



Электронная версия доступна на сайте
[www.fmm.ru/Новые данные о минералах](http://www.fmm.ru/Новые_данные_о_минералах)

Минералогический музей
 имени А.Е. Ферсмана РАН

Новые данные о минералах, том 55, вып. 2 (2021), 51–55

НДМ

Мунакатаит: первая находка на территории Российской Федерации

Л.В. Бадьянова¹, А.В. Касаткин¹, Н.В. Чуканов², Р. Шкода³, Д.А. Ханин⁴

¹Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, badyanova.lubov@gmail.com

²Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., Черноголовка

³Департамент геологических наук, факультет науки, Масариков университет, Брно, Чехия

⁴Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН

Редкий селенит-сульфат свинца и меди мунакатаит $Pb_2Cu_2(Se^{4+}O_3)(SO_4)(OH)_4$ установлен в образце, найденном на Имеретинском участке Кавказского государственного природного биосферного заповедника им. Х.Г. Шапошникова (Карачаево-Черкесия). Минерал образует шестовато-волокнистые со стеклян-ным блеском агрегаты голубого цвета размером до 0.5×0.06 мм и ассоциирует с Se-содержащим линаритом, церусситом, кварцем. Химический состав минерала (мас.%, содержание H_2O рассчитано по стехиометрии, среднее значение по трем анализам): CuO 18.95, PbO 54.30, SeO₂ 12.74, SO₃ 10.25, H₂O 4.38, сумма 100.62. Он отвечает эмпирической формуле (расчет сделан на общую сумму атомов O, равную 11, учитывая теоретическое количество OH, равное 4) $Pb_{2.00}Cu_{1.96}Se^{4+}_{0.94}S_{1.05}O_7(OH)_4$.

Параметры моноклинной элементарной ячейки: $a = 7.691(1)$, $b = 13.874(2)$, $c = 5.6569(8)$ Å, $\beta = 109.23(1)^\circ$, $V = 569.90(9)$ Å³ и $Z = 4$. Сильные полосы в КР-спектре: 108, 344, 381, 437, 466, 521, 617, 790, 965, 1041 см⁻¹. Мунакатаит найден на территории Российской Федерации впервые.

Ключевые слова: мунакатаит, Кавказский государственный природный биосферный заповедник им. Х.Г. Шапошникова, Имеретинский участок, первая находка в России.

Введение

Кавказский государственный природный биосферный заповедник им. Х.Г. Шапошникова расположен в западной части Большого Кавказа, в верховьях рек Белая, Малая и Большая Лаба, Шахе, Сочи, Мзымта и ограничен координатами $43^\circ 30' - 44^\circ 05'$ с.ш. и $36^\circ 45' - 40^\circ 50'$ в.д. Заповедник находится на территории трех субъектов Российской Федерации: Краснодарского края, Республики Адыгея и Карачаево-Черкесской Республики (рис. 1).

Изначально учрежденный в 1924 году с целью сохранения популяции кавказского зубра заповедник неуклонно расширял свою деятельность и в 1979 году получил статус биосферного, а в 1999 году – статус территории Всемирного природного наследия ЮНЕСКО. Научная деятельность запо-

ведника весьма обширна и включает в себя самые разнообразные исследования в таких областях, как биология, геофизика, почвоведение, метеорология, мониторинг экологических систем и др. Между тем, как оказалось, этот объект представляет и серьезный минералогический интерес.

В рамках договора о научном сотрудничестве, заключенного в июле 2020 года между Кавказским государственным природным биосферным заповедником им. Х.Г. Шапошникова и Минералогическим музеем им. А.Е. Ферсмана, на территории заповедника в верховьях р. Имеретинки в августе-сентябре 2020 года был проведен отбор образцов для изучения гипергенных минералов. В одном из таких образцов и был найден описываемый в настоящей статье минерал мунакатаит – $Pb_2Cu_2(Se^{4+}O_3)(SO_4)(OH)_4$.



Рис. 1. Географическое расположение Кавказского биосферного заповедника им. Х.Г. Шапошникова с дополнениями. Границы заповедника показаны зеленым цветом. Красным квадратом выделен Имеретинский участок.

Краткая географическая и геологическая характеристика объекта

Геолого-минералогические работы проводились в верховьях речки Имеретинки на площади $250 \times 250 \text{ м}^2$, рабочая высота 2900–3154 м, GPS-координаты: N $43^\circ 37' 40.0''$ E $40^\circ 43' 23.3''$. Данный участок был назван авторами Имеретинским. В административном отношении Имеретинский участок находится в Урупском районе Карачаево-Черкесской Республики, в 60 км к юго-западу от поселка Рожкао и в 170 км от Черкесска.

В пределах участка были обнаружены коренные выходы гидротермальных кварцевых жил и прожилков, секущих вмещающие породы – кварц-слюдяные сланцы – и несущих рудную (галенит, пирит и халькопирит) и гипергенную минерализацию. Последняя представлена разнообразными Cu-Zn-Pb-карбонатами и сульфатами: малахитом, азурином, розазитом, аурихальцитом, церусситом, гидроцинкитом, англезитом, брошантитом, линаритом, цианотрихитом и др.

В геологическом отношении на территории Имеретинского участка распространены (рис. 2): уллукамский гранитовый плутонический комплекс, имеющий позднепалеозойский возраст и представленный гранитами; дуппхский амфиболит-гнейсовый метаморфический комплекс, имеющий позднепротерозойский возраст исходных пород и представленный чередованием гнейсов с прослоями кварц-слюдяных сланцев, гнейсов с горизонтами амфиболитов, которые содержат прожилково-вкрапленную шеелитовую минерализацию, и прослоями мраморов; лаурский дайковый диабазовый комплекс, имеющий ранний среднеюрский возраст и представленный разно-

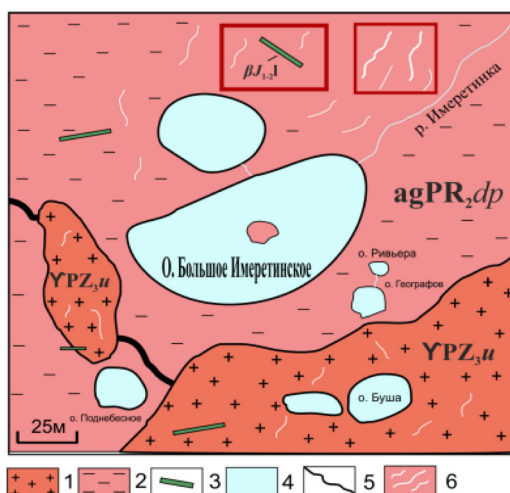


Рис. 2. Геологическая схема участка Имеретинский (по Лаврищеву и др., 2002, с дополнениями и изменениями). Условные обозначения: 1 – уллукамский гранитовый плутонический комплекс (γPZ_3u), граниты; 2 – дуппхский амфиболит-гнейсовый метаморфический комплекс ($agPR_2dp$); 3 – лаурский дайковый диабазовый комплекс ($\beta J_{1-2}l$); 4 – водные объекты; 5 – разломы; 6 – кварцевые жилы. Красным выделены области проведения работ и отбора образцов.

ориентированными телами диабазов (рис. 3), габбро-диабазов и диабазовых порфиритов (Лаврищев и др., 2002).

С внедрением разноориентированных тел долеритов в кварцевый субстрат вмещающих протерозойских и палеозойских пород связан привнос Cu, Pb, Zn, Se, их дальнейшее мигрирование по ослабленным зонам (трещины) и осаждение химических элементов на геохимических барьерах.

Вмещающие породы изучаемых кварцевых жил имеют позднепротерозойский возраст и представлены чередованием кварц-слюдяных сланцев, лей-



Рис. 3. Дайка долеритов, прорывающая граниты уллукамского комплекса. Поле зрения 2.5 м. Фото Л.В. Бадьяновой.

кократовых гнейсов и амфиболитов дуппукского метаморфического комплекса (Лаврищев и др., 2002).

Методы исследования

Исследование образцов проводилось в лабораториях Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана, департамента геологических наук факультета науки Масарикова университета (г. Брно, Чехия) и департамента наук о Земле Университета Падуи (Италия).

Физические свойства минералов изучались с помощью стереомикроскопа Zeiss Discovery V8, микроморфология и химический состав – методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа с применением энергодисперсионного спектрометра. Анализ химического состава проводился на сканирующем электронном микроскопе Hitachi FlexSEM 1000 с ЭДС-детектором Xplores Contact 30 и системой анализа Oxford AZtecLive STD при ускоряющем напряжении 15 кВ и поглощенном токе 5 нА на эталоне – металлическом кобальте. Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии и стандарты: SK α – BaSO $_4$, CuK α – Cu, SeL α – PbSe, PbM α – PbWO $_4$.

Регистрация спектра комбинационного рассеяния света (КР) проводилась с помощью спектрометра Horiba LabRAM HR Evolution, оснащенного оптическим микроскопом Olympus BX 41, голографической решеткой (600 штрих/мм) и CCD-детектором на основе кремния с Пельтье-охлаждением. Источником монохроматического возбуждающего излучения служил полупроводниковый лазер с рабочей длиной волны излучения 532 нм и выходной мощностью 10 мВт. Эффективный диаметр лазерного пучка вблизи поверхности образца составил около 0,9 мкм. КР-спектры регистрировались в диапазоне 100–4000 см $^{-1}$ со спектральным разрешением ~ 2 см $^{-1}$.

Для получения рентгенодифракционных данных предварительно изученные электронно-зондовым методом и КР-спектроскопически зерна извлекались из шлифов и анализировались с помощью монокристалльного дифрактометра Agilent SuperNova с детектором Pilatus 200K Dectris на MoK α -излучении при ускоряющем напряжении 50 кВ и силе тока 0,8 мА. Расстояние образец – детектор составляло 68 мм, время экспозиции 15 мин.

Результаты

Мунакатаит был найден при электронно-зондовом исследовании образцов кварца с первичными сульфидами и гипергенной минерализацией. Мунакатаит слагает прозрачные со стеклянн

блеском волокнистые агрегаты голубого цвета размером до 0,5 × 0,06 мм, выполняющие прожилки в кварце с церусситом (рис. 4). Отдельные волокна мунакатаита не превышают 0,01–0,03 мм в длину (рис. 5 и 6). В данной ассоциации также установлены Se-содержащий линарит, англезит, церуссит, каледонит, леджиллит, галенит и ковеллин. Мунакатаит обнаружен только в одном образце.

В составе мунакатаита электронно-зондовым методом установлены только Cu, Pb, S, Se и O. Химический состав минерала (мас.%, содержание H $_2$ O рассчитано по стехиометрии, среднее значение по трем анализам): CuO 18,95, PbO 54,30, SeO $_2$ 12,74, SO $_3$ 10,25, H $_2$ O 4,38, сумма 100,62. Он отвечает эмпирической формуле (расчет сделан на общую сумму атомов O, равную 11, учитывая теоретическое количество OH, равное 4) Pb $_{2,00}$ Cu $_{1,96}$ Se $^{4+}_{0,94}$ S $_{1,05}$ O $_7$ (OH) $_4$.

На рис. 7. приведен КР-спектр мунакатаита в диапазоне 100–1200 см $^{-1}$ (область O–H-валентных колебаний OH-групп не приведена, т.к. соответствующие полосы экранируются сильной люминесценцией). В КР-спектре (рис. 7) характерно присутствие интенсивных синглетов при 965 и 795 см $^{-1}$, относящихся к симметричным S–O- и Se–O-валентным колебаниям. Искаженность сульфатных тетраэдров проявляется в присутствии «запрещенной» для симметричной группы SO $_4$ полосы при 1040 см $^{-1}$ – вырожденная мода F $_2$ (v $_3$) – асимметричные валентные колебания сульфатных групп. Дублет 437 + 466 см $^{-1}$ обусловлен деформационными колебаниями группы SO $_4^{2-}$ – мода E(v $_2$) – и Cu–O-валентными колебаниями (возможно, это смешанные резонансные моды с участием колебаний обоих типов). Полоса

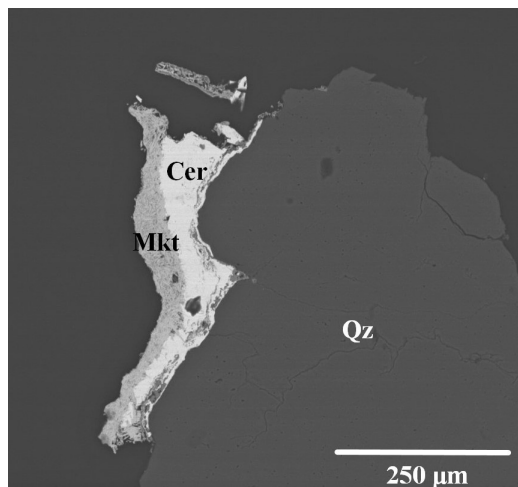


Рис. 4. Фрагмент прожилки мунакатаита (Mkt) с церусситом (Cer) и кварцем (Qz). РЭМ-фото в отраженных электронах А.В. Касаткина.

при 617 см^{-1} относится к деформационным – $F_2(\nu_4)$ – колебаниям группы SO_4^{2-} . Полосы при 521 см^{-1} и $344 + 381\text{ см}^{-1}$ связаны с симметричными и асимметричными деформационными колебаниями аниона SeO_3^{2-} (моды ν_2 и ν_4 соответственно). Сла-



Рис. 5. Сферолитоподобные выделения и волокнистые агрегаты мунакатаита на кварце. РЭМ-фото в отраженных электронах Л.В. Бадьяновой.

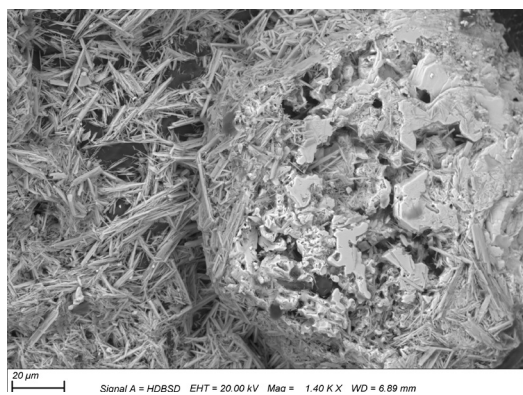


Рис. 6. Волокнистые агрегаты мунакатаита. РЭМ-фото в отраженных электронах Л.В. Бадьяновой.

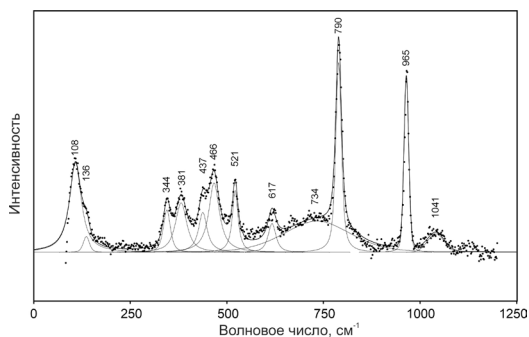


Рис. 7. КР-спектр мунакатаита из Имеретинского участка. Пунктир – измеренный спектр; черная кривая, аппроксимирующая пунктир, – суперпозиция фойтговских пиков (серые), полученных в результате разложения спектра на индивидуальные полосы.

бые полосы в интервале $630\text{--}750\text{ см}^{-1}$ могут быть обусловлены как асимметричными валентными колебаниями SeO_3^{2-} , так и деформационными колебаниями фрагмента $\text{Cu}\cdots\text{O}\cdots\text{H}$. Более низкочастотные (ниже 200 см^{-1}) полосы связаны с решеточными модами с трансляционных и либрационных колебаний анионов SeO_3^{2-} и SO_4^{2-} . Отнесение полос аниона SeO_3^{2-} произведено в соответствии с данными работ Frost and Keeffe, 2009; Kasatkin et al., 2014, и Mills et al., 2014. Отметим, что КР-спектр мунакатаита из Кавказского заповедника сходен со спектрами мунакатаита из рудника Toporah-Belmont, Аризона, США, № R110005 и R110006 из базы данных RRUFF.

Полученные монокристалльным методом параметры моноклинной элементарной ячейки соответствуют мунакатаиту: $a = 9.788(2)$, $b = 5.673(2)$, $c = 9.293(2)\text{ \AA}$, $\beta = 102.42(2)^\circ$, $V = 503.9(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$.

Обсуждение

Мунакатаит $\text{Pb}_2\text{Cu}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ впервые был описан в кварцевых жилах месторождения Като на японском острове Кюсю (Matsubara et al., 2008). Минерал изоструктурен шмидериту $\text{Pb}_2\text{Cu}_2(\text{Se}^{6+}\text{O}_4)(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)(\text{OH})_4$, являясь его сульфатным аналогом, и родственен линариту (Kampf et al., 2010). От последнего мунакатаит отличается еще и удвоением параметра c моноклинной ячейки.

По физическим свойствам линарит и мунакатаит близки, поэтому авторы первого описания минерала предсказывали новые находки минерала вследствие переизучения линарита с разных месторождений (Matsubara et al., 2008). Действительно, за прошедшие годы мунакатаит был установлен еще более чем в двух десятках местонахождений в таких странах, как Австралия, Австрия, Испания, Канада, Намибия, США, Франция, Чехия (данные с веб-сайта www.mindat.org).

На территории Российской Федерации минерал обнаружен впервые, что неудивительно, учитывая в целом чрезвычайную редкость Se-минерализации, как первичной, так и гипергенной, на отечественных объектах. На Имеретинском участке Кавказского заповедника мунакатаит оказался единственным минералом с видообразующим селеном. Кроме того, установлено ограниченное изоморфное вхождение селена в состав линарита (до 2.67 мас.% SeO_2 , или 0.10 а.ф. в расчете на $\text{S} + \text{Se} = 1$). Источником селена для мунакатаита и Se-содержащего линарита, по всей видимости, являются сульфиды, в которых этот элемент может присутствовать в следовых количествах. Так, электронно-зондовым анализом зафиксировано до 0.11 мас.% Se в галените и до 0.25% в ковеллине. Однако мы не исключаем новых находок, в которых при дальнейших исследованиях

могут быть обнаружены и первичные минералы с Se в качестве виодообразующего элемента.

Благодарности

Авторы признательны Ф. Нестоле (Университет Падуи, Италия) за проведение монокристалльной съемки мунакатаита, М.М. Моисееву – за помощь в проведении полевых работ, а В.Ю. Карпенко –

за конструктивные замечания. Интерпретация КР-спектра выполнена в соответствии с темой государственного задания, номер государственной регистрации АААА-А19-119092390076-7. Полевые работы и электронно-зондовые исследования – в рамках тем госзадания с номерами регистрации АААА-А18-118022890106-4 и АААА-А18-118022890108-8.

Список литературы:

Лаврищев В.А., Греков И.И., Башкиров А.Н. Государственная геологическая карта РФ м-ба 1: 200 000. Изд. 2-е. Серия Кавказская. Лист К-37-V (Красная Поляна). 2002.

Frost R.L., Keeffe E.C. Raman spectroscopic study of the selenite mineral: ahlfeldite, $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Journal of Raman Spectroscopy. 2009. Vol. 40(5). P. 509–512.

Kampf A.R., Mills S.J., Housley R.M. The crystal structure of munakataite, $\text{Pb}_2\text{Cu}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, from Otto Mountain, San Bernardino County, California, USA // Mineralogical Magazine. 2010. Vol. 74. P. 991–998.

Kasatkin A.V., Plášil J., Marty J., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Lykova I.S. Nestolaite, $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral from the Little Eva mine, Grand County, Utah, USA // Mineralogical Magazine. 2014. Vol. 78. P. 497–505.

Matsubara S., Mouri T., Miyawaki R., Yokoyama K., Nakahara M. Munakataite, a new mineral from the Kato mine, Fukuoka, Japan // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 2008. Vol. 103. P. 327–332.

Mills S.J., Kampf A.R., Christy A.G., Housley R.M., Thorne B., Chen Y.S., Steele I.M. Favreaite, a new selenite mineral from the El Dragón mine, Bolivia // European Journal of Mineralogy. 2014. Vol. 26(6). P. 771–781.