

САНТАБАРБАРАИТ ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ МЕДНОРУДЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ – ПЕРВАЯ НАХОДКА НА УРАЛЕ

В. С. Пономарев, Ю. В. Ерохин, И. В. Пеков, Н. В. Чуканов

Santabarbaraite from the oxidation zone of the Mednorudyansk field is the first finding in the Urals

V. S. Ponomarev, Yu. V. Erokhin, I. V. Pekov, N. V. Chukanov

In the oxidation zone of the Mednorudyansk deposit, the authors discovered and studied aqueous ferric oxide phosphate – santabarbaraite. The discovered mineral was in one of the samples of the Mednorudyansk deposit from the collection of N. I. Kozin, collector from Nizhny Tagil. As an independent mineral species, approved by the Commission on New Minerals of the International Mineralogical Association, santabarbaraite was described in 2003 in clays of the lignite sedimentary basin in the mountainous region of Santa Barbara (Italy) and in clays underlying the Pliocene basalts in the southeast of Australia. For Russia, there are few mentions of it; it appears in the deposits of Kerch and Taman iron-ore basins, as well as in bottom sediments and near Lake Baikal. Search of information on the findings of this mineral in literature was unsuccessful, although it is likely that santabarbaraite is not a rare mineral in this region, and acts as the usual product of the oxidation of vivianite in the hypergenesis zone. Santabarbaraite from the Mednorudyansk deposit forms pseudomorphs along the vivianite crystals in cavities among the nodular and cellular limonite. The pseudomorphs of santabarbaraite completely preserved the faceting of lamellar vivianite crystals. Powder X-ray examination of samples of santabarbaraite showed complete absence of diffraction reflexes, which is typical for this mineral. The mineral is characterized by the presence of impurities of magnesium, manganese, zinc, sodium and potassium. The absence in the association of metavivianite and other intermediate mineral phases indicates that the oxidation of vivianite was most likely due to the direct replacement mechanism by santabarbaraite. The authors also studied this mineral using thermal analysis, infrared and Raman spectroscopy.

Keywords: santabarbaraite; vivianite; limonite; oxidation zone; Mednorudyansk deposit; Middle Urals.

В зоне окисления Меднорудянского месторождения авторами статьи обнаружен и изучен водный фосфат окисного железа – сантабарбаит. Минерал установлен в одном из образцов Меднорудянского месторождения, собранных коллекционером из г. Нижний Тагил Н. И. Козиным. Как самостоятельный минеральный вид, утвержденный Комиссией по новым минералам Международной минералогической ассоциации, сантабарбаит был описан в 2003 г. в глинах лигнитового осадочного бассейна в горном районе Санта Барбара (Италия) и в глинах, подстилающих плиоценовые базальты в юго-восточной части Австралии. Для России упоминаний о нем мало; так, он описан в месторождениях Керченского и Таманского железорудных бассейнов, а также в донных отложениях и окрестностях озера Байкал. Сведений о находках этого минерала на Урале в литературе найти не удалось, хотя вполне вероятно, что сантабарбаит и в этом регионе не является редким минералом, а выступает обычным продуктом окисления вивианита в зоне гипергенеза. Сантабарбаит из Меднорудянского месторождения образует псевдоморфозы по кристаллам вивианита в полостях среди почковидного и ячеистого лимонита. Псевдоморфозы сантабарбаита полностью сохранили огранку пластинчатых кристаллов вивианита. Порошковое рентгенографическое исследование проб сантабарбаита показало полное отсутствие дифракционных рефлексов, что характерно для данного минерала. Минерал характеризуется присутствием примесей магния, марганца, цинка, натрия и калия. Отсутствие в ассоциации метавивианита и других промежуточных минеральных фаз указывает на то, что окисление вивианита скорее всего происходило по механизму непосредственного замещения сантабарбаитом. Минерал также изучен с помощью термического анализа, инфракрасной и рамановской спектроскопии.

Ключевые слова: сантабарбаит; вивианит; лимонит; зона окисления; Меднорудянское месторождение; Средний Урал.

Введение

Коллекция образцов из Меднорудянского месторождения, которая изучалась авторами статьи, более сорока лет собиралась коллекционером из г. Нижний Тагил Н. И. Козиным. Позднее эта коллекция была передана для исследования известным ильменским минералогам В. А. Попову и В. И. Поповой из Института минералогии УрО РАН (г. Миасс). По результатам изучения этих образцов была подготовлена сводка, посвященная минералогии Меднорудянского месторождения и опубликованная в виде специального выпуска журнала «Минералогический альманах» [1]. Недавно часть этой коллекции была передана первому автору для дальнейшего исследования. В одном из образцов, ранее определенном как вивианит, авторами статьи и установлен сантабарбаит – минерал с идеализированной формулой $\text{Fe}_3^{2+} (\text{PO}_4)_2 (\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В России упоминаний о нем мало; так, он описан в месторождениях Керченского и Таманского железорудных бассейнов, а также в донных отло-

жениях и окрестностях озера Байкал. Сведений о находках этого минерала на Урале в [2 и др.] найти не удалось, хотя вполне вероятно, что сантабарбаит и в этом регионе не является редким минералом, а выступает обычным продуктом окисления вивианита в зоне гипергенеза.

Краткая история находок сантабарбаита в России

Как самостоятельный минеральный вид, утвержденный Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации, сантабарбаит был описан относительно недавно, в 2003 г. [3] в глинах лигнитового бассейна в горном районе Санта Барбара (Тосканы, Италия) и в глинах, подстилающих плиоценовые базальты в юго-восточной части Австралии (штат Виктория). Назван минерал по месту находки. Он является рентгеноаморфным водным основным фосфатом трехвалентного железа (фосфатным аналогом арсената феррисимплезита), который рассматривается как конечный член эволюционного ряда вивианит–метавивианит–сантабарбаит.

Необходимо отметить, что сантабарбаит, по сути, иденитичен оксикерчениту, установленному на Керченском полуострове (Восточный Крым) еще в 1906 г. [4], о чем, кстати, упоминается и в работе [3]. Детальное изучение фосфатов железа из керченских и таманских железорудных месторождений сделано в начале XX века С. П. Поповым [5, 6], который предположил, что за счет окисления железа по вивианиту $\text{Fe}_3^{2+} (\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ образуются фосфаты, содержащие трехвалентное железо, получившие названия α-керченит, β-керченит, оксикерченит и босфорит (заметим, что ни одно из этих названий «не прижилось» в литературе и не используется в качестве видового в современной минералогической номенклатуре). Первые два минерала кристаллические, последние – аморфные. В более поздней работе Ф. В. Чухрова и Л. П. Ермиловой [7] приведены химические составы керченских оксикерченита и босфорита, на основании изучения которых сделан вывод о том, что «...изменение вивианита идет не путем образования новых кристаллических фаз, а путем постепенного разрушения его кристаллической решетки с образованием аморфной фазы». В этой же работе дана эмпирическая формула керченского оксикерченита ($\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Mg}_{0.46} \text{Fe}^{3+}_{2.67} (\text{PO}_4)_2 (\text{OH})_{2.93} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$) [7], в целом соответствующая современной формуле сантабарбаита.



Рисунок 1. Сантабарбараит в полости почковидного агрегата лимонита из Меднорудянского месторождения. Фото В. С. Пономарева.

В 2005 г. при описании минералогии Керченского железорудного бассейна упоминалось, что самые лучшие в мире с музейно-коллекционной точки зрения, наиболее представительные образцы сантабарбараита были собраны в конце 1980-х гг. при добыче руды на Камыш-Бурунском железорудном месторождении [8]. Они представлены полными псевдоморфозами сантабарбараита по друзьям вивианита с размером кристаллов до 6 см. Хорошие образцы сантабарбараита встречены возле села Заветное, расположенного на юго-востоке Керченского полуострова, где в скале у моря обнажаются киммерийские железные руды Кыз-Аульского месторождения. Сантабарбараит встречается только в глубоко окисленных коричневых железных рудах, где он ассоциирует с гидроксидами железа и марганца, митридатитом и гипсом [8].

Кроме Керченского железорудного бассейна, сантабарбараит в виде псевдоморф по вивианиту отмечен в окисленных киммерийских (плиоценовых) железных рудах Баксинской синклинали, расположенной также на Керченском полуострове [9].

В 2005 г. сантабарбараит был установлен при изучении донных отложений озера Байкал [10], где образует желто-коричневые каймы в краевых частях конкреций синего вивианита. Определение минерала основывалось на данных ИК-спектров, электронно-зондового и рентгенографического изучения. Интересно, что сантабарбараит упоминается и на Слюдянском месторождении флогопита (Прибайкалье), где слагает коричневые корочки на кристаллах апатита и собственные агрегаты (устное сообщение К. И. Клопотова). Фосфатная минерализация, включающая вивианит и продукты его окисления (метавивианит и(или) сантабарбараит), неоднократно отмечалась одним из авторов настоящей статьи (Н. В. Чукановым) в Московской области в карстовых воронках в каменноугольных известняках или доломитах на контакте с юрскими глинами в Щёлковском, Щуровском и Григорьевском карьерах (в последнем – в ассоциации с митридатитом), а также в торфянике близ г. Черноголовка.

Краткий геологический очерк Меднорудянского месторождения

Меднорудянское месторождение меди и железа расположено в черте г. Нижний Тагил, в 130 км севернее Екатеринбурга и является всемирно известным минералогическим объектом, где добывались великолепные штуфы малахита, либетенита, псевдомалахита и других минералов зоны окисления. Геологическое строение kontaktово-карстового Меднорудянского месторожде-

ния охарактеризовано в работах [11–13 и др.]. Меднорудянское месторождение является южным продолжением восточной зоны Высокогорского месторождения железных руд. Оно залегает среди туфов, сланцев и известняков, с поверхности подвергшихся значительному выветриванию. Первичные магнетитовые руды с сульфидами, карбонатами и силикатами слагают жилообразные залежи в скарнах и зонах контактов скарнов с известняками и туфовыми сланцами. Тела рудных залежей Меднорудянского и Высокогорского месторождений разделены тектоническим нарушением. Первичные руды Меднорудянского месторождения прослежены в длину почти на 700 м и на глубину до 300–350 м при мощности 40 м в средней части [12]. Помимо железных руд на месторождении отрабатывались богатые халькопиритом первичные медные руды и богатые купритом, самородной медью, малахитом вторичные медные руды. Глубина выветривания пород и зона окисления на площади месторождения развиты неравномерно: в северной части окисление руд прошло до глубины 150 м, в средней части – до 170 м и в южной – до 300–350 м. Интенсивные вторичные изменения пород приурочены к двум зонам нарушений. В южной части месторождения тектонизированных зон больше, что позволило сформироваться более мощной коре выветривания. Границы зоны окисления имеют неправильные очертания. Здесь развиты глинистые бурье железняки, турыты, мартиты и медиистые глины, являющиеся продуктами полного окисления первичных руд и разложения окружающих пород [13]. Широко развитые вторичные изменения преобразовали не только сульфидно-магнетитовое рудное тело, но имещающие породы, среди которых отложилась гипергенная медная минерализация.

Полученные результаты и их обсуждение

Сантабарбараит из Меднорудянского месторождения образует псевдоморфозы по кристаллам вивианита в полостях среди почковидного и ячеистого лимонита (рис. 1). Псевдоморфозы сантабарбараита полностью сохранили огранку пластинчатых (с клиновидной верхушкой) кристаллов вивианита (рис. 2). Сантабарбараит полупрозрачен, его цвет варьирует от желтовато-коричневого до темно-коричневого. Длина кристаллов и размер сложенных ими споновидных агрегатов достигают 2 см. Здесь же в образце, в полостях, расположенных вне зоны развития сантабарбараита, присутствуют прозрачные зеленоватые кристаллы и споновидные сростки кристаллов слабоизмененного вивианита [достоверно диагностирован авторами по данным монокри-

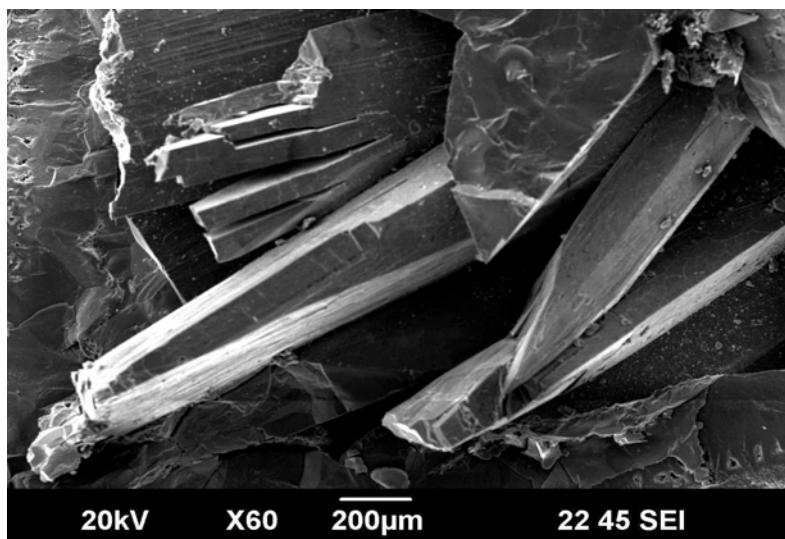


Рисунок 2. Псевдоморфозы сантабарбараита по кристаллам вивианита из Меднорудянского месторождения. СЭМ-фотография во вторичных электронах.

Химический состав меднорудянского сантабарбараита, мас. %.

Окислы	1	2	3	4	5	6
P ₂ O ₅	29,27	29,81	29,78	29,77	29,52	29,70
Fe ₂ O ₃	47,10	47,40	45,79	47,27	46,99	46,84
MnO	0,36	0,21	0,36	0,27	0,15	0,46
MgO	0,64	0,81	0,84	0,63	0,65	0,46
ZnO	0,64	0,74	0,46	0,47	0,38	0,57
CaO	0,03	0,02	0,00	0,00	0,02	0,02
Na ₂ O	0,28	0,24	0,18	0,19	0,11	0,19
K ₂ O	0,35	0,38	0,41	0,38	0,37	0,34
H ₂ O*	22,30	22,30	22,30	22,30	22,30	22,30
Сумма	100,97	101,91	100,12	101,28	100,49	100,88

Эмпирические формулы, рассчитанные на сумму атомов металлов и фосфора, равную 5

1	(Fe _{2,81} Mg _{0,09} Zn _{0,04} Na _{0,04} K _{0,03} Mn _{0,02}) _{Σ3,03} (P _{1,97} O ₈)(OH) _{2,89} · 4,47H ₂ O
2	(Fe _{2,80} Mg _{0,09} Zn _{0,04} Na _{0,04} K _{0,04} Mn _{0,01}) _{Σ3,02} (P _{1,98} O ₈)(OH) _{2,82} · 4,42H ₂ O
3	(Fe _{2,76} Mg _{0,10} K _{0,04} Zn _{0,03} Na _{0,03} Mn _{0,03}) _{Σ2,99} (P _{2,01} O ₈)(OH) _{2,64} · 4,64H ₂ O
4	(Fe _{2,81} Mg _{0,07} K _{0,04} Zn _{0,03} Na _{0,03} Mn _{0,02}) _{Σ3,00} (P _{2,00} O ₈)(OH) _{2,74} · 4,52H ₂ O
5	(Fe _{2,83} Mg _{0,08} K _{0,04} Zn _{0,02} Na _{0,02} Mn _{0,01}) _{Σ3,00} (P _{2,00} O ₈)(OH) _{2,77} · 4,58H ₂ O
6	(Fe _{2,82} Mg _{0,06} Zn _{0,03} Na _{0,03} K _{0,03} Mn _{0,03}) _{Σ3,00} (P _{2,00} O ₈)(OH) _{2,76} · 4,56H ₂ O

Примечание: H₂O* – содержание воды в минерале определено по данным термического анализа. В эмпирических формулах соотношение OH и H₂O рассчитано по балансу зарядов.

стальной рентгенографии; параметры моноклинной элементарной ячейки: $a = 4,742(19)$; $b = 13,30(9)$; $c = 10,16(6)$ Å; $\beta = 105,2(5)$ °; $V = 619(6)$ Å³. Порошковое рентгенографическое исследование двух проб сантабарбараита, отобранных из разных мест споновидных агрегатов, показало полное отсутствие дифракционных рефлексов, что характерно для данного минерала.

В настоящее время известно, что окисление вивианита до сантабарбараита может происходить в двух режимах: без образования промежуточных фаз и через образование на промежуточной стадии метавивианита [14]. Полная схема окисления вивианита может быть записана в виде: вивианит \rightarrow частично окисленный вивианит $Fe_{3-x}^{2+} Fe_x^{3+} (PO_4)_2(OH)_x \cdot (8-x)H_2O$ ($x < 1$) \rightarrow метавивианит $Fe^{2+} Fe_x^{3+} (PO_4)_2(OH)_x \cdot 6H_2O$ (триклинический) $\rightarrow Fe^{3+}$ – аналог метавивианита (Fe^{3+}, Fe^{2+}) $Fe_x^{3+} (PO_4)_2(OH)_{2+x} \cdot (6-x)H_2O$ \rightarrow сантабарбарат $Fe_x^{3+} (PO_4)_2(OH)_x \cdot 5H_2O$ [14]. Отсутствие метавивианита в изученной ассоциации говорит о том, что образование

меднорудянского сантабарбараита скорее всего протекало по первому механизму.

Химический состав меднорудянского сантабарбараита изучен в ИГГ УрО РАН (электронно-зондовый микронализатор CAMECA SX 100, аналитик А. В. Михеева) и приведен в таблице. Минерал характеризуется присутствием помимо главного катиона – железа (45,8–47,4 мас. % Fe₂O₃) примесей магния (до 0,9 мас. % MgO), марганца (до 0,5 мас. % MnO), цинка (до 0,8 мас. % ZnO), натрия (до 0,3 мас. % Na₂O) и калия (до 0,4 мас. % K₂O). Меднорудянский сантабарбарат отличается по составу от образца из Италии [3] низким содержанием марганца и наличием примеси цинка, а от австралийского [3] – практически полным отсутствием примеси кальция. Примесь цинка отмечалась только в сантабарбараите из донных отложений озера Байкал [10].

Дифференциальный термический анализ, выполненный в ИГГ УрО РАН (анализатор «Diamond TG-DTA» фирмы Perkin Elmer, аналитик В. Г. Петрищева), показал, что в минерале содержится 22,3 мас. % воды. Такое ее количество вполне согласуется с данными [3]: в сантабарбараите из Италии установлено 23,9 мас. %, а из Австралии – 23,05 мас. %. На дифференциальной кривой нагревания (рис. 3) отмечаются эндотермические эффекты при 168 °C (связан с потерей молекулярной воды), 345, 415 и 456 °C (могут быть интерпретированы как потеря воды или OH-групп). Экзотермические пики при 655 и 676 °C, возможно, связаны с образованием двух безводных фосфатов трехвалентного железа, которые могут соответствовать минералам граттаролаиту $Fe_3^{3+}(PO_4)_3$ и родоликоиту $Fe^{3+}PO_4$ [15]. Анализ данных термогравиметрии (TG) и дифференциальной термогравиметрии (DTG) показывает потерю воды в диапазоне 100–250 °C и потерю OH-групп при 300–450 °C. Схожий характер кривой DTA имеет сантабарбарат из Италии и Австралии [3]. Отличие результатов термического анализа меднорудянского сантабарбараита от литературных данных заключается в наличии экзотермического пика при 762 °C на дифференциальной кривой, что также подтверждается пиком в области 750 °C на кривой DTG.

ИК-спектр сантабарбараита из Меднорудянского месторождения был снят авторами в Институте проблем химической физики РАН, г. Черноголовка (спектрометр Specord 75 IR). В спектре поглощения выделяются интенсивные пики в интервалах, см⁻¹: 460–590, 1023, 1634 и 3245–3300. ИК-спектр меднорудянского сантабарбараита имеет широкие полосы поглощения (рис. 4) и практически полностью идентичен спектру этого минерала из Камыш-Бурунского железорудного ме-

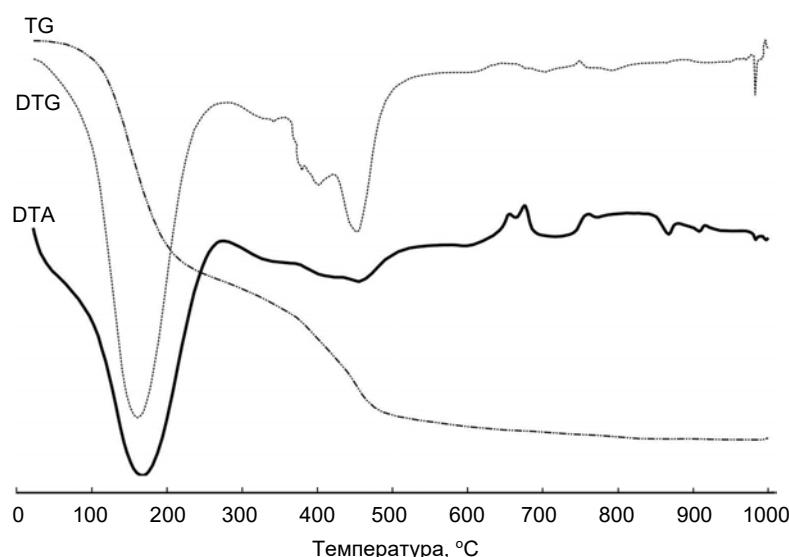


Рисунок 3. Графики дифференциального термического анализа (DTA), термогравиметрии (TG) и дифференциальной термогравиметрии (DTG) для меднорудянского сантабарбараита.

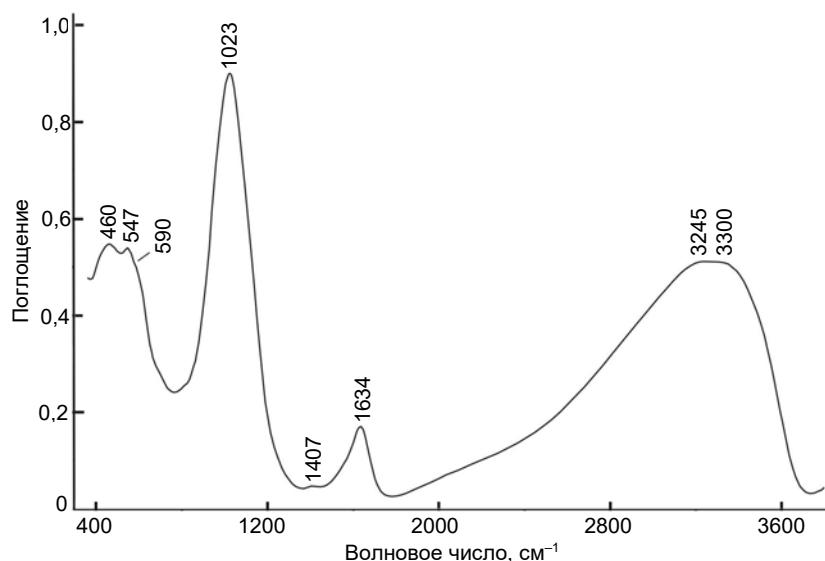


Рисунок 4. ИК-спектр меднорудянского сантабарбараита.

сторождения на Керченском полуострове [14]. Полосы поглощения широкие, что напрямую связано с рентгеноаморфным состоянием минерала, тогда как у вивианита и метавивианита они заметно более узкие и разрешенные [14]. Поглощение в области 3245–3300 cm^{-1} обусловлено О–Н-валентными колебаниями молекул воды и OH-групп, полоса при 1634 cm^{-1} относится к деформационным колебаниям молекул H_2O , а сильная полоса при 1023 cm^{-1} – к асимметричным валентным колебаниям групп PO_4^{3-} . В области 460–590 cm^{-1} проявляются деформационные колебания фосфатных анионов и Fe^{3+} –О-валентные колебания. Очень слабая полоса при 1407 cm^{-1} может быть предположительно отнесена к следовым количествам катионов NH_4^+ или H^+ [16].

Рамановский спектр сантабарбараита получен в ИГГ УрО РАН [спектрометр LabRam HR Evolution (Horiba Scientific), аналитик Е. А. Панкрушина]. Всего получено шесть спектров минерала с разных участков кристаллов, которые показали близкий результат (рис. 5), что говорит об однородности исследуемого вещества. Спектр минерала характеризуется широким пиком высокой интенсивности в области 100–700 cm^{-1} (с максимумами

при 264, 425, 564 и 698 cm^{-1}) и более узким 1007 cm^{-1} . Последняя полоса относится к асимметричным валентным колебаниям групп PO_4^{3-} . Полосы при 698 и 564 cm^{-1} обусловлены деформационными колебаниями групп Fe^{3+} –О–Н и PO_4^{3-} соответственно, а более низкочастотные полосы относятся к решеточным модам. Менее интенсивные пики проявлены в областях 1330, 1443 и 1625 cm^{-1} . В литературе данные рамановской спектроскопии по сантабарбараиту были впервые представлены относительно недавно [17], и наш спектр вполне сопоставим с ними. К примеру, по данным [17], в спектре сантабарбараита преобладает широкая интенсивная полоса в области 1007 cm^{-1} , которая также является максимумом на изученном образце. Интересно, что у метавивианита из пегматита месторождения Боя Виста (Минас Жерайс, Бразилия) спектр также близок к полученному авторами, только с более узкими, хорошо разрешенными пиками и максимумами около 506 и 972 cm^{-1} [14].

Выводы

Таким образом, в зоне окисления Меднорудянского месторождения авторами статьи обнаружен и изучен с помощью рентгенофазового, электронно-зондового и термического анализа, инфра-

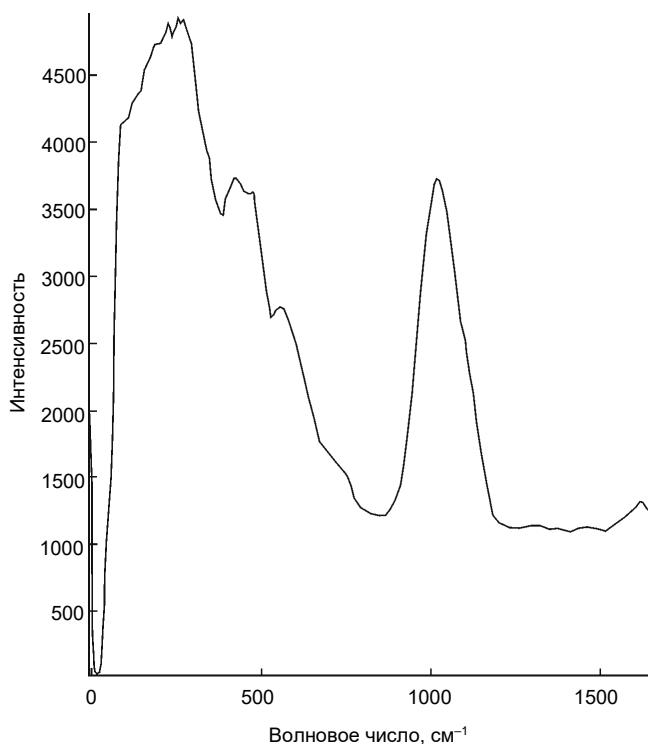


Рисунок 5. Рамановский спектр сантабарбараита. Лазер 514 нм.

красной и рамановской спектроскопии водный фосфат окисного железа – сантабарбарат. Он образует псевдоморфозы по кристаллам и спонговидным агрегатам вивианита, которые находятся в полостях лимонита. Отсутствие в этой минеральной ассоциации метавивианита и других промежуточных фаз, содержащих вместе Fe^{2+} и Fe^{3+} , указывает на то, что окисление вивианита скорее всего происходило по механизму непосредственного замещения его сантабарбаратом. Меднорудянский сантабарбарат характеризуется нетипичной для образцов этого минерала из других проявлений примесью цинка. По всей видимости, это первая находка минерала для Урала.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам Института минералогии УрО РАН (г. Миасс) В. А. Попову и В. И. Поповой, а также коллекционеру из г. Нижний Тагил Н. И. Козину за предоставленные для изучения образцы. Мы благодарим аналитиков А. В. Михееву, В. Г. Петрищеву и Е. А. Панкрушину за помощь в изучении сантабарбараита.

ЛИТЕРАТУРА

- Попов В. А., Попова В. И., Блинов И. А., Пономарев В. С. Минералы Меднорудянского месторождения // Минералогический Альманах, 2015. Т. 20. Вып. 3. 128 с.
- Кобяшев Ю. С., Никандров С. Н. Минералы Урала (минеральные виды и разновидности). Екатеринбург: Изд-во КВАДРАТ, 2007. 312 с.
- Pratesi G., Cipriani C., Giulia G., Birch W. Santabarbaraite: a new amorphous phosphate mineral // European Journal of Mineralogy. 2003. Vol. 15. P. 185–192.
- Popoff S. P. Ueber zwei neue phosphorhaltige Mineralien von den Ufern Der Strasse von Kertsch // Centralblatt Mineral. Geol. Paläontol. 1906. № 4. 112 p.
- Попов С. П. Минералы рудных пластов Керченского и Таманского полуостровов // Труды Геол. музея АН СССР. 1910. Т. 4. Вып. 1. С. 99–198.
- Попов С. П. Минералогия Крыма. М.: ОНТИ, 1938. 284 с.
- Чухров Ф. В., Ермилова Л. П. Новые данные о керченитах // Вопросы геохимии и минералогии. М.: Изд-во АН СССР. 1956. С. 158–175.
- Chukanov N. V. Minerals of the Kerch Iron-Ore Basin in Eastern Crimea // Mineralogical Almanac. 2005. Vol. 8. 112 p.
- Тищенко А. И. Минералы Крыма. Симферополь: Бизнес-Информ, 2015. 304 с.
- Fagel N., Alleman L. Y., Granina L., Hatert F., Thamo-Bosso E., Cloots R., Andre L. Vivianite formation and distribution in Lake Baikal sediments // Global and Planetary Change. 2005. Vol. 46. P. 315–336.
- Заварийский А. Н. Геологический очерк месторождений медных руд на Урале. Медные месторождения Урала // Избр. труды. 1963. Т. 4. Ч. 2. 223 с.
- Вертушков Г. Н., Веретенникова Т. Ю., Мазурин К. П. Месторождения малахита в окрестностях Нижнего Тагила // Минералогия и петрография Урала. Вып. 124. Свердловск: Изд-во СГИ. 1976. С. 3–21.
- Соловьев Ю. С. К минералогии зоны окисления Меднорудянского месторождения // Тр. Горно-геолог. ин-та УФАН СССР. 1953. Вып. 20. № 2. С. 87–106.
- Chukanov N. V., Scholz R., Aksenenko S. M., Rastsvetaeva R. K., Pekov I. V., Belakovskiy D. I., Krambrock K., Paniago R. M., Righi A., Martins R. F., Belotti F. M., Bermanec V. Metavivianite, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$: new data and formula revision // Mineralogical Magazine. 2012. Vol. 76, № 3. P. 725–741.
- Cipriani C., Mellini M., Pratesi G., Viti C. Rodolicoite and grattarolite, two new phosphate minerals from Santa Barbara Mine, Italy // European Journal of Mineralogy. 1997. Vol. 9. P. 1101–1106.
- Chukanov N. V., Chernovnyi A. D. Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Cham: Springer Verlag, 2016. 1109 p.
- Frost R. L., Scholz R., Ruan X., Lima R. M. F. A thermogravimetric, scanning electron microscope and vibrational spectroscopic study of the phosphate mineral santabarbaraite from Santa Barbara mine, Tuscany, Italy // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2016. Vol. 124. P. 639–644.

REFERENCES

- Popov V. A., Popova V. I., Blinov I. A., Ponomarev V. S. 2015, *Mineraly Mednorudyanogo mestorozhdeniya* [Minerals of the Mednordydansk deposit]. *Mineralogicheskiy Al'manakh* [Mineralogical Almanac], vol. 20, no. 3, 128 p.
- Kobyashev Yu. S., Nikandrov S. N 2007, *Mineraly Urala (mineral'nye vidy i raznovidnosti)* [Minerals of the Urals (mineral species and varieties)], Ekaterinburg, 312 p.
- Pratesi G., Cipriani C., Giulia G., Birch W. 2003, Santabarbaraite: a new amorphous phosphate mineral. European Journal of Mineralogy, vol. 15, pp. 185–192.
- Popoff S. P. 1906, Ueber zwei neue phosphorhaltige Mineralien von den Ufern Der Strasse von Kertsch [About two new phosphorus minerals from the shores of the Kerch Strait]. Centralblatt Mineral. Geol. Paläontol [Centralblatt mineral. Geol. Paleont], no. 4, 112 p.
- Popov S. P. 1910, *Mineraly rudnykh plastov Kerchenskogo i Tamanskogo poluostrova* [Minerals of ore layers of the Kerch and Taman peninsulas]. *Trudy Geol. muzeya AN SSSR* [Trudy of Geological Museum, AS USSR], vol. 4, no. 1, pp. 99–198.
- Popov S. P. 1938, *Mineralogiya Kryma* [Mineralogy of Crimea], Moscow, 284 p.
- Chukhrov F. V., Ermilova L. P. 1956, *Novyye dannye o kerchenitakh* [New data on Kerchenites]. *Voprosy geokhimii i mineralogii* [Problems of geochemistry and mineralogy], Moscow, pp. 158–175.
- Chukanov N. V. 2005, Minerals of the Kerch Iron-Ore Basin in Eastern Crimea. Mineralogical Almanac. vol. 8, 112 p.
- Tishchenko A. I. 2015, *Mineraly Kryma* [Minerals of Crimea]. Simferopol', 304 p.
- Fagel N., Alleman L. Y., Granina L., Hatert F., Thamo-Bosso E., Cloots R., Andre L. 2005, Vivianite formation and distribution in Lake Baikal sediments. Global and Planetary Change, vol. 46, pp. 315–336.
- Zavaritskiy A. N. 1963, *Geologicheskiy ocherk mestorozhdeniy mednykh rud na Urale. Mednye mestorozhdeniya Urala* [Geological sketch of copper ore deposits in the Urals. Copper deposits of the Urals]. Izbr. trudy [Selected Works], vol. 4, pt. 2, 223 p.
- Vertushkov G. N., Veretennikova T. Yu., Mazurin K. P. 1976, *Mestorozhdeniya malaikhita v okrestnostyakh Nizhnego Tagila* [Malachite deposits in the vicinity of Nizhny Tagil]. *Mineralogiya i petrografiya Urala* [Mineralogy and petrography of the Urals], vol. 124, pp. 3–21.
- Solov'ev Yu. S. 1953, *K mineralogii zony okisleniya Mednorudyanogo mestorozhdeniya* [On the mineralogy of the oxidation zone of the Mednordydansk deposit]. Tr. Gorno-geolog. in-ta UFAN SSSR [Proceedings of the Mining and Geological Institute of the Urals Branch of the Academy of Sciences of the USSR], vol. 20, no. 2, pp. 87–106.
- Chukanov N. V., Scholz R., Aksenenko S. M., Rastsvetaeva R. K., Pekov I. V., Belakovskiy D. I., Krambrock K., Paniago R. M., Righi A., Martins R. F., Belotti F. M., Bermanec V. 2012, Metavivianite, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$: new data and formula revision. Mineralogical Magazine. 2012. Vol. 76, no. 3, pp. 725–741.
- Cipriani C., Mellini M., Pratesi G., Viti C. 1997, Rodolicoite and grattarolite, two new phosphate minerals from Santa Barbara Mine, Italy. European Journal of Mineralogy. 1997. Vol. 9, pp. 1101–1106.
- Chukanov N. V., Chernovnyi A. D. 2016, Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds, Cham, 1109 p.
- Frost R. L., Scholz R., Ruan X., Lima R. M. F. 2016, A thermogravimetric, scanning electron microscope and vibrational spectroscopic study of the phosphate mineral santabarbaraite from Santa Barbara mine, Tuscany, Italy. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2016. Vol. 124, pp. 639–644.

Владимир Сергеевич Пономарев,
p123v@yandex.ru
Юрий Викторович Ерохин
erokhin-yu@yandex.ru
Институт геологии и геохимии им. А. Н. Заварыцкого УрО РАН
Россия, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15

Vladimir Sergeevich Ponomarev,
p123v@yandex.ru
Yuriy Viktorovich Erokhin
erokhin-yu@yandex.ru
Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences
Ekaterinburg, Russia

Игорь Викторович Пеков
igorpekov@mail.ru
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Россия, Москва, Ленинские горы, 1

Igor Viktorovich Pekov
igorpekov@mail.ru
Lomonosov Moscow State University
Moscow, Russia

Никита Владимирович Чуканов
chukanov@icp.ac.ru
Институт проблем химической физики РАН
Россия, Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1

Nikita Vladimirovich Chukanov
chukanov@icp.ac.ru
Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of
Sciences
Russia, Chernogolovka