

УДК 549.6

## О НОВОМ МЕСТОНАХОЖДЕНИИ НИКЕЛЬАЛЮМИТА НА КАРА-ЧАГЫРЕ, Ю. КИРГИЗИЯ

В.Ю. Карпенко

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, pla@fmm.ru

А.А. Агаханов

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, pla@fmm.ru

Л.А. Паутов

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, pla@fmm.ru

Т.В. Дикая

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, pla@fmm.ru

Г.К. Бекенова

Геологический институт им. Сатпаева АН Казахстана

На проявлениях ванадиеносных сланцев Кара-Чагыр и Кара-Танги (Баткенская обл., Киргизия) сделаны находки редкого никельалюмита. Минерал образует радиально-лучистые выделения, сферолиты до 1–2 мм в ассоциации с анкиновичитом, фольбортитом, туюмунитом, аллофаном. Цвет минерала от светло-голубого, почти бесцветного, до темно-зеленого. Интенсивный зеленый цвет связан с повышенным содержанием ванадия, который входит в минерал в качестве изоморфной примеси (до 6.54%  $V_2O_5$ ). Показатели преломления безванадиевого никельалюмита  $n_g = 1.533(2)$ ,  $n_p = 1.524(2)$ , высокованадиевого —  $n = 1.575 - 1.580$  (средний показатель). Приводится таблица составов никельалюмита, а также графики корреляционной зависимости для пар Ni- ( $\Sigma$  2-х валентных катионов), S–V, Si–V, Al–Si, Al–S. Для Кара-Танги характерен высокоцинковый никельалюмит, некоторые анализы соответствуют цинковому аналогу этого минерала. Предлагается следующая схема гетеровалентного изоморфизма:  $Al^{3+} + (SO_4)^{2-} \rightleftharpoons Si^{4+} + (VO_4)^{3-}$ , что подтверждается также данными ИК-спектроскопии. С учетом этой схемы формула никельалюмита приобретает вид  $(Ni, Zn, Cu^{+2})(Al, Si)_4[(SO_4), (VO_4)](OH)_{12} \cdot 3H_2O$ . Происхождение минерала связано с низкотемпературными изменениями углеродисто-кремнистых сланцев, имеющих повышенные содержания никеля и цинка. Находка никельалюмита является, вероятно, второй в мире.

В статье 2 таблицы, 3 рисунка, 8 цветных фотографий и список литературы из 6 названий.

Просматривая сборы В.И. Крыжановского минералов ванадиеносных сланцев Кара-Чагыра (Баткенская обл., Ю.Киргизия), датируемые 1926 годом и хранящиеся в фондах Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана, авторами среди образцов, записанных как коловратит\*, были обнаружены светло-голубые, иногда белесые корки, сложенные тонко-игльчатыми радиально-лучистыми агрегатами. Инструментальная диагностика показала, что минерал, слагающий корки, является никельалюмитом,  $(Ni, Cu^{+2})Al_4[(SO_4), (NO_3)_2](OH)_{12} \cdot 3H_2O$ , мон.с. — весьма редким минералом. Наряду с другими представителями этой группы — мбобомкулитом,  $(Ni, Cu^{+2})Al_4[(NO_3)_2, SO_4]_2(OH)_{12} \cdot 3H_2O$ , мон.с. и гидромбобомкулитом  $(Ni, Cu^{+2})Al_4(NO_3, SO_4)_2(OH)_{12} \cdot 13 - 14H_2O$ , мон.с. — он найден был лишь в Ю. Африке в пещ. Мбобо Мкулу (Martini, 1980). Осенью 2002 мы посетили участки выходов углеродисто-кремнистых сланцев в Южной Фергане, которые наиболее богаты ванадиевой минерализацией (Кара-Чагыр, Кара-Танги) с целью сбора материала для уточнения данных по целому ряду минералов. Среди собранных нами минералов оказался так же и

никельалюмит. Находка этого редкого минерала позволила провести более полное его изучение.

Ванадиеносные сланцы г.Кара-Чагыр (фото 1) (правый борт среднего течения р. Исфайрамсай, Баткенская обл., Киргизия), несмотря на крайне богатую ванадиевую и никелевую минерализацию, до сих пор остаются весьма малоизученным минералогическим объектом. Первые минералогические работы по этому участку относятся к периоду работы Радиевой экспедиции, когда были описаны коловратит (Вернадский, 1922; Попов, 1925), фольбортит (под названием «узбекит») (Ферсман, 1928), а также богатый никелем асболоподобный минерал (Сауков, 1926). А.Е. Ферсман (1928), изучая Тюя-Муюнский рудник, затронул геохимию процессов, происходивших на Кара-Чагыре. К сожалению, этими работами, собственно, и ограничивается минералогическое и геохимическое изучение Кара-Чагыра до сегодняшнего времени. Выходы вторичных минералов на Кара-Чагыре приурочены к полосе распространения ураноносных углеродисто-кремнистых сланцев, протягивающихся

\* Статус коловратита на сегодняшний день подвержен сомнению из-за отсутствия до сих пор точной химической формулы и структурных данных, тем не менее дискредитации минерала не было. Jambog и Lachance (1962) привели рентгеновские данные для фазы, которая по набору химических элементов не противоречит тому, чтобы быть отнесенной к коловратиту. При том что минерал, несомненно, требует доизучения, авторы все же склоняются к мнению, что коловратит имеет право на существование, как самостоятельный вид.

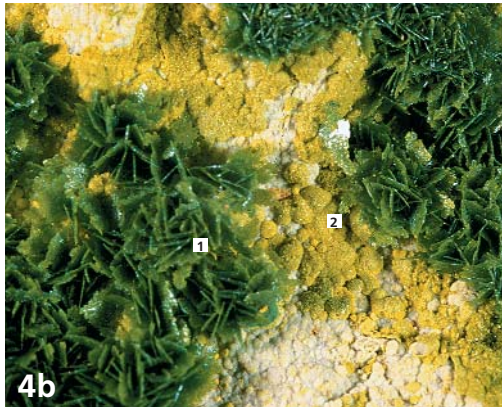


Фото 1. Типичный вид на выходы ванадиеносных сланцев. Участок Кара-Чагыр Фото В.Ю. Карпенко.

Фото 2. Сросток сферолитов высокованадиевого никельалюмита с фольбортитом, Кара-Чагыр.  
а) Обр. 5439 (4х6 мм)\* (на переднем плане - голубоватая корка анкиновичита на аллофане), б) обр. 5341 (3х4 мм).  
Фото Н.А. Пековой.

Фото 3. Сферолиты высокованадиевого никельалюмита, Кара-Чагыр. Обр. 5345 (4х6 мм).  
Фото Н.А. Пековой.

Фото 4. Две генерации фольборрита (темно-зеленые скелетные пластинчатые кристаллы (1) и светло-зеленые игольчатые кристаллы (2)), нарастающие на сферолиты никельалюмита, Кара-Чагыр. а) Обр. 5339 (10х6 мм); б) обр.5444 (5х3 мм).



\* здесь и далее приводится размер поля зрения

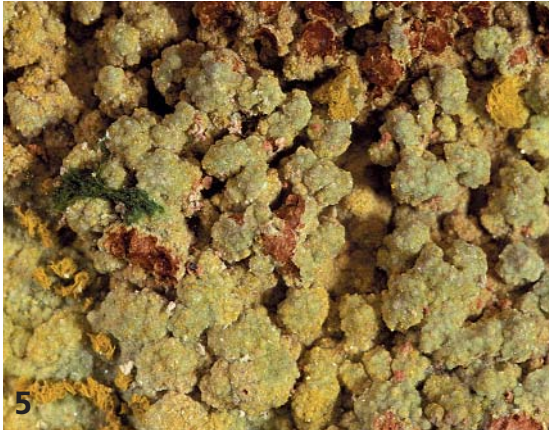


Фото Н.А. Пековой.

Фото 5.  
Мелкокристаллическая корка анкиновичита, нарастающая на сферолиты никельалюмита. Желтые кристаллы - туюмунит, коричневая корка - аллофан. Кара-Чагыр. Обр. 5448 (6x10 мм). Фото Н.А. Пековой.

Фото 6. Сферолиты никельалюмита, покрытые коркой игольчатых кристаллов анкиновичита. Кара-Чагыр. Обр. 5445 (6x9 мм). Фото Н.А. Пековой.

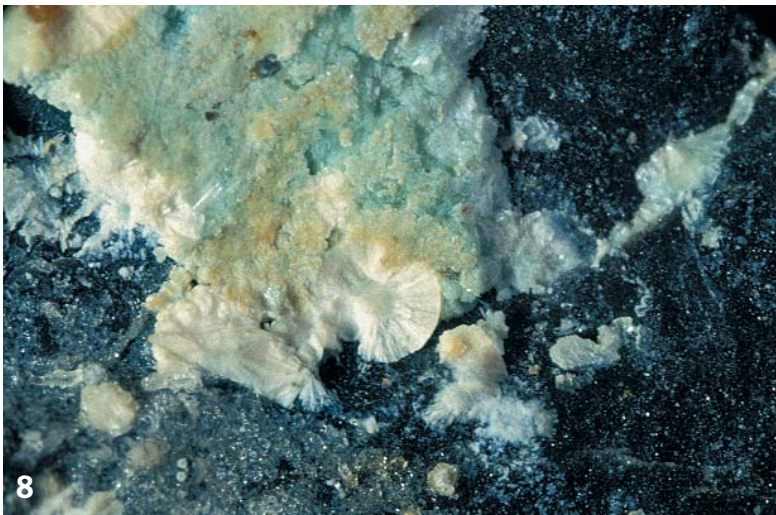


Фото 7. Пластинчатые желтые кристаллы туюмунита и темно-зеленые кристаллы фольборзита, нарастающие на сферолиты никельалюмита. Обр. 5443 (5x8 мм). Кара-Чагыр. Фото Н.А. Пековой.

Фото 8. Голубоватая корка высокоцинкового никельалюмита. Сферолит в центре - псевдоморфоза аллофана по никельалюмиту. Кара-Танги. Обр. 5360 (3x4 мм). Фото Н.А. Пековой.

на несколько сот километров вдоль предгорий Алайского хребта. Они относятся к раннекаменноугольному южно-ферганскому меланжевому комплексу, серпентинитовая матрица которого включает в себя крупные блоки углеродисто-кремнистых пород раннепалеозойского возраста, несущих ванадиевую минерализацию. В этой же полосе, 25 км западнее пос. Кадамджай, находится также и Кара-Танги, небольшое урановое месторождение, отрабатывавшееся в 1960-е годы. О минералогии этого месторождения, к сожалению, в открытой печати не имеется никаких публикаций.

### Местонахождение

Никельалюмит на Кара-Чагыре был встречен в отвалах, а также в коренном залегании в устье старой выработки среди разноцветной массы никелевых и ванадиевых минералов, развивающихся в трещинах кварцевых брекчий в углеродисто-кремнистых сланцах. В образцах он часто оказывается похож на недавно открытый Ni-аналог альванита — анкиновичит,  $(\text{Ni,Zn})\text{Al}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , мон.с. Но если анкиновичит образует кристаллы хорошей огранки, то у никельалюмита вершины кристаллов часто оказываются блочными, расщепленными (рис. 1а, 1б). Цвет никельалюмита от светло-голубого, почти бесцветного, до фиолетово-зеленого. Последующее изучение показало, что более густая зеленая окраска характерна для ванадийсодержащих фаз, а голубоватые, почти бесцветные выделения ванадия практически не содержат. Минерал образует радиально-лучистые агрегаты с длиной отдельных волокон от 0,05 до 0,1 — 0,5 мм (рис. 1а, 1б), находящиеся в тесной ассоциации с анкиновичитом, фольбортитом, аллофаном, тьюмунитом, изредка тангеитом. Как правило, никельалюмит представлен корками плотных сферолитовых агрегатов светло-зеленого (фото 2а, 2б), насыщенно-зеленого (фото 3) цветов, на поперечном сколе которых наблюдается концентрически-зональное строение. Реже, в пустотках породы, он образует практически идеальные сферы, нарастающие на пластинчатые скелетные кристаллы фольбортита (фото 4а, 4б). Размеры сферолитов достигают 1,5 мм. Интересно отметить, что различные по окраске и по содержанию ванадия индивиды встречаются порой вместе в пределах одной небольшой пустотки.

Часто на сферолитовые корки никельалюмита нарастает кристаллическая корка анкиновичита зеленого цвета различных оттенков толщиной до 1,5 — 2 мм (фото 5). Между этими корками, как правило, часто находится про-

слойка аллофана, за счет чего верхняя корка достаточно легко отделяется. Иногда сферолиты никельалюмита оказываются покрыты пушистым налетом мельчайших кристалликов анкиновичита, ориентированных перпендикулярно поверхности сферолита (фото 6). В отдельных образцах на никельалюмит-анкиновичитовые сферолиты нарастают пластинчатые кристаллы тьюмунита (фото 7).

На месторождении Кара-Танги никельалюмит был встречен в образце из отвалов штольни в правом борту одноименного сая. Минерал представлен здесь кристаллической коркой светло-голубого цвета на поверхности углеро-

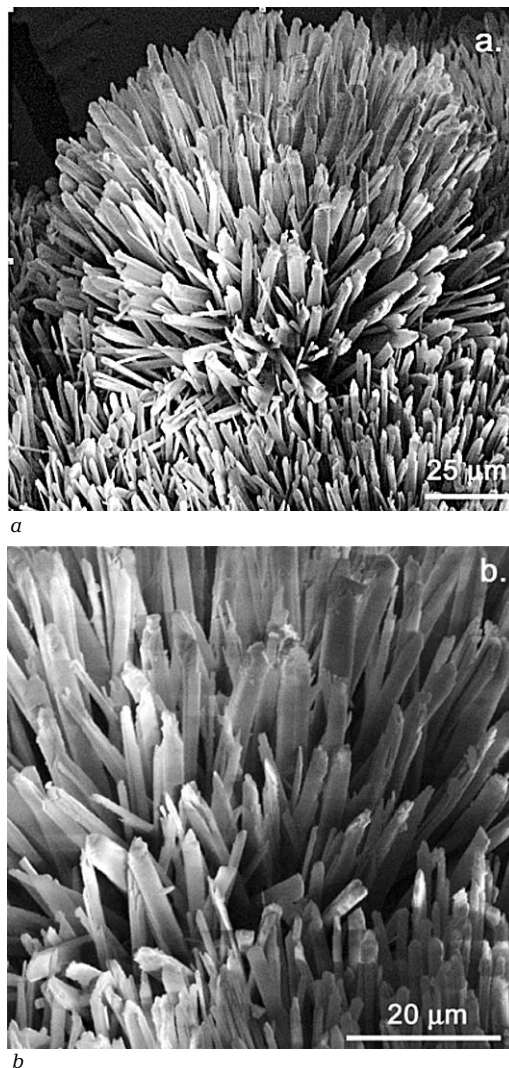


РИС. 1. Морфология сферолитов безванадиевого никельалюмита (обр. 6794, фонд ФММ). а) Общий вид сферолита; б) фрагмент. SEM-фото

Таблица 1. Химические составы никельалюмита и его цинкового аналога

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
№№	597/24 (ММ)	6794 (ММ)	5341	5341	5434	5439	5439	5334	5360	5360	5360	5360	Martini (1980)	меоп.	5360	5360
NiO	12.07	11.00	10.03	8.87	9.81	9.63	9.45	7.77	10.03	9.87	8.08	7.05	6.59	14.34	4.34	2.36
ZnO	0.66	2.04	1.15	0.34	1.92	2.40	2.05	2.25	4.83	4.88	6.24	6.64	0.00		9.45	13.02
CuO	0.00	0.12	1.10	0.31	1.63	1.90	2.44	0.95	0.22	0.1	0.52	0.72	2.35		0.95	0.06
FeO	0.02	0.00	0.00	0.00	0.24	0.08	0.00	1.80	0.03	0.29	0.33	0.02	0.00		0.41	0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.05	37.78	36.35	38.99	40.35	37.19	36.23	38.77	38.83	37.67	37.73	37.76	39.30	39.15	37.85	39.42
SiO <sub>2</sub>	0.77	0.45	1.08	0.61	0.00	3.76	2.12	1.10	0.69	0.41	0.64	0.38	8.95**		0.42	0.52
SO <sub>3</sub>	14.45	14.19	11.99	13.10	11.63	9.44	10.36	11.96	14.80	14.11	14.54	14.38	10.28	15.38	14.54	14.63
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.06	5.40	5.60	5.24	6.54	5.62	5.07	0.00	0.21	0.11	0.04	0.00		0.00	0.06
H <sub>2</sub> O	31.10	31.10	31.10	31.10	31.10	31.10	31.10	31.10	31.10	31.10	31.10	31.10	28.53	31.10	31.10	31.10
<b>Сумма</b>	<b>97.12</b>	<b>96.74</b>	<b>98.20</b>	<b>98.92</b>	<b>101.92</b>	<b>102.04</b>	<b>99.37</b>	<b>100.77</b>	<b>100.53</b>	<b>98.64</b>	<b>99.29</b>	<b>98.09</b>	<b>100.70</b>	<b>99.97</b>	<b>99.06</b>	<b>101.37</b>
Расчет на 4 (Al + Si)																
Ni <sup>+2</sup>	0.85	0.79	0.73	0.61	0.66	0.65	0.68	0.53	0.69	0.71	0.58	0.51	0.75	1.00	0.31	0.16
Zn <sup>+2</sup>	0.04	0.13	0.08	0.02	0.12	0.15	0.14	0.14	0.31	0.32	0.41	0.44			0.62	0.82
Cu <sup>+2</sup>	0.00	0.01	0.08	0.02	0.10	0.12	0.16	0.06	0.01	0.01	0.03	0.05	0.25		0.06	0.00
Fe <sup>+2</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.13	0.00	0.02	0.02	0.00			0.03	0.01
<b>Σ(Me<sup>+2</sup>)</b>	<b>0.89</b>	<b>0.93</b>	<b>0.89</b>	<b>0.65</b>	<b>0.90</b>	<b>0.93</b>	<b>0.98</b>	<b>0.86</b>	<b>1.01</b>	<b>1.06</b>	<b>1.04</b>	<b>1.00</b>	<b>1.00</b>	<b>1.00</b>	<b>1.02</b>	<b>0.99</b>
Al <sup>+3</sup>	3.93	3.96	3.90	3.95	4.00	3.68	3.81	3.91	3.94	3.96	3.94	3.97	4.00	4.00	3.96	3.96
Si <sup>+4</sup>	0.07	0.04	0.10	0.05	0.00	0.32	0.19	0.09	0.06	0.04	0.06	0.03			0.04	0.04
<b>(Al+Si)</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>	<b>4.00</b>
S <sup>+6</sup>	0.95	0.95	0.82	0.84	0.73	0.60	0.69	0.77	0.69	0.95	0.97	0.96	0.75	1.00	0.97	0.93
V <sup>+5</sup>	0.00	0.00	0.32	0.32	0.29	0.36	0.33	0.29	0.33	0.01	0.01	0.00			0.00	0.00
<b>(S+V)</b>	<b>0.95</b>	<b>0.95</b>	<b>1.14</b>	<b>1.16</b>	<b>1.02</b>	<b>0.96</b>	<b>1.02</b>	<b>1.06</b>	<b>1.02</b>	<b>0.96</b>	<b>0.98</b>	<b>0.96</b>	<b>0.75</b>	<b>1.00</b>	<b>0.97</b>	<b>0.93</b>
(OH) <sup>-</sup>	11.95	12.00	11.28	10.71	11.47	11.91	11.78	11.40	11.71	12.23	12.17	12.11	12.00	12.00	12.14	12.16
H <sub>2</sub> O	3.12	3.23	3.81	3.56	2.99	2.20	3.37	3.17	3.08	3.15	3.12	3.19	3.00	3.00	3.15	2.75

Все анализы — микрозонд (кроме № 13 — мокрая химия (Martini, 1980)). Содержания H<sub>2</sub>O (кроме анализа 13) теоретические. Содержания N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> для № 13 — 4.70% (0.50 ф.е.), для остальных образцов — не определялись.

1–8 — никельалюмит, Кара-Чагыр: 1–2 — светло-голубые игольчатые агрегаты, 3–4 — светло-зеленые сферолиты, 5–7 — центральная часть темно-зеленого сферолита, 8 — зеленый сферолит.

9–12 — никельалюмит, Кара-Танги: светло-голубые радиально-пластинчатые выделения

13 — никельалюмит, Мбобо-Мкулу, Южная Африка (Mbobo Mkulu, S. Africa) (\*\* — примеси опала и аллофана)

14 — никельалюмит, теоретические значения

15–16 — цинковый аналог никельалюмита, Кара-Танги: светло-голубые радиально-пластинчатые выделения

дисто-кремнистого сланца. Корка сложена радиально-лучистыми, пластинчатыми агрегатами с размерами индивидов до 1–1.5 мм. Часть сферолитов никельалюмита замещена аллофаном (фото 8). Особенностью никельалюмита с Кара-Танги является повышенное содержание цинка, причем в отдельных кристаллах цинк преобладает над никелем, что соответствует новой фазе — цинковому аналогу никельалюмита (табл. 1, анализы 15–16).

### Химический состав

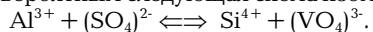
Состав минерала был изучен в полированных препаратах на электронном микроанализаторе JXA-50A с энергодисперсионным спектрометром Link (табл. 1). Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда  $3 \times 10^{-9}$  А. В качестве стандартов использовались: микроклин USNM 143966 (Si, Al), ильменит USNM 96189 (Fe), ганит USNM 145883 (Zn), металлические V и Cu (V, Cu), NiO (Ni), барит (S). Расчет концентраций проводился с использованием ZAF-коррекции. Формула рассчитывалась на 4 атома (Al + Si).

Анализировались различные по цвету,

морфологии образцы с Кара-Чагыра и Кара-Танги. Обращает на себя внимание широкая вариация содержаний компонентов в никельалюмите. До сих пор, в связи с малочисленностью аналитических данных по минералам группы халькоалюмита в природе, не имелось достаточных данных для оценки возможных изоморфных вариаций в пределах группы. Результаты наших анализов позволяют частично восполнить этот пробел. Корреляционные графики зависимости между содержаниями основных слагающих компонентов минерала демонстрируют наличие изоморфизма между двухвалентными катионами, а так же между кремнием, серой и ванадием (рис. 2а–2е). Изоморфизм между двухвалентными металлами (в основном между никелем и цинком) приводит к непрерывному ряду от бесцинкового никельалюмита вплоть до его цинкового аналога. А, учитывая почти постоянное присутствие небольших количеств меди, вероятно, имеет также наличие и изоморфизм в тройной системе никельалюмит-халькоалюмит-цинковый аналог никельалюмита.

Более сложная схема изоморфизма выри-

совьвается между Al, Si, S и V. Наблюдаются отрицательные зависимости между парами Al—Si и V—S, положительные тренды между содержаниями кремния и ванадия, а также алюминия и серы. Ванадий, по всей вероятности, присутствует в виде аниона  $(VO_4)^{3-}$ , что косвенно подтверждается по данным ИК—спектроскопии. Таким образом, нам представляется вероятным следующая схема изоморфизма:



Из уравнения видно, что избыточный положительный заряд, возникающий при частичном замещении алюминия кремнием, должен компенсироваться избыточным отрицательным зарядом, который привносится в нашем случае анионом  $(VO_4)^{3-}$ . Таким образом, учитывая схему изоморфизма, упрощенно формулу никельалюмита с Кара-Чагыра можно записать как  $(Ni,Zn,Cu^{+2})(Al,Si)_4[(SO_4)_1(VO_4)](OH)_{12} \cdot 3H_2O$ .

Никельалюмит с Кара-Танги является практически безванадиевым, в то время как на Кара-Чагыре содержание ванадия колеблется в широком диапазоне, вплоть до существенно ванадиевой разности. Характерным отличием различного по составу никельалюмита является их окраска. Безванадиевый никельалюмит, как правило, образует светло-голубые, почти бесцветные кристаллы, в то время как ванадиевый — зеленого цвета самых различных оттенков, от светло-зеленого до травяно-густо-зеленого. Центральные части некоторых сферолитов с Кара-Чагыра оказываются достаточно высокованадиевыми (см. анализы 5—7, табл.1), в то время как периферическая часть ванадием обеднена. Поэтому есть вероятность существования фазы с преобладанием  $(VO_4)^{3-}$  над  $(SO_4)^{2-}$ , т.е. по сути являющейся ванадатным аналогом никельалюмита.

### Оптические свойства. Рентгеновские данные

Под микроскопом безванадиевый никельалюмит прозрачный, практически бесцветный. Кристаллики его уплощенно призматические и в длину достигают 0.1 мм. Никельалюмит двуосный, оптически отрицательный. Погасание минерала косое, угол погасания относительно удлинения кристаллов составляет  $40^\circ$ ,  $n_g = 1.533(2)$ ,  $n_p = 1.524(2)$ . Агрегаты ванадийсодержащего никельалюмита под микроскопом обнаруживают тонковолокнистое строение, здесь удалось измерить лишь средний показатель  $n \sim 1.575—1.580$  (для обр. № 5439, анализы 5—6 в табл. 1). Тем не менее видно, что наличие ванадия ведет к увеличению показателей преломления этого минерала. Рентгеновские дан-

Таблица 2. Рентгеновские порошковые данные для никельалюмита

1		2		3		hkl
I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	
10ш	8.35	10ш	8.54	100	8.543	0 0 2
				20	7.877	0 1 1
3	6.61			5	6.667	1 1 0
		1ш	6.35	5	6.364	1 1 -1
				5	6.073	1 1 1
					5.431	1 1 -2
		3ш	5.00	5	5.095	1 1 2
				10	4.778	0 1 3
3ш	4.62			10	4.577	2 0 -2
9	4.27	9	4.26	60	4.267	0 0 4
				10	4.179	2 0 2
2ш	3.71					1 1 -4
5	3.30	3	3.36	2	3.332	2 2 0
4	3.16	2	3.16	5	3.177	2 2 -2
6	3.02	3	3.01	10	3.044	3 1 1
6	2.683	1ш	2.700	5	2.718	1 3 -2
				2	2.623	0 3 3
						2 1 5
2	2.592					1 3 3
8	2.508	7	2.516	15	2.507	2 3 2
		3	2.412			1 2 6
7	2.276	8	2.282	15	2.289	-4 1 4
3	2.222	1	2.210	5	2.208	2 3 4, 1 4 1
		<1	2.140			2 2 6
2	2.067			1	2.098	2 4 0, 3 3 3
				1	2.027	2 3 5
9	1.981	9	1.993	20	1.997	2 0 8, 0 0 9
				1	1.899	-4 0 7, 3 4 -1
				1	1.855	1 3 7
3	1.824					1 4 5
3	1.811	1	1.811	5	1.81	1 4 -6, 1 5 -1
4	1.740					209
4	1.710	2	1.714	10	1.72	5 3 1, 4 4 1
1	1.647					319
3	1.556	2	1.558	1	1.56	
6	1.480	7ш	1.479			
6	1.455	7ш	1.457			
4	1.400	1	1.397			
4	1.361					
		2	1.350			
1	1.302					
1	1.272					
1	1.241					
1	1.217	1	1.221			
4	1.189	4	1.188			
		3	1.122			

Условия съемки (1-2): CuK $\alpha$ , Ni-фильтр, РКД-57.3, препарат — резиновый столбик.

1 — никельалюмит (безванадиевый), Кара-Чагыр (обр. 6794, фонд Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана, РАН)

2 — никельалюмит ванадийсодержащий, Кара-Чагыр (обр. 5332)

3 — никельалюмит, Мбобо-Мкулу (Martini, 1980)

ш — широкие линии

ные приведены в табл. 2. Следует заметить, что наиболее удовлетворительные данные были получены при съемке минерала фотометодом (УРС-50, Cu K $\alpha$ , Ni-фильтр, камера РКД-57.3). Качество дифрактограммы оказалось крайне низким, что связано, по-видимому, с текстурной обривкой образца при приготовлении препарата.

### ИК-спектроскопия

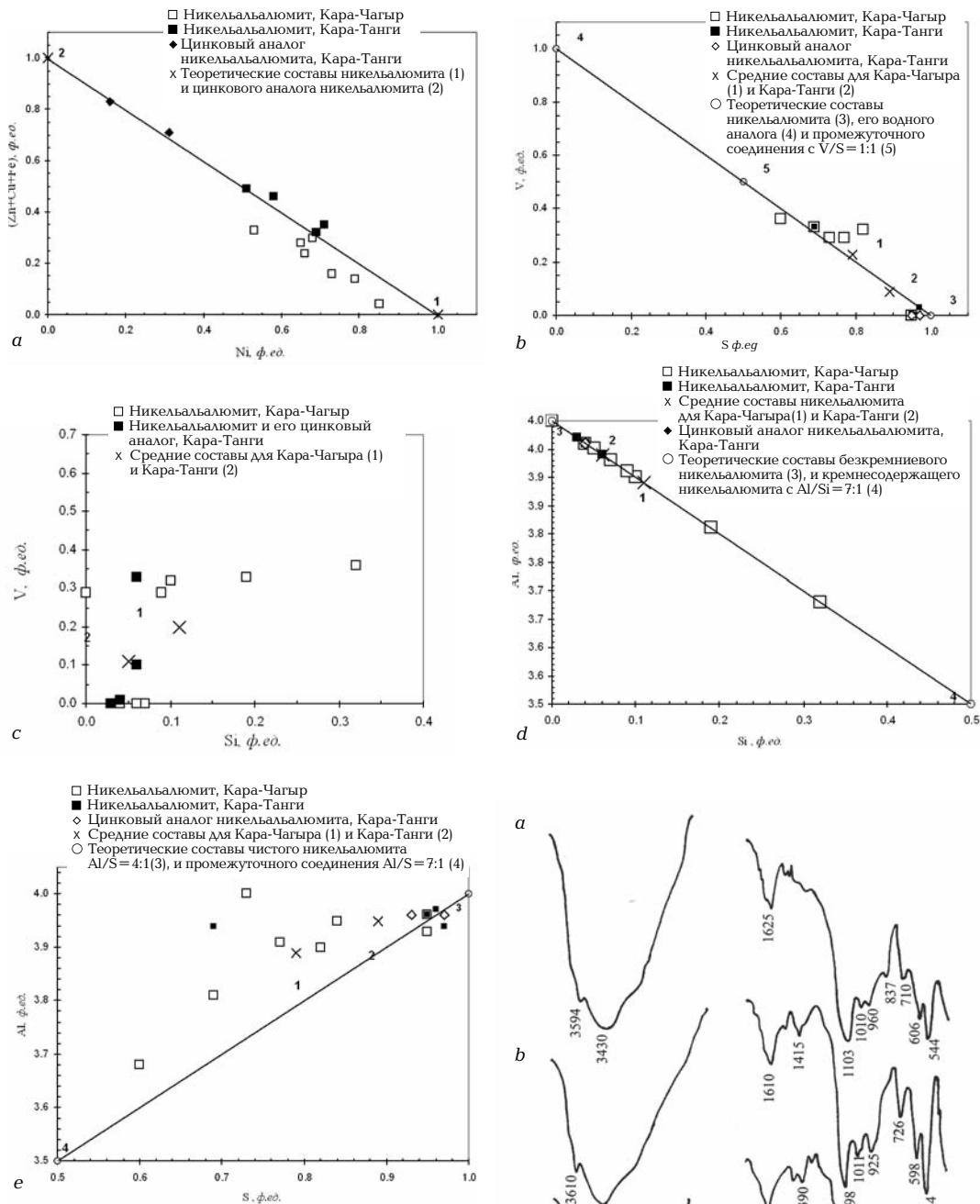
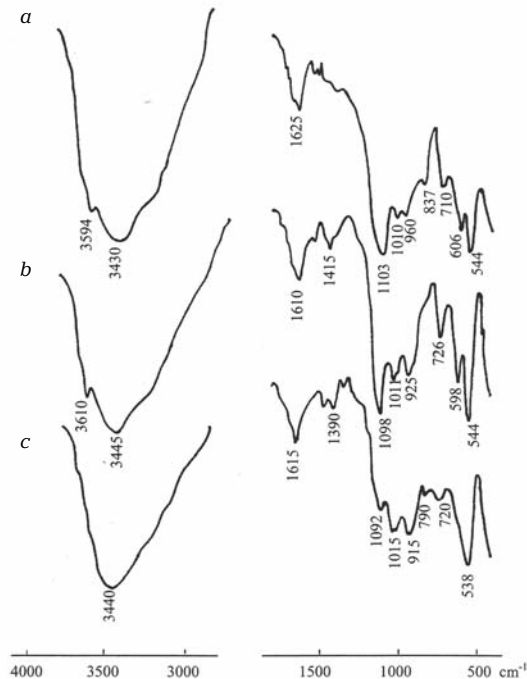


РИС. 2. Кристаллохимические зависимости для никельальюмита и его цинкового аналога: а) суммы 2-х валентных катионов от Ni, б) V от S; в) V от Si; д) Al от Si; е) Al от S.

РИС. 3. ИК- спектры никельальюмита и халькоальюмита: а) халькоальюмит, Grand Canyon, Аризона, США; обр. № 79266 (фонд ММ); б) никельальюмит безванадиевый (белые игольчатые кристаллы), Кара-Чагыр, Киргизия, обр. 597/24 (фонд ММ); в) никельальюмит ванадиевый (яблочно-зеленые сферолиты), Кара-Чагыр, Киргизия, обр. 5434.



ИК-спектры изученного никельалюмита, а также — для сравнения — халькоалюмита, приведены на рис. За — Зс. Спектр чистого никельалюмита очень близок к таковому халькоалюмита, что подтверждает структурную близость этих двух минералов. Характерными являются полосы 598 — 606, 1010 — 1011 и 1098 — 1103  $\text{см}^{-1}$ , связанные с колебаниями  $\text{SO}_4$ -гетераэдров. Причем, как у чистого никельалюмита, так и у халькоалюмита, полоса 1098 — 1103  $\text{см}^{-1}$  отличается достаточной интенсивностью по отношению к полосе 1010 — 1015  $\text{см}^{-1}$ , что присуще сульфатам, в составе которых не наблюдается существенных изоморфных примесей. В то же время для ванадийсодержащего никельалюмита интенсивность полосы 1092  $\text{см}^{-1}$  существенно снижается. Известно, что такой эффект связан с активизацией полносимметричных валентных колебаний  $\text{SO}_4$ -гетераэдров, что в свою очередь вызвано нарушением локальной симметрии при изоморфном замещении сульфатного аниона другим. Кроме того, в спектрах ванадийсодержащего никельалюмита (были получены данные для нескольких образцов) наблюдается появление небольшой дополнительной полосы в диапазоне 750 — 800  $\text{см}^{-1}$ . Очень вероятно, что эта полоса связана с колебаниями  $\text{V}^{+5}$  в тетраэдрической координации (такие полосы характерны для ванадатов, например, деклуазита, тоямунита и т.д.). Таким образом, данные ИК-спектроскопии не противоречат нашему предположению об изоморфном замещении  $(\text{VO}_4)^{3-}$  и  $(\text{SO}_4)^{2-}$  групп. Наконец, отсутствие выраженной полосы 3590 — 3610  $\text{см}^{-1}$  в «водной» области спектра ванадийсодержащего никельалюмита говорит в пользу происходящих в нем структурных изменений. Следует отметить, что на ИК-спектрах никельалюмита в диапазоне 1390 — 1415  $\text{см}^{-1}$  наблюдается еще одна небольшая полоса, свидетельствующая о наличии небольшого количества нитратной составляющей в минерале. К сожалению, мы не смогли пока подтвердить присутствие азота другими способами. Микронзондовый анализ в данном случае неприемлем — минерал почти на одну треть состоит из воды, что предполагает крайне неустойчивое поведение его под электронным пучком. Проверить присутствие нитрата с помощью качественных реакций также не удалось. Реакции на нитрат-ион с дифениламином мешают ванадий, который в наших образцах присутствует повсеместно. Реакция же с щелочью и сплавом Деварда оказалась недостаточно чувствительной. Заметим, что в никельалюмите с типового местонахождения имеется довольно большое ко-

личество  $(\text{NO}_3)^-$  аниона вплоть до образования его нитратного аналога — мбобомкулита.

### Генезис

В генезисе никельалюмита Кара-Чагыра немалую роль играли, видимо, низкотемпературные гидротермальные процессы. Это отметил еще А.Е. Ферсман (1928). Присутствие столь редкого минерала на Кара-Танги свидетельствует, по всей вероятности, об общности процессов позднего минералообразования, происходящих в черносланцевых породах Южной Ферганы. Возникновение никельалюмита наряду с такими минералами, как анкиновичит, коловратит, а также некоторыми неназванными никель-цинковыми силикатами связано, несомненно, с повышенными содержаниями никеля и цинка в этих сланцах. Находка никельалюмита в Южной Киргизии является, вероятно, второй в мире.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность геологам Южно-Киргизской ГРЭ В.Н. Бобылеву и В.С. Гурскому, главному геологу АО «Алаурум» (г. Ош, Киргизия) В.В. Смирнову за содействие в полевых работах; главному хранителю Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (г. Москва, Россия) М.Е. Генералову за предоставленные для исследования образцы с Кара-Чагыра, а также Н.В. Чуканову (Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл.) за помощь в интерпретации ИК-спектров. Особую благодарность авторы выражают Н.А. Пековой, выполнившей фотографии образцов.

### Литература

- Вернадский В.И. О новом никелевом минерале — коловратите // ДАН. 1922. Сер. А. Январь — декабрь. С. 37.
- Попов П.И. Предварительное сообщение о разведке Кара-Чагыра // Труды Турк. Науч. О-ва. 1925. Т. 2. С. 185 — 188.
- Сауков А.А. Исследование марганцевого минерала с Кара-Чагыра из Ферганской области. ГРИ 23 II 1926 // ДАН СССР. 1926. Сер. А. Апрель. С. 77 — 79.
- Ферсман А.Е. К морфологии и геохимии Тюя-Муюна // Тр. по изучению руды и радиоактивных руд. 1928. В. 3. С. 1 — 90.
- Jambor J.L., Lachance G.R. On kolovratite // Can. Mineral. 1962. 7. P. 311 — 314.
- Martini J.E.J. Mbobokulite, hydrombobokulite, and nickelalumite, new minerals from