



Новые данные об изоморфном ряде либетенит–цинколибетенит: минералы из проявления Ходжа-Рушной-Мазар (Ю. Фергана, Кыргызстан) и месторождения Кестер (Якутия)

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

¹Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, mineralab@mail.ru

²Институт наук о Земле, СПбГУ, Санкт-Петербург

Получены новые данные для ряда либетенит $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ – цинколибетенит $\text{CuZn}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ из ванадиносных углеродисто-кремнистых сланцев проявления Ходжа-Рушной-Мазар (Ю. Фергана, Кыргызстан) и зоны окисления оловянного месторождения Кестер (Якутия, Россия). Либетенит из Кыргызстана образует радиально-лучистые агрегаты призматических кристаллов. Диапазон содержаний цинка в них от 13.1 до 19.6 мас.% ZnO (что соответствует от 0.38 до 0.58 а.ф. Zn). Характерной является устойчивая примесь ванадия (от 0.3–0.4 до 0.7 мас.% V). Либетенит из Якутии образует несколько морфологических разновидностей: дипирамидальные изометрического облика, дипирамидальные уплощенные, а также призматические кристаллы, нарастающие на кристаллы аугелита либо кварца. Содержания ZnO в них еще более изменчивы и достигают почти 21 мас.%, что соответствует 0.63 а.ф. Zn. Формально анализы с $\text{Zn} > 0.5$ а.ф. относятся к высокомедному цинколибетениту. Для большинства анализов содержания ZnO составляют в среднем от 13 до 17 мас.% и тяготеют к соединению промежуточного состава $\text{Cu}(\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{PO}_4)(\text{OH})$. В либетените из Кестера присутствует мышьяк (до 11.8 мас.% As_2O_5). Две близкорасположенные интенсивные линии (101) и (011) в порошковой диаграмме либетенита хорошо разрешаются для бесцинковых разновидностей, однако в высокоцинковом либетените и в цинколибетените они могут накладываться и их разрешение требует более медленной скорости съемки. Показано плавное возрастание объема элементарной ячейки от бесцинкового либетенита (396.8 \AA^3) через цинкособержащие его разновидности (400.6 и 402.1 \AA^3) к цинколибетениту (404.5 \AA^3). Приведены плотность, микротвердость, оптические свойства, рамановские спектры минералов ряда либетенит – цинколибетенит из Ю. Ферганы и Якутии.

Ключевые слова: либетенит, цинколибетенит, углеродисто-кремнистые сланцы, цинк, ванадий, мышьяк, Ходжа-Рушной-Мазар, Кестер.

Либетенит – $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (пр. гр. *Pnnm*) – второстепенный минерал зоны окисления многих полиметаллических месторождений. На сайте www.mindat.org приводится список из более чем 250 местонахождений этого минерала. Гораздо реже встречаются его цинкособержащие разновидности. Имеющий тот же тип химической формулы тарбутит $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ не является полным ана-

логом либетенита, поскольку относится к иному структурному типу (пр. гр. *P1*). Еще в начале XX века на руднике Брокен-Хилл (Broken Hill) в Северной Родезии (ныне рудник Кабве (Kabwe) в Замбии) была сделана находка водного фосфата меди и цинка, который был первоначально диагностирован как весцелиит [Spencer, 1908], позже – как цинкособержащий либетенит [Guillemín, 1956],

а спустя почти столетие с момента находки получил статус самостоятельного минерала с идеализированной формулой конечного члена $\text{CuZnPO}_4(\text{OH})$ и был назван цинколибетенитом [Braithwaite et al., 2005]. Изучение кристаллической структуры цинколибетенита показало, что у него, как и у либетенита, присутствуют две самостоятельные позиции катионов: (1) в тригонально-бипирамидальной и (2) в искаженной октаэдрической координации. В либетените обе они заняты атомами меди, а в цинколибетените первая позиция избирательно заселяется цинком [Cordsen, 1978; Braithwaite et al., 2005].

Чуть позже находка цинколибетенита была описана в Австралии, по случайному совпадению на руднике с таким же названием Брокен-Хилл (Broken Hill) [Williams et al., 2006]. На сайте www.mindat.org можно найти указания на более чем десяток местонахождений этого минерала в США, Португалии, Испании, Чили, Намибии, Японии. Однако лишь две упомянутые публикации [Braithwaite et al., 2005; Williams et al., 2006] содержат аналитические данные по цинколибетениту с отношением $\text{Cu}:\text{Zn} \sim 1$, т.е. близкому к идеализированной формуле минерала.

В связи с этим нам представилось интересным описать минералы ряда либетенит–цинколибетенит (с ZnO от 13.1 до 19.6 мас.%, что соответствует от 0.38 до 0.58 а.ф. Zn), диагностизированные при изучении гипергенной минерализации в углеродисто-кремнистых ванадиеносных сланцах юга Ферганской долины (Кыргызстан).

При подготовке статьи мы решили дополнительно проверить содержание цинка в имеющихся в коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (далее Минмузей РАН) образцах либетенита из местонахождений различных типов. Среди таковых оказались образцы из коллекции В.И. Степанова, записанные как « Zn -либетенит» и «цинксоодержащий либетенит», из олово-танталового месторождения Кестер (Верхоянский р-н, Якутия).

Вариации содержаний цинка и меди в этих образцах оказались еще шире, чем в материале из Кыргызстана (табл. 2). Эти данные, а также результаты порошкового рентгеновского изучения позволили расширить представления об изоморфном ряде между либетенитом и цинколибетенитом¹.

Краткие сведения о геологии объектов, откуда происходят изученные образцы

В южной части Ферганской долины распространены черносланцевые породы, выходы которых субмеридионально протягиваются вдоль предгорий Алайского хребта более чем на 200 км (между $70^{\circ}25' - 72^{\circ}40'$ в.д.) в виде серии цепочек олистолитовых блоков-останцов с повышенными содержаниями V , Cu , Ni , Zn , U . Изучение этих пород было начато еще Д.И. Мушкетовым и В.Н. Вебером, которые занимались составлением геологической карты региона [Вебер, 1913]. Детальное их исследование было предпринято в связи с поисками аналогов Тюя-Муюнского радий-уранового месторождения, сначала Радиевой экспедицией 1914–1916 гг., а впоследствии отрядами Памиро-Таджикской экспедиции 1929–1935 гг. [Щербаков, 1924, 1931; Преображенский, 1926; Ферсман, 1928; Самойло, Флоренский, 1934; и др.]. Подробные сведения по истории изучения, геологии и минералогии этих сланцев приведены нами ранее [Карпенко, 2010; Карпенко и др., 2004_{1,2}, 2009, 2011 2016; Агаханов и др., 2005]. Наиболее крупные из олистолитовых блоков (Кара-Чагыр, Охна) разведывались на уран [Лабунцов, 1943], а Кара-Танги даже эксплуатировалось как небольшое урановое месторождение в начале 1970-х годов (В.М. Роговой, устное сообщение).

Огромный интерес представляет Cu-Ni-Zn -минерализация в зоне окисления этих месторождений и проявлений, где встречены Ni-Zn -содержащий фольбоортит («узбекит») [Курбатов, Игнатова, 1926; Карпенко и др., 2016], коловратит – Ni-Zn -ванадат, требующий уточнения [Вернадский, 1922], анкиновичит $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Al}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Карпенко и др., 2004₂], альванит $(\text{Zn}, \text{Ni})\text{Al}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [Карпенко, 2010], кыргызстанит $(\text{Zn}, \text{Ni})\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [Агаханов и др., 2005], никельальюмит $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [Карпенко и др., 2004₁; Karpenko et al., 2023], а также курумсацит $(\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu})_8\text{Al}_8\text{V}_2\text{Si}_5\text{O}_{35} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ и серия близких к курумсакиту недиагностированных Zn-Ni -алюмо-силикатов [Карпенко, 2010].

Выходы углеродисто-кремнистых сланцев, в которых встречен цинксоодержащий либетенит, давно известны как проявление «коловратитов» Ходжа-Рушнай-Мазар [Щербаков, 1924]. Они расположены в правобережной части среднего

¹В связи с широкой вариативностью содержаний цинка в изученных образцах, что в свою очередь ведет к возможному присутствию в одном кристалле либо зерне формально двух минеральных видов – либетенита и цинколибетенита, для обозначения фаз, относящихся к ряду либетенит – цинколибетенит, мы будем пользо-

ваться термином «либетениты» (во множественном числе). Термины же «либетенит» и «цинксоодержащий либетенит» здесь используются в применении к минеральному виду с формулой $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, включая его Zn -содержащую разновидность $\text{Cu}(\text{Cu}, \text{Zn})(\text{PO}_4)(\text{OH})$.

течения р. Исфайрамсай (Испайрам) близ кишлака Валакиш (в современном территориальном делении относятся к Кадамджайскому району Баткенской области Кыргызстана), в 2 км на восток-юго-восток от останца Кара-Чагыр. Площадь означенных выходов составляет более тысячи квадратных метров, они сложены углеродисто-кремнистыми сланцами, залегающими среди строматолитовых известняков маляранского меланжевого комплекса ранне-среднекаменноугольного возраста [Белов и др., 1989]. Для самих же углеродистых пород четкую стратиграфическую привязанность установить в большинстве случаев не удастся, и их считают отторженцами пород кембрийско-силурийского возраста.

Выходы этого останца частично вскрыты разведочной канавой длиной около 10 м, обнажающей зону, пронизанную кварцевыми прожилками и трещинами, в которых развиваются вторичные минералы ванадия (метахьюэттит, полимеризованные декаванадаты группы паскоита), а также разнообразные фосфаты, в том числе V- и (или) Cr-содержащие, среди которых диагностированы миниюлит, флюеллит, крандаллит, варисцит, вудхаузеит, невадаит [Карпенко и др., 2009; Карпенко, 2010; Coorper et al., 2014], а также описываемый нами либетенит.

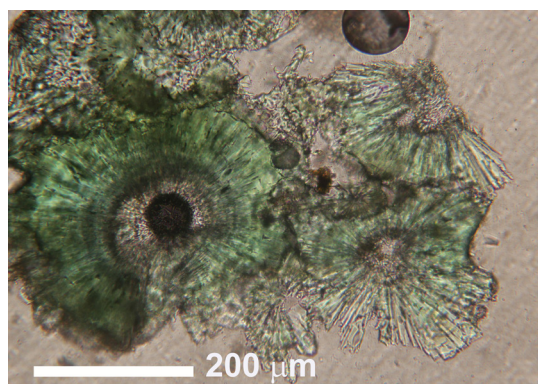
Геологическая характеристика олово-танталового грейзенового месторождения Кестер детально описана в ряде публикаций [Вронский, Островский, 1945; Устиев, 1945; Павловский и др., 2015; Холмогоров, 1989]. Месторождение приурочено к олово-литиевым аляскитовым гранитам Арга-Ыннах-Хайского интрузива мезозойского возраста и связанным с ними пегматитами и грейзенами. Оловянная минерализация представлена преимущественно касситеритом, в меньшей степени кестеритом и продуктами его

изменения [Вронский, Островский, 1945; Иванов, Пятенко, 1959; Чистякова и др., 1977]. Особенностью этого объекта является обильная фосфатная минерализация, представленная монтебразитом, который встречается в виде мощных пластообразных тел (в литературе он отмечался как «гебронит», или амблигонит, хотя приводимые анализы соответствуют монтебразиту), относительно крупными скоплениями аугелита, карбонатсодержащим апатитом (франколитом), псевдомалахитом, бирюзой, либетенитом и рядом других фосфатов [Устиев, 1945; Мелентьев и др., 1968; Кокунин, 2011; Lykova, Varlamov, 2017]. Среди последних отметим недавно открытые батагаит $\text{CaZn}_2(\text{Zn,Cu})_6(\text{PO}_4)_4(\text{PO}_3\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, епифановит $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и сергейсмирновит $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [Yakovenchuk et al., 2018; Яковенчук и др., 2017, 2022].

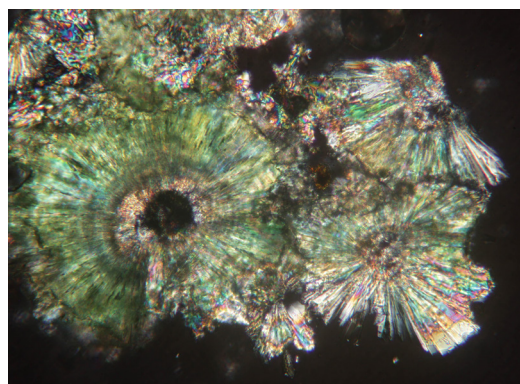
Облик и физические свойства

Либетенит на проявлении Ходжа-Рушнай-Мазар образует почковидные травяно-зеленые сферолитовые (радиально-лучистые в сечении) агрегаты (рис. 1), развивающиеся по трещинам в описываемых выше окварцованных углеродисто-кремнистых ванадиеносных сланцах. Кристаллы либетенита имеют призматический габитус, длина их составляет от 0.1 до 0.4 мм. В поперечных срезах сечения кристаллов прямоугольные, близкие к квадратному (рис. 2), со сторонами до 20 мкм. С либетенитом тесно ассоциирует флюеллит, который образует щетки мелких серых изометричных кристаллов размерами 0.2–0.3 мкм; на них местами нарастают сферолиты либетенита. Изредка на либетените наблюдаются скопления мельчайших спутанно-игольчатых масс метахьюэттита коричневатого-бронзового цвета.

Либетенит на Кестере образует кристаллы нескольких морфологических типов –



а



б

Рис. 1. Радиально-лучистое строение сферолитов либетенита, шлиф, комбинированный проходящий и отраженный свет: а – при одном николе, б – в скрещенных николях.

дипирамидальные изометрического облика, дипирамидальные уплощенные и призматические, нарастающие на кристаллы аугелита или кварца. Размеры кристаллов либетенита варьируют от 0.1 до 5 мм. Детальная характеристика музейных образцов либетенита из Кестера приведена в табл. 1.

Изученные нами минералы оптически отрицательные двуосные. Для призматических кристаллов как из Кестера, так и из Ходжа-

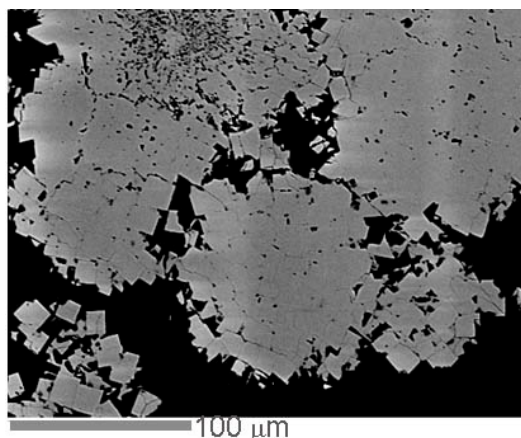


Рис. 2. Поперечные сечения верхних частей сферолитов Zn-содержащего либетенита, видны близкие к квадратным поперечные сечения кристаллов. Изображение в режиме BSE.

Рушной-Мазара удлинение отрицательное, наблюдается очень слабый плеохроизм: от бледно-желтоватого по N_p до зеленоватого по N_g .

Плотность изученных либетенитов из обоих местонахождений была определена путем уравнивания в водном растворе жидкости Клеричи в стеклянном капилляре (для якутского материала использовались расщепленные темно-зеленые кристаллы из обр. ST4732) и составила $3.97(1) \text{ г/см}^3$. Для максимального снижения возможности химического взаимодействия между минералом и компонентами раствора сначала изготавливался раствор с плотностью, близкой к расчетной, а затем в него погружались зерна. Плотность жидкости оценивалась по показателю преломления, который измерялся в полой призме на однокружном гониометре методом полного внутреннего отражения.

Микротвердость измерена на приборе ПМТ-3 (тарированном по NaCl) при нагрузках 25–50 г. Для либетенита из Кестера (обр. ST 7432, расщепленные темно-зеленые кристаллы в произвольных сечениях) эта величина составила $VHN = 470$ (среднее по трем замерам, разброс 450–490), что соответствует 4.5 по шкале Мооса. Для либетенита из Кыргызстана микротвердость удалось измерить лишь для агрегатов – в продольном сечении она составила $VHN = 150$ (среднее по трем замерам, разброс 120–180), в поперечных сечениях $VHN = 520$ (среднее по четырем замерам, разброс 490–540).

Таблица 1. Краткая характеристика проанализированных образцов либетенита из месторождения Кестер, Яно-Адычанский р-он, Вост. Якутия (коллекция В.И. Степанова, Минмузей РАН)

Номер образца, наименование	Краткая характеристика	Разброс содержаний ZnO, мас. % (а.ф.)
ST 7431 либетенит Zn-содержащий	Корочки радиально-лучистых агрегатов, образованные призматическими слегка расщепленными кристаллами либетенита насыщенного зеленого цвета длиной 1.0–1.5 мм, нарастающие на зональные кристаллы (от 1 до 15 мм в поперечнике) кварца – от прозрачного бесцветного до молочно-белого, а местами – на корки тонкозернистого мусковита желтоватого цвета, покрывающие кристаллы кварца.	7.3–18.5 (0.21–0.55)
ST 7432 цинколибетенит	Нарастающий на аугелит (кристаллы 2–3 мм) либетенит в виде кристаллов двух генераций: (1) темно-зеленые изометричные ромбо-дипирамидальные слаборасщепленные размером до 5 мм (в среднем 1–1.5 мм) и (2) мелкие желтовато-зеленые (0.1–0.2 мм), как одиночные, так и образующие мелкокристаллические корки; последние нарастают как непосредственно на кристаллы аугелита, так и на темно-зеленые кристаллы 1-й генерации.	9.4–20.9* (0.28–0.63)
ST 7443 аугелит	Друза молочно-белых, местами полупрозрачных кристаллов аугелита размером до 1.7 см, частично обросшая бледно-зеленой сферолитовой коркой, сложенной игольчатыми кристаллами Zn- и Al-содержащего фторapatита, на которую, в свою очередь, нарастают мелкие (0.1 × 1.0 мм) уплощенные, ромбовидные кристаллы либетенита травяно-зеленого цвета.	0.0–4.0 (0.0–0.12)

*Данные для кристаллов 1-й генерации.

Химический состав

Полуколичественный химический состав изученных образцов либетенитов, а также минералов из ассоциации с ними, ополучен на сканирующем электронном микроскопе CamScan 4D с ЭДС Link и управляющей системой INCA. Количественный состав изучен на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL Superprobe 733, оборудованном ЭДС с управляющей системой INCA Energy 350, условия анализа – ускоряющее напряжение 20 kV, ток зонда 2 nA, с использованием следующих стандартов: LaPO_4 (P), Cu метал. (Cu), ZnS (Zn), V_2O_5 (V), InAs (As).

Нами выполнено 25 микрозондовых анализов для минерала из проявления Ходжа-Рушнай-Мазар, которые показали вариации в содержании цинка от 13.1 до 19.6 ZnO мас.%, что соответствует от 0.38 до 0.58 а.ф. Zn. Статистика показывает, что между содержаниями меди и цинка имеется заметная обратная корреляция (рис. 3). Для большинства анализов отношение Cu(а.ф.)/Zn(а.ф.) близко к $\sim 1.5:0.5$, при этом несколько анализов, в которых Zn > 0.5 а.ф., формально можно отнести к высокомедистому цинколибетениту $\text{Cu}(\text{Zn,Cu})(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (табл. 1. ан. 2, 3) (см. обсуждение). Следует отметить устойчивую примесь ванадия в большинстве анализов (V до 0.72 мас.%, в среднем 0.3–0.4).

Представительные анализы образцов из месторождения Кестер приведены в табл. 1 (всего выполнено 17 анализов). Вариации содержания цинка в них оказались гораздо шире: от 0 до 21 мас.% ZnO, что соответствует 0.63 а.ф. Zn; для двух третей анализов содержание цинка составило от 13 до 17 мас.% ZnO, что близко к соединению промежуточного состава $\text{Cu}(\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{PO}_4)(\text{OH})$, а часть анализов формально соответству-

ет высокомедистому цинколибетениту (рис. 3). Также следует отметить широкие вариации по содержанию мышьяка. Они проявляются в ярко выраженной зональности многих кристаллов в режиме изображения в отраженных электронах (BSE), где близкие к краевым частям зоны нередко оказываются обогащенными мышьяком (до 11.8 мас.% As_2O_5 , или 0.26 а.ф. As) (рис. 4), причем эта зональность не связана с содержанием цинка, которое в таких кристаллах остается относительно равномерным (табл. 2). Отметим, что незначительное количество мышьяка (0.41 мас.% As_2O_5) отмечено в минерале из Брокен-Хилл (Broken Hill), Австралия [Williams et al., 2006].

Наряду с образцами из Ходжа-Рушнай-Мазара и Кестера нами были изучены образцы либетенита из систематической коллекции Минмузея РАН, происходящие из ряда полиметаллических месторождений ДР Конго (с территорий современных провинций Луалаба и Верхняя Катанга) (обр. № 64324, 72766, 76857, 86666, 90506), из штата Аризона, США (обр. 88349, 89443, 91817), из Меднорудянского месторождения (Ср. Урал, обр. 32934) и из места первого описания этого минерала – месторождения Любетова (Lubietova) в Словакии (обр. 80543). Во всех них содержание цинка оказалось ниже предела обнаружения при рутинном электронно-зондовом анализе.

Рентгеновские данные

Рентгеновские порошкограммы либетенитов из Кестера (обр. ST7432) и Ходжа-Рушнай-Мазара, а также для сравнения – обычного бесцинкового либетенита из Меднорудянского месторождения (обр. 32934) были первоначально получены фотометодом в камере Дебая-Шерера РКУ-86 (CrK α -излучение, V-фильтр). При рас-

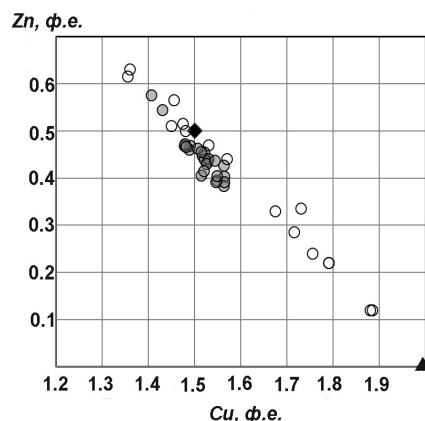
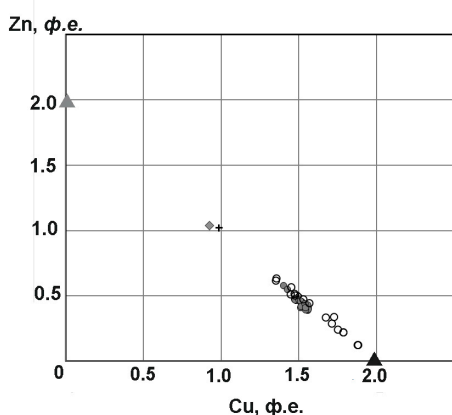


Рис. 3. Зависимость Zn:Cu (формульные единицы) в ряду $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ – $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (▲ – либетенит, ▲ – тарбутит, + – цинколибетенит, Kabwe, Замбия; ◆ – цинколибетенит, Broken Hill, Австралия; ◆ – $(\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Cu}(\text{PO}_4)(\text{OH})$; в кружках – наши данные (Zn-содержащие либетениты и цинколибетениты): (● – Ходжа-Рушнай-Мазар, Киргизия; ○ – Кестер, Якутия, Россия). Справа – детализация наших данных.

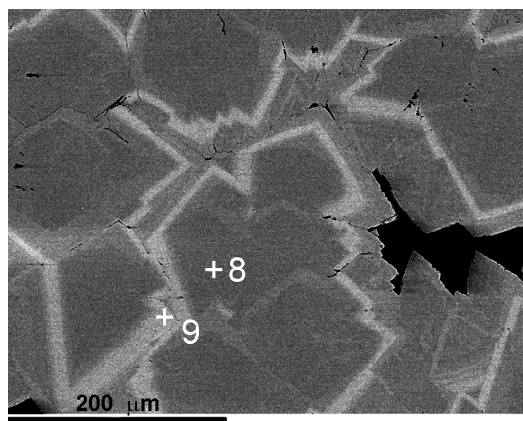


Рис. 4. Кристаллы цинксо­дер­жа­ще­го либетенита, Кестер, Якутия. Зональ­ность обусловлена вариациями содержания As. Точки 8 и 9 со­от­вет­ст­вуют номерам ана­ли­зов в табл. 1. Обр. ST 7431, коллекция В.И. Степанова, Минмузей РАН. Изображение в режиме BSE.

чете дебаграмм мы обратили внимание, что у высокоцинкового либетенита как из Южной Ферганы, так и из Якутии вместо двух линий в диапазоне $d/n = 4.75... 4.85 \text{ \AA}$ с индексами (011) и (101), которые хорошо разрешаются на дебаграммах обычного бесцинкового либетенита, имеется лишь одна интенсивная широкая линия с межплоскостным расстоянием 4.80 \AA . Сразу поясним, что индиферирование порошкограммы обычного либетенита проведено в установке ромбической элементарной ячейки $a > b > c$ для удобства сравнения с цинколибетенитом, параметры ячейки которого приводятся именно в таком соотношении (для обычного либетенита в справочной литературе параметры ячейки приводятся, как правило, для установки $a < b > c$). В рентгеновских порошкограммах обоих образцов цинколибетенита, которые опубликованы в литературе [Braithwaite et al., 2005; Williams et al., 2006], в этой области также указывается лишь одна экспериментально

Таблица 2. Химический состав цинксо­дер­жа­ще­го либетенита и цинколибетенита из Ходжа-Рушнай-Мазар (Ю. Фергана, Кыргызстан) (1–4), Кестера (Якутия) (5–9), Kabwe (Замбия) (10) и Broken Hill (Австралия) (11)

Компоненты	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CuO	52.25	50.27	47.54	46.72	57.40	44.04	58.43	48.57	47.38	32.55	31.29
ZnO	13.77	15.36	18.48	19.57	7.96	20.94	7.31	17.30	16.30	33.73	35.85
P ₂ O ₅	30.04	30.22	30.43	30.20	26.92	26.94	27.41	27.43	21.52	29.33	30.25
As ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	2.92	3.45	1.92	3.27	11.77	н.п.о.	0.46
H ₂ O**	3.34	3.30	3.18	3.43	3.88	3.62	4.08	3.56	3.27	3.72	3.34
Сумма	99.40	99.15	99.63	99.92	99.08	98.99	99.15	100.13	100.24	99.33	101.19
Расчет на сумму катионов 3 а.ф.											
Cu	1.56	1.52	1.43	1.41	1.77	1.36	1.80	1.48	1.49	0.99	0.93
Zn	0.40	0.45	0.54	0.58	0.24	0.63	0.22	0.52	0.50	1.01	1.05
P	1.01	1.02	1.03	1.02	0.93	0.93	0.94	0.94	0.76	1.00	1.01
As ⁵⁺	-	-	-	-	0.06	0.07	0.04	0.07	0.26	-	0.01
O ²⁻	4.04	4.08	4.12	4.08	3.96	4.00	3.92	4.04	4.08	4.00	4.08
(OH)	0.89	0.88	0.85	0.92	1.05	0.98	1.10	0.97	0.92	1.00	0.90

Примечание.

1–9 – наши данные: 1–4 – Ходжа-Рушнай-Мазар, Кыргызстан (* V = 0.49 мас.%, что соответствует 0.02 а.ф. V, 4 – анализ с наибольшим содержанием ZnO); 5–9 – Кестер, Якутия, Россия; 5, 6 – обр. ST7432 (темно-зеленые слабобрасщенные ромбо-дипирамидальные кристаллы на аугелите); 7–9 – обр. ST7431 (темно-зеленые призматические кристаллы (8 и 9 – центральная и краевая части одного из зональных кристаллов соответственно); 10 – [Braithwaite et al., 2005; 11 – Williams et al., 2006]; ** вся вода, в том числе и для анализов 10 и 11, рассчитана нами исходя из баланса зарядов; н.п.о. – содержания ниже предела обнаружения.

Таблица 3. Рентгеновские порошковые данные для либетенитов

Цинколибетенит Kabwe, Замбия [Braithwaite et al., 2005]*		Либетенит Zn-содержащий, Кестер (наши данные)		Либетенит Zn-содержащий, Ходжа-Рушнай-Мазар (наши данные)		Либетенит, обр. 32934 Меднорудянского м-ние (наши данные)		hkl
<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	
5.8676	39	5.87	87	5.85	100	5.82	100	110
4.8063	–	4.820	100	4.809	60	4.82	79	101
4.7937	100	4.778	64	4.791	50	4.756	58	011
						4.102	3	111
3.7243	11	3.731	51	3.722	58	3.726	19	210
3.6993	22	3.675	11	3.680	12	3.637	5	120
						2.945	3	002
2.9351	33	2.927	58	2.923	76	2.911	26	220
2.6325	47	2.643	35	2.637	44	2.649	12	310
2.6287	–	2.627	73			2.628	19	112
		2.590	12			2.609	6	221
						2.563	10	130
2.5135	10	2.524	8	2.517	2	2.533	5	301
		2.469	3	2.472	1	2.448	6	031
2.4049	19	2.409	34	2.406	5	2.414	12	311
2.4031	–							202
		2.385	21	2.387	2	2.380	10	022
						2.350	5	131
2.3073	–	2.308	28			2.312	10	212
2.3040	18			2.305	2			320
2.3015	–							122
				2.280	3	2.267	2	230
		2.072	7	2.074	5	2.072	5	222
		1.965	3	1.963	1	1.970	3	312
		1.943	2	1.948	2	1.935	4	330
						1.924	5	132
1.9119	9			1.914	2	1.912	5	411
		1.908	5					013
						1.864	6	141
						1.830	2	331
		1.881	3			1.815	2	240
		1.813	2	1.813	1			322
				1.804	2	1.790	3	232
						1.778	2	421
				1.753	1	1.7362	2	241
1.7004	6	1.705	10	1.702	3	1.7095	14	402
1.6892	11	1.676	3	1.677	1	1.6632	9	042
		1.637	5	1.637	5	1.6441	5	510
1.6298	–					1.6271	3	223
1.6285	9	1.625	9	1.625	1	1.6193	12	332
		1.610	2	1.608	3			501
						1.6069	2	303
		1.593	2	1.594	4	1.5929	4	431
						1.5844	11	013, 150
				1.574	6			051
1.5729	9	1.573	4	1.564	3	1.5574	3	133
1.5723	–					1.5745	7	313, 422
1.5643	6	1.559	5	1.559	6	1.5461	12	242, 520
1.5609	5					1.5296	3	151
						1.5055	3	250
1.4703	9					1.4719	8	004

* Все порошковые данные (включая значащие цифры и шрифт) приводятся строго в соответствии со ссылкой. Наклонным шрифтом указаны расчетные отражения, которые не были зафиксированы на порошковой диаграмме [Braithwaite et al., 2005].

Таблица 4. Параметры ромбической элементарной ячейки либетенита и цинколибетенита

Минерал	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	Источник
Цинколибетенит, Kabwe, Замбия	8.326	8.260	5.877	404.5	[Braithwaite et al., 2005]
Цинколибетенит, Broken Hill, Австралия	8.323(1)	8.251(1)	5.861(1)	402.5(1)	[Williams et al., 2006]
Цинколибетенит, Кестер, Якутия, обр. ST 7432 (Минмузей РАН)	8.3759(8)	8.1682(9)	5.8762(6)	402.03(7)	Наши данные
Либетенит Zn-содержащий, Ходжа-Рушнай-Мазар, Кыргызстан	8.351(1)	8.169(2)	5.872(1)	400.60(2)	Наши данные
Либетенит, Медно-рудянское м-ние, обр. 32934 (Минмузей РАН)	8.3730(4)	8.0617(3)	5.8786(2)	396.81(3)	Наши данные

наблюдаемая линия с индексом (011), хотя, согласно расчетам, интенсивное отражение (101), пусть и достаточно близко расположенное к (011), должно однозначно присутствовать для данной пространственной группы. Поэтому, несмотря на то, что структура цинколибетенита ранее уже была решена [Braithwaite et al., 2005], возникло предположение, не относятся ли цинколибетенит, равно как и высокоцинковый либетенит, к иной пространственной группе, нежели бесцинковый либетенит, хотя авторы первого описания объясняют отсутствие линии (101), а также ряда других линий, к примеру, (112), наложениями на более интенсивные соседние [Braithwaite et al., 2005]. Для прояснения этого вопроса нами были получены более прецизионные порошковые дифрактограммы на дифрактометре ДРОН-2 (условия съемки: Fe-анод, Mn-фильтр, шаговый режим, время набора в точке 5 с), на которых в диапазоне с d/n от 4.75 до 4.85 Å однозначно проявились два близко расположенных отражения, которые индексируются как (101) и (011) (табл. 3, рис. 5).

Параметры элементарных ячеек образцов либетенита из Ходжа-Рушнай-Мазара и Кестера были получены для монокристаллов, отобранных под микроскопом и закрепленных на стеклянной нити. Съемка выполнена при комнатной температуре на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S с микрофокусной рентгеновской трубкой (MoK α , $U = 50$ kV, $I = 1$ mA) и детектором Nu-Pix 6000 HE. Полученные данные приведены в табл. 4 и демонстрируют некоторое возрастание объема ячейки от либетенита к цинколибетениту.

Рамановская спектроскопия

Регистрация спектров комбинационного рассеяния света выполнена на рамановском

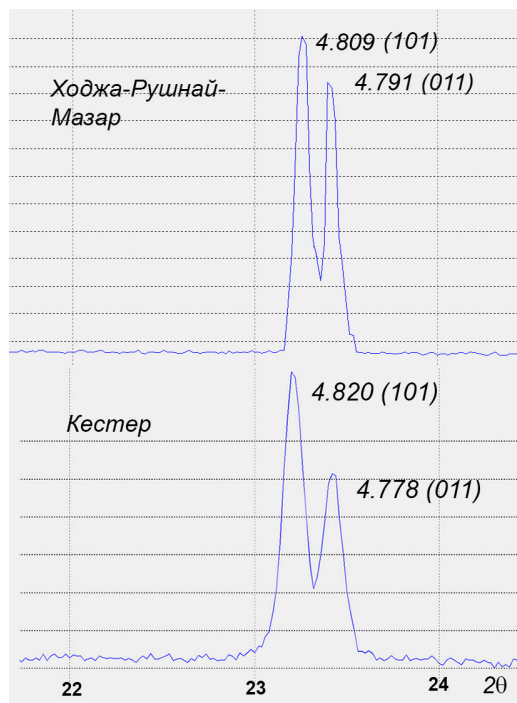


Рис. 5. Дифракционные пики в указанном диапазоне 2 θ либетенитов из Ходжа-Рушнай-Мазара (вверху) и Кестера (внизу) (FeK α -излучение).

спектрометре Thermo DXR 2xi с конфокальным микроскопом Olympus (объектив 100x) при следующих условиях: длина волны лазера 532 нм, мощность 10 мВт (100%), экспозиция 0.14 с, количество сканирований 10, решетка 400 штрихов/мм, размер апертурной диафрагмы 25 мкм; спектральный диапазон регистрации 6000–50 см⁻¹,

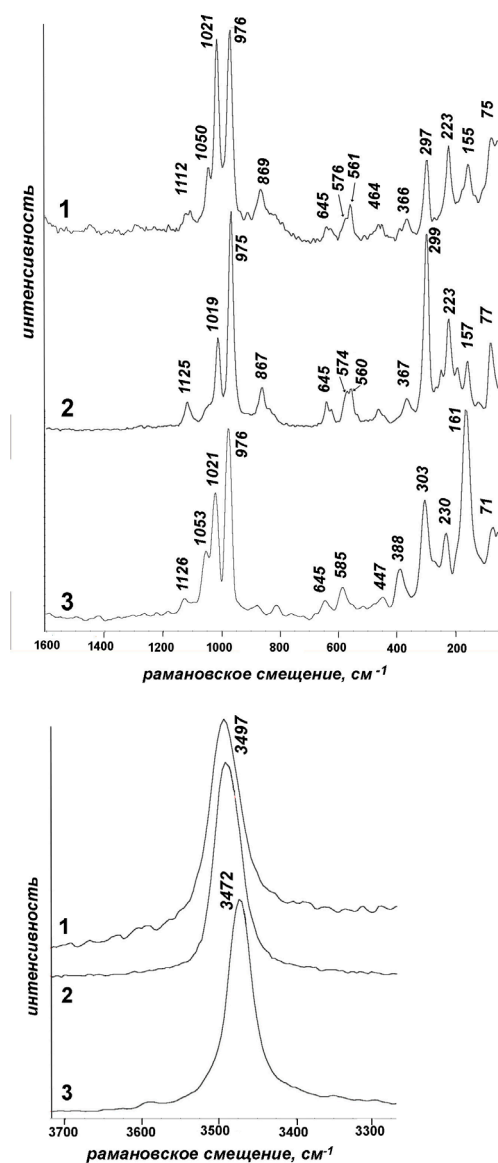


Рис. 6. Рамановские спектры либетенитов: Zn-содержащие либетениты из Ходжа-Рушнай-Мазар, Киргизия (1) и Кестера, Якутия (обр. ST 7432, Минмузей РАН) (2); 3 – либетенит, Меднорудяное м-ние (обр. 32934, Минмузей РАН). В диапазоне 1600–3300 см^{-1} заметные полосы не наблюдаются.

разрешение 2 см^{-1} , калибровка проведена по стандартному образцу кремния.

Спектры либетенитов из Южной Ферганы и Якутии, а также для сравнения КР-спектр бесцинкового либетенита с Урала приведены на рис. 6 и по набору полос в целом соответствуют приведенным в литературе [Chukanov, Vigasina, 2020]. Одиночные полосы в диапазоне

3450–3500 см^{-1} относятся к валентным колебаниям (ОН)-групп, причем у цинксоодержащих разновидностей либетенита они смещены в более высокочастотную область. Диапазон 970–1130 см^{-1} характеризуется полосами колебаний PO_4^{3-} -групп. Из них полосы 1000–1130 см^{-1} относятся к асимметричным валентным колебаниям тетраэдрической группы PO_4^{3-} . Высокие интенсивности этих полос и их расщепление свидетельствуют о том, что тетраэдр PO_4 сильно искажен. Полоса при 975–976 см^{-1} – относится к симметричным валентным колебаниям PO_4 . Отсутствие расщепления показывает идентичность всех групп PO_4^{3-} в структуре. Дублет 560–580 см^{-1} может быть отнесен к деформационным колебаниям связей в этой группе.

Отнесение полос в интервале 445–465 см^{-1} неоднозначно. Они могут относиться как к деформационным колебаниям группы PO_4^{3-} , так и к валентным колебаниям с участием наиболее коротких связей Cu–O (менее 2 Å). Колебания с участием более длинных связей Cu–O проявляются в виде полос в интервале 220–370 см^{-1} . В области ниже 200 см^{-1} проявляются решеточные моды с участием деформационных колебаний углов O–Cu–O, а также вращений и трансляций группы PO_4^{3-} как целого.

Обсуждение результатов

Между либетенитом и цинколибетенитом существует, по всей видимости, непрерывный изоморфный ряд, что подтверждается результатами электронно-зондовых анализов (наблюдается обратная корреляция между содержаниями Zn и Cu), а также постепенным, хоть и небольшим изменением параметров элементарной ячейки (объем элементарной ячейки возрастает приблизительно на 1%, с 396.8 до 404.5 Å³) от либетенита к цинколибетениту. Другой изоморфный ряд, а точнее, изоморфная система, может быть намечена между серией либетенит-цинколибетенит и цинколиветенитом $\text{CuZn(AsO}_4\text{)(OH)}$ (пр. гр. *Pnnm*) [Чуканов и др., 2007], что в первую очередь хорошо наблюдается на примере мышьяксоодержащего либетенита из Кестера.

В цинколибетените по аналогии с либетенитом имеются два полиэдра катионов: (1) тригонально-бипирамидальные, практически полностью заселенные цинком, и (2) октаэдрические, искаженные вследствие эффекта Яна-Теллера, заселенные медью и частично цинком в случае его избытка сверх 1 а.ф. [Cordsen, 1978; Williams et al., 2006]. Это дает основание полагать, что в нашем материале цинк заселяет в первую очередь тригонально-бипирамидальную позицию, что позволяет отнести часть анализов к цинколибетениту.

В либетенит из Кыргызстана в небольшом количестве входит ванадий (до 0.72 мас.% V). Форма вхождения его может быть двойной: это может быть как V^{5+} в форме ванадат-аниона VO_4^{3-} , замещающего фосфатный анион, так и V^{3+} , замещающий катионы металлов в пентакислородном. Ранее нами было показано, что данным местонахождением трехвалентный ванадий наряду с хромом входит в октаэдрические позиции ряда фосфатов, замещая Al и Fe [Карпенко, 2010; Карпенко и др., 2011].

На порошкограммах образцов высокоцинкового либетенита, полученных рентгеновским методом с относительно невысокой разрешающей способностью (фотометод), отсутствуют некоторые интенсивные отражения, например (101) или (112), которые, однако, хорошо проявляются при съемке с более высоким разрешением (регистрация на дифрактометре). Выше отмечалось, что в приведенных в литературе экспериментальных порошкограммах цинколибетенита [Braithwaite et al., 2005; Williams et al., 2006] эти отражения также отсутствуют, что может на первый взгляд вызвать сомнение в правильности определения пространственной группы для цинколибетенита. Прецизионная съемка образцов, однако, показывает, что указанные линии разрешаются для высокоцинкового либетенита (рис. 5), следовательно, такая же картина, по всей вероятности, имеет место и для цинколибетенита.

Цинк является одним из характерных примесных компонентов в ванадиеносных сланцах Кыргызстана и Казахстана. Основными

концентраторами его в зоне окисления ванадиеносных сланцев являются метаванадаты и сульфаты группы халькоалюмита, как собственные минералы цинка, так и содержащие его в качестве изоморфной примеси (альванит, анкиновичит, кыргызстанит, никельалюмит), а также коловратит, курумсаки и близкие к нему фазы, Zn-содержащий фольбортит. На проявлении Ходжа-Рушнай-Мазар эти минералы отсутствуют, и концентраторами цинка здесь являются минералы ряда либетенит – цинколибетенит. На месторождении Кестер источником цинка для минералов означенного ряда, как и других собственно цинковых фосфатов (батагаит, сергейсмирновит) послужили первичные сульфиды кестерит и тетраэдрит-(Zn).

В заключение отметим, что находки цинколибетенита являются, вероятнее всего, первыми в России и Кыргызстане, а изученный образец цинксоодержащего либетенита из Ходжа-Рушнай Мазар передан в Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН.

Благодарности

Авторы благодарны за помощь и поддержку при проведении полевых работ К.Э. Ибраеву, В.В. Смирнову и В.С. Гурскому, за помощь в подборе музейного материала – Д.И. Белаковскому и А.О. Карпову, за корректировку английского текста реферата – Ф. Хавторну и Е.В. Соколову. Особую благодарность авторы выражают рецензентам И.В. Пекову и Н.В. Чуканову, замечания которых существенно улучшили качество статьи.

Список литературы:

- Агаханов А.А., Карпенко В.Ю., Паутов Л.А., Бекенова Г.К., Уварова Ю.А., Соколова Е.В., Хавторн Ф. Кыргызстанит $ZnAl_4(SO_4)(OH)_{12} \cdot 3H_2O$ – новый минерал с месторождения Кара-Танги, Киргизия // Новые данные о минералах. 2005. Вып. 40. С. 23–28.
- Алексеев В.И., Марин Ю.Б. О генезисе «белых гранитов» Кестерского гарполита (Арга-Ыннах-Хайский массив, Восточная Якутия) // Зап. РМО. 2020. Ч. 149(1). С. 47–63.
- Анкинович Е.А. Новые ванадиевые минералы – сатпаевит и альванит // Зап. ВМО. 1959. Ч. 88(2). С. 157–164.
- Белов С.Н., Аксенов В.А., Аксененко В.В. Государственная геологическая карта СССР (масштаб 1:50 000). Южно-Ферганский ртутно-сурьмяный пояс. Туркестано-Алайская группа листов (объяснительная записка). 1989. Ош: ИОГРЭ. 302 с.
- Вебер В.Н. Полезные ископаемые Туркестана. 1913. СПб. 113 с.
- Вернадский В.И. О новом никелевом минерале – коловратите // Докл. РАН. Сер. А. 1922. С. 37.
- Вронский Б.И., Островский И.А. Черный бипирамидальный касситерит из месторождения Кестер в бассейне р. Яны // Зап. ВМО. 1945. Ч. 74(2). С. 137–143.
- Иванов В.В., Пятенко Ю.А. О так называемом кестерите // Зап. ВМО. 1959. Ч. 88(2). С. 155–168.
- Карпенко В.Ю. Ванадиевая минерализация, связанная с углеродисто-кремнистыми сланцами Южной Ферганы. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. 2010. М.: МГУ. 191 с.
- Карпенко В.Ю., Агаханов А.А., Паутов Л.А., Дикая Т.В., Бекенова Г.К. О новом местонахождении никельалюмита на Кара-Чагыре, Ю. Киргизия // Новые данные о минералах. 2004. Вып. 39. С. 32–39.
- Карпенко В.Ю., Паутов Л.А., Соколова Е.В., Хавторн Ф., Агаханов А.А., Дикая Т.В., Бекенова Г.К. Анкиновичит – никелевый аналог альванита – новый минерал из Курумсака (Казахстан) и Кара-Чагыра (Киргизия) // Зап.

ВМО. 2004. Ч. 133(2). С. 59–70.

Карпенко В.Ю., Паутов Л.А., Агаханов А.А. О Ni-Zn-содержащем фольборгите («узбеките») из ванадиеносных сланцев Южной Киргизии // Новые данные о минералах. 2016. Вып. 51. С. 20–29.

Карпенко В.Ю., Паутов Л.А., Агаханов А.А., Бекенова Г.К. О маннардите из ванадиеносных сланцев Казахстана и Средней Азии // Новые данные о минералах. 2011. Вып. 46. С. 25–33.

Карпенко В.Ю., Паутов Л.А., Агаханов А.А. Низкоалюминиевый невадаит из Кара-Чагыра, Киргизия // Зап. РМО. 2009. Ч. 138(1). С. 83–90.

Кокунин М.В. Редкие минералы забытого месторождения // Отечественная геология. 2011. №1. С. 72–82.

Курбатов И.Д., Игнатова Л.И. О новом минерале узбеките из Кара-Чагыра // Докл. АН СССР. Сер. А. 1926. С. 175–177.

Лабунцов А.Н. Охнинское урановое месторождение. Геолого-экономическая характеристика. 1943. Фрунзе: Киргизское Геологическое Управление. 89 с.

Мелентьев Г.Б., Капитонова Т.А., Черникова Н.М., Вяльсов Л.Н. Ауегилит из оловянно-редкометалльных гранитов СССР // ДАН СССР. 1968. Т. 189 (5). С. 1099–1102.

Павловский А.Б., Печенкин И.Г., Луговская И.Г. Геолого-промышленные типы месторождений полезных ископаемых. Олово. Учебное пособие. 2015. М.: ВИМС. 52 с.

Попов П.И. Предварительное сообщение о разведке Кара-Чагыра // Тр. Туркестанск. науч. о-ва. 1925. Т. 2. С. 185–188.

Преображенский И.А. Месторождения радиоактивных минералов Западной Ферганы // Тр. по изучению радия и радиоакт. руд. 1926. Т. II. С. 73–120.

Самойло В.В., Флоренский К.П. Предварительный отчет о работе 22-го отряда Тянь-Шанско-Памирской Экспедиции (Кара-Чагырская партия ГЕОМИНа). 1934. М.: Рудный сектор ГЕОМИНа. 20 с.

Устиев Е.К. Гебронит – минерал из группы амблигонита с р. Яны // Зап. ВМО. 1945. Ч. 74(2). С. 132–136.

Холмогоров А.И. Оловоносные грейзены Северо-Востока Якутии (Элементарные рудно-магматические системы) // Оловоносные магматические и рудные формации Восточной Якутии. Якутск: ЯНЦ СО АН СССР. 1989. С. 44–56.

Чистякова Н.И., Маришкова Н.К., Сидоренко Г.А., Авдонин А.С. Кестерит и продукты его изменения в зоне окисления месторождения Кестер // Геохимия. 1977. №8. С. 1234–1243.

Чуанов Н.В., Пушаровский Д.Ю., Зубкова Н.В., Пекков И.В., Пазеро М., Мерлино С., Мёккель Ш., Рабаданов М.Х., Белаковский Д.И. Цинколиверит $\text{CuZn}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ – новый минерал группы адамина с упорядоченным распределением меди и цинка // Доклады РАН. 2007. Т. 415 (3). С. 377–382.

Ферсман А.Е. К морфологии и геохимии Тюя-Муюна // Тр. по изучению радия и радиоакт. руд. 1928. Т. III. С. 1–92.

Щербаков Д.И. Месторождения радиоактивных руд и минералов Ферганы и задачи их дальнейшего исследования // Мат-лы для изучения естественных производит. сил России. 1924. № 47. С. 1–59.

Щербаков Д.И. К геохимии Алайского хребта // Тр. Памиро-Таджикской экспедиции. 1931. Вып. 7. С. 1–52.

Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Коноплева Н.Г., Паниковровский Т.Л., Базай А., Михайлова Ю.А., Бочаров В.Н., Кривовичев С.В. Сергейсмирновит $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал из месторождения Кестер (Саха-Якутия, Россия) // Доклады РАН. 2022. Т. 505 (2). С. 165–169.

Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Коноплева Н.Г., Паниковровский Т.Л., Михайлова Ю.А., Бочаров В.Н., Кривовичев С.В., Иванюк Г.Ю. Елифановит $\text{NaCaCu}_3(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_4(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал из месторождения Кестер (Саха-Якутия, Россия) // Записки РМО. 2017. Т. 146 (3). С. 30–39.

Braithwaite R.S.W., Pritchard R.G., Paar W.H., Patrick R.A.D. A new mineral, zincolibethenite, $\text{CuZnPO}_4(\text{OH})$, a stoichiometric species of specific site occupancy // Mineral. Magazine. 2005. V. 69. P. 145–153.

Chukanov N.V., Vigasina M.F. Vibrational (Infrared and Raman) spectra of minerals and related compounds. Springer nature Switzerland AG. 2020. 1376 p.

Cooper M.A., Hawthorne F.C., Karpenko V.Y., Pautov L.A., Agakhanov A.A. Metahewettite, $\text{Ca}(\text{V}^{5+}_6\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_3$, from Hodzha–Rushnai–Mazar, southern Kirgizia: occurrence and crystal structure // Journal of Geosciences. 2014. V.59. P. 159–168.

Cordens A. A crystal-structure refinement of libethenite // Canadian Mineral. 1978. V. 16. P. 153–157.

Guillemin C. Contribution a la mineralogie des arseniates, phosphates et vanadates de cuivre // Bull. Soc. Fr. Mineal. 1956. 79. 7–95.

Karpenko V.Yu., Agakhanov A.A., Pautov L.A., Bekenova G.K., Uvarova Y.A., Sokolova E.V., Dikaya T.A., Hawthorne F.C. Nickelalumite, ideally $\text{NiAl}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$, a new mineral from the KaraTangi uranium deposit, Kyrgyzstan // Mineralogy and Petrology. 2023. V. 117. P. 219–229.

Lykova I.S., Varlamov D.A. Mineralogy of the Kester deposit, Yakutia, Russia: new data // 9th International symposium “Mineral diversity: Research and Preservation”, 2017. Sofia, “Earth and Man” National Museum, 26.

Spencer L.J. On hopeite and other zinc phosphates and associated minerals from the Broken Hill mines, North-Western Rhodesia // Mineral. Magazine. 1908. Vol. 15. P. 1–38.

Williams P.A., Leverett P., Birch W.D., Hibbs D.E., Kolitsch U., Mihajlovic T. Zinc-rich zincolibethenite from Broken Hill, New South Wales // Australian Journal of Mineralogy. 2006. V. 12(1). June. P. 3–7.

Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Konoplyova N.G., Panikorovskii T.L., Bazai A., Mikhailova J.A., Bocharov V.N., Ivanyuk G.Y., Krivovichev S.V. Batagayite, $\text{CaZn}_2(\text{Zn,Cu})_6(\text{PO}_4)_4(\text{PO}_3\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a new phosphate mineral from Kester tin deposit (Yakutia, Russia): occurrence and crystal structure // Mineralogy and Petrology. 2018. V. 112. P. 591–601.