to pinacoidal-prismatic (short-columnar). Crystallization of pyromorphite is possible already at very low concentrations of lead, phosphorus and chlorine in solution. The main source of chlorine is groundwater, and phosphorus is coming from the organic matter of the soil cover overlying ore-bearing deposits. Peculiarities of the chemical composition and crystal structure of Ca-Pb phosphates, as well as the nature of their mineral associations, suggest the presence of a discontinuity in isomorphous miscibility in the series pyromorphite—phosphohedyphane and phosphohedyphane—chlorapatite.

Keywords: lead phosphates, pyromorphite, phosphohedyphane, oxidation zone, barite-lead ores, Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan

REFERENCES

- Atlas of Mineral deposit models of the Republic of Kazakhstan. Eds. Daukeev S.Zh., Uzhkenov B.S., Bespaev Kh.A., Miroshnichenko L.A., Mazurov A.K., Saydukasov M.A. Almaty: Printing House "Center for geoinformation of the MF RK", **2004**. 141 p.
- Bethke C.M. Geochemical Reaction Modeling. New York: Oxford University Press Inc., **1996**. 397 p.
- Birch W.D., Mills S.J. Sulphide-carbonate reaction in recrystallised limestone at Lilydale, Victoria, Australia: a new occurrence of phosphohedyphane. *Australian J. Miner.* **2007**. Vol. 13. P. 73–82.
- Brownlow A.H. Geochemistry. Englewood Cliffs and London: Prentice-Hall Inc., **1979**. 498 p.
- Brookins D.G. Eh–pH diagrams for geochemistry. Springer Berlin, Heidelberg New York, Totyo, **2011**. 176 p.
- Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Platonova N.V., Shilovskikh V.V. The Mineralogy of iron and manganese ores of the Ushkatyn-III deposit in Central Kazakhstan. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2021a**. N 1. P. 1–29 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits, **2021a**. Vol. 63, N 8. P. 1–21).
- Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Vetrova M.N. Geochemical features and accumulation conditions of Mn-bearing sediments in the complex (Fe–Mn and BaSO₄–Pb) Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan. *Geochem. Int.* **2021b**. Vol. 59. N 9. P. 858–888.
- Brusnitsyn A.I., Sadykov S.A., Perova E.N., Vereshchagin O.S. Genesis of barite–galena ores at the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan: analysis of geological, mineralogical, and isotopic ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) data. *Geol. Ore Deposits*. **2022a**. Vol. 63. N 3. P. 1–21.
- Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Loginov E.S., Platonova N.V., Panova L.A., Vereshchagin O.S., Britvin S.N. Mineralogy and genesis of the oxidation zone of baryte-lead ores of the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022b**. N 5. P. 1–27 (in Russian).
- Burmam F., Keim M.F., Oelmann Y., Teiber H., Marks M.A.W., Markl G. The source of phosphate in the oxidation zone of ore deposits: Evidence from oxygen isotope compositions of pyromorphite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2013**. Vol. P. 427–439.
- Buzmakov E.I., Shibrik V.I., Rozhnov A.A., Sereda V.Ya., Radchenko N.M. Stratiform ferromanganese and base metal deposits in the Ushkatyn ore field (Central Kazakhstan). *Geol. Ore Deposits*. **1975**. N 1. P. 32–46 (in Russian).
- Hausmann J.F.L. Handbuch der Mineralogie. Göttingen: Vandenhoeck und Ruprecht, Bd., **1813**. S. 1090–1096.
- Jirasek J., Matyssek D., Minaříková A. Phosphohedyphane from the abandoned iron deposit Hraničná (Silesia, Czech Republic). *Bull. Mineral. Petrolog.* **2020**. Vol. 28. 2570–7345 (online) <https://doi.org/10.46861/bmp.28.044> (in Czech).
- Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, minerals and equilibria. New York: Harper and Row, **1965**. 450 p.
- Grigoriev D.P., Zhabin A.G. Ontogeny of minerals. Moscow: Nauka, **1975**. 339 p. (in Russian).
- Kalinin V.V. Complex ferromanganese and zinc-lead-barite ores in the Ushkatyn group deposits (Central Kazakhstan). In: *Volcanosedimentary and Hydrothermal Manganese Deposits*. Ed. Vitovskaya I.V. Moscow: Nauka, **1985**. p. 5–64 (in Russian).
- Kampf A.R., Steele I.M., Jenkins R.A. Phosphohedyphane, Ca₂Pb₃(PO₄)₃Cl, the phosphate analog of hedyphane: Description and crystal structure. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 1909–1917.
- Kayupova M.M. Mineralogy of Iron and Manganese Ores in Western Atasu: Central Kazakhstan. Almaty: Nauka, **1974**. 232 p. (in Russian).
- Keim M.F., Markl G. Weathering of galena: Mineralogical processes, hydrogeochemical fluid path modeling, and estimation of the growth rate of pyromorphite. *Amer. Miner.* **2015**. Vol. 100. P. 1584–1594.
- Krasnova N.I., Petrov T.G. Genesis of mineral individuals and aggregates. Saint Petersburg: Nevsky Courier, **1997**. 228 p. (in Russian).
- Leeder M.R. Sedimentology. Process and Product. London: George Allen & Unwin, **1982**. 344 p.
- Li J., Tian X., Bai R., Xiao X., Yang F., Zhao F. Transforming cerussite to pyromorphite by immobilizing Pb(II) using hydroxyapatite and *Pseudomonas rhodesiae*. *Chemosphere*. **2022**. Vol. 287. 132235.
- Li X., Azimzadeh B., Martinez C.E., McBride M.B. Pb Mineral precipitation in solutions of sulfate, carbonate and phosphate: measured and modeled Pb solubility and Pb²⁺ activity. *Minerals*. **2021**. Vol. 11. 620.
- Lur'e Yu.Yu. A Reference Book on Analytical Chemistry. Moscow: Kniga po trebovaniyu, **2012**. 440 p. (in Russian).
- Manecki M., Maurice P.A., Traina S.J. Kinetic of aqueous Pb reaction with apatites. *Soil Science*. **2000**. Vol. 165. N 12. P. 920–933.
- Manecki M., Kwasiak-Kominek M., Majka J.M., Rakovan J. Model of interface-coupled dissolution-precipitation mechanism of pseudomorphic replacement reaction in aqueous solutions based on the system of cerussite PbCO₃ – pyromorphite Pb₃(PO₄)₃Cl. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2020**. Vol. 289. P. 1–13.

Markl G., Marks M.A.W., Holzappel J., Wenzel T. Major, minor, and trace element composition of pyromorphite-group minerals as recorder of supergene weathering processes from the Schwarzwald mining district, SW German. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. P. 1133–1146.

Miyake M., Ishigaki K., Suzuki T. Structure refinements of Pb^{2+} ion-exchanged apatites by X-ray powder pattern-fitting. *J. Solid State Chem.* **1986**. Vol. 61. P. 203–235.

Miretzky P., Fernandez-Cirelli A. Phosphates for Pb immobilization in soils: a review. *Environ. Chem. Lett.* **2008**. Vol. 6. P. 121–133.

Mitryaeva N.M. Mineralogy of Barite–Zinc–Lead Ores in Deposits of the Atasu Region. Alma-Ata: Nauka, **1979**. 219 p. (in Russian).

Nriagu J.O. Lead orthophosphates—IV: Formation and stability in the environment. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1974**. Vol. 38. P. 887–898.

Nriagu J.O. Formation and stability of base metal phosphates in soil and sediments. In: *Phosphate minerals*. Ed. Nriagu J.O. and Moore P.B. Springer Berlin, Heidelberg New York, Tokyo, **1984**. P. 318–329.

Ondrejka M., Bacik P., Putis M., Uher P., Mikus T., Luptakova J., Ferenc S., Smirnov A. Carbonate-bearing phosphohedyphane—“hydroxylphosphohedyphane” and cerussite: supergene products of galwana alteration in permian aplite (Western Carpathians, Slovakia). *Canad. Miner.* **2020**. Vol. 58. P. 347–365.

Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C., Pekov I.V., Rakovan J., White T.J. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *Eur. J. Miner.* **2010**. Vol. 22. P. 163–179.

Rozhnov A.A. Comparative characteristics of manganese deposits of the Atasuysky and Nikopol-chiartursky types. In: *Geology and Geochemistry of Manganese*. Ed. Varentsov I.M. Moscow: Nauka, **1982**. p. 116–121 (in Russian).

Skripchenko N.S. Prediction of non-ferrous metal deposits in sedimentary rocks. Moscow: Nedra, **1989**. 207 p. (in Russian).

Varentsov I.M., Veimarn A.B., Rozhnov A.A., Shibrik V.I., Soklova A.L. Geochemical model of the formation of manganese ores in the Famennian riftogenic basin in Kazakhstan (main components, rare earth and trace elements). *Lithology and Mineral Resources*. **1993**. N 3. P. 56–79. (in Russian).

Zhayremsky GOK (mining and processing plant). Annual report for 2015. Publishing house of JSC ZHGМК: **2015**. 103 p. (in Russian).

Zverev V.P. Underground waters of the Earth’s crust and geological processes. Moscow: Nauchny mir, **2007**. 256 p. (in Russian).