

УДК 549.6

КЫРГЫЗСТАНИТ* $ZnAl_4(SO_4)(OH)_{12} \cdot 3H_2O$ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ С МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРА-ТАНГИ, КИРГИЗИЯ

А.А. Агаханов, В.Ю. Карпенко, Л.А. Паутов
 Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, atali@fmm.ru

Г.К. Бекенова
 Геологический институт им. Сатпаева МО и Н РК, Алма-Ата, Казахстан, bekanova@mail.ru

Ю.А. Уварова, Е.В. Соколова, Ф. Хавторн
 Геологический факультет Университета Манитоба, Виннипег, Канага, umivarov@cc.umanitoba.ca

Новый водный сульфат алюминия и цинка с формулой $ZnAl_4(SO_4)(OH)_{12} \cdot 3H_2O$ (моноклинная сингония, пр. группа $P2_1/n$, $a = 10.246(9)\text{Å}$, $b = 8.873(4)\text{Å}$, $c = 17.22(1)\text{Å}$, $\beta = 96.41(7)^\circ$, $V = 1556(3)\text{Å}^3$, $Z = 4$) встречен в ванадиеносных сланцах месторождения Кара-Танги (Баткенская обл., Киргизия) в ассоциации с кварцем, кальцитом, алюмогидрокальцитом, никельалюмитом и аллофаном в виде корок радиально лучистых агрегатов расщепленных кристаллов. Простые формы $\{001\}$, $\{110\}$, $\{010\}$ и $\{310\}$. Цвет светло-голубой, зеленоватый. Прозрачен, блеск стеклянный. Тв. по Моосу 2–2.5, $VHN = 70 \text{ кг/мм}^2$. Спйность совершенная по (001). Плотность 2.25(1) (изм.), 2.242 г/см³ (выч.). Киргызстанит оптически отрицательный, двуосный, $n_p = 1.517(1)$, $n_m = 1.525(1)$, $n_g = 1.527(1)$, $2V_{\text{выч.}} = 53^\circ$. Дисперсия сильная, $r < v$. Ориентировка: $c \perp N_p = 6^\circ$. Сильные линии рентгенограммы (d , I): 8.60(100), 7.93(70), 4.83(80), 4.27(100), 2.516(70), 2.292(80), 1.998(95), 1.896(65), 1.720(65). Хим. состав (микронзондовый анализ, вес.%, среднее по 6 измерениям): ZnO 10.02, NiO 4.13, CuO 0.58, FeO 0.32, V_2O_5 0.08, Al_2O_3 38.45, SiO_2 0.33, SO_3 15.00, H_2O 31.10 (мокрая химия), сумма 99.01. Эмпирическая формула $(Zn_{0.65}Ni_{0.29}Cu_{0.04}Fe_{0.02})_{0.99}Al_{4.00}Si_{0.03}(SO_4)_{0.99}(OH)_{12.12} \cdot 2.81H_2O$.

Структурно киргызстанит аналогичен никельалюмиту. Структура последнего расшифрована на монокристалле высокоцинковой разновидности с этого же объекта и представляет собой бруситоподобные октаэдрические слои вдоль (001) (октаэдры Al и M). В межслоевом пространстве локализованы одиночные тетраэдры S и молекулы H_2O . Приведен ИК-спектр. Генезис минерала гидротермальный. Назван киргызстанитом (kyrgyzstanite) по Киргизии (Республике Кыргызстан), на территории которой был найден.

В статье 4 таблицы, 4 рисунка и список литературы из 9 названий

При проведении полевых работ летом 2002–2003 годов в области распространения ванадиеносных углеродисто-кремнистых сланцев в Баткенской области (Киргизия) на месторождении Кара-Танги был найден цинковый аналог никельалюмита** $(Ni,Zn)Al_4(SO_4)(OH)_{12} \cdot 3H_2O$ — киргызстанит — и назван нами по Республике Кыргызстан, в которой был найден и на территории которой распространены ванадиеносные углеродисто-кремнистые сланцы. Мы не стали называть минерал «цинкалюмитом» во избежание путаницы, поскольку уже существует минерал «цинкалюминит».

Местонахождение и ассоциация

Урановое месторождение Кара-Танги, эксплуатировавшееся в 1960-е годы, находится в складчатой зоне предгорий Туркестан-

ского хребта, на северном склоне гор Катран-Тау. Оно приурочено к зоне сильно смятых хлорит-серицитовых сланцев верхнесилурийского возраста. В пределах месторождения широко развиты горизонты будинированных углеродисто-кремнистых сланцев, с которыми и связано уран-ванадиевое оруденение. Размер будин составляет от первых метров до нескольких десятков метров. Минерал был найден в отвалах и устье штольни в правом борту сая Кара-Танги.

Киргызстанит встречен в трещинах и небольших пустотах в углеродисто-кремнистых сланцах в виде тонких кристаллических корок и сферолитов, сложенных радиально-лучистыми агрегатами, реже — отдельными пластинчатыми расщепленными кристаллами и их сростками (рис. 1) с размерами индивидуумов от 0.2 до 1 мм в ассоциации с кварцем, кальцитом, алюмогидрокальцитом, вы-

* Рассмотрен и рекомендован к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов РМО и утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА 1 сентября 2004 г.

** Статус никельалюмита в настоящее время находится в неопределенной ситуации. Его описание опубликовано в одной статье наряду с еще двумя новыми минералами, нитратными аналогами мбобомкулитом и гидромбобомкулитом (Martini, 1980). При этом, несмотря на довольно полное описание никельалюмита, формально КНМ ММА утверждены лишь последние два минерала. Тем не менее, никельалюмит попал в такие признанные справочные издания, как Fleisher's Glossary of Mineral Species 2004 (The Mineralogical Record Inc., 2004), Hey's Mineral Index (3-d edition, Chapman and Hall, 1993). Недавние исследования никельалюмита из Киргизии (Карпенко и др., 2004а), а так же расшифровка структуры минерала (Uvarova et al., 2005) подтверждают право на существование никельалюмита как минерального вида. Авторы получили в связи с этим определенные рекомендации от председателя КНММ ММА Э. Бурке. Применяя термин «никельалюмит» в этой статье, авторы осознают, что минерал не прошел формальное голосование и параллельно ведут работу по реабилитации никельалюмита как минерального вида

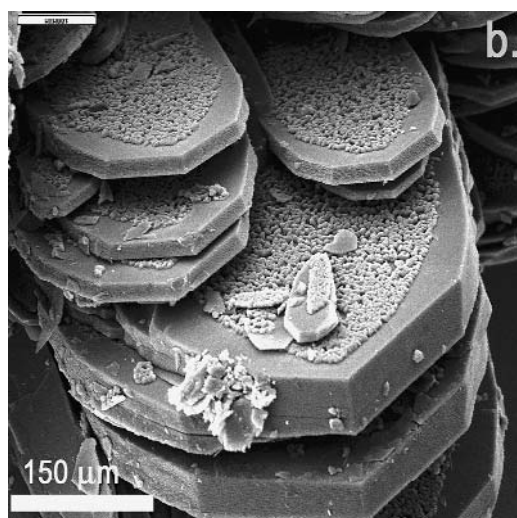
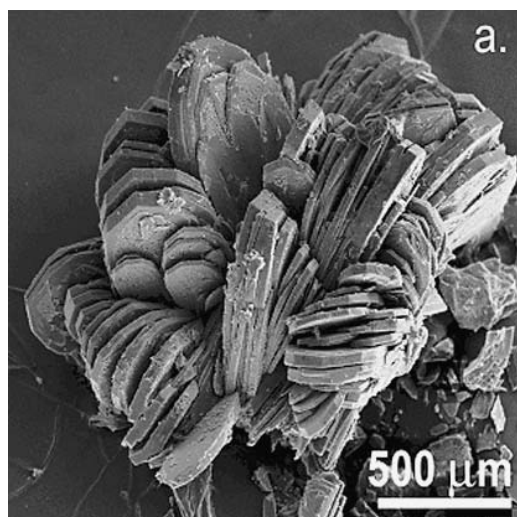


Рис. 1. РЭМ-фото кристаллов кыргызстанита: а) сrostок расщепленных кристаллов; б) фрагмент рисунка 1а. Кристаллы кыргызстанита покрыты коркой аллофана

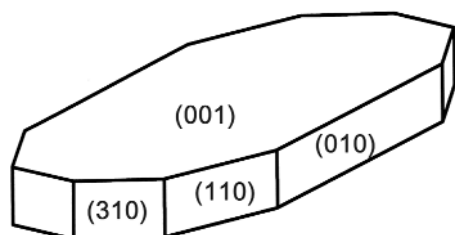


Рис. 2. Чертеж идеализированного кристалла кыргызстанита

Таблица 1. Химический состав кыргызстанита (мас.%).

	1	2	3	4	5	6	Средний состав
ZnO	8.34	9.13	9.45	9.50	10.73	13.02	10.02
NiO	5.51	4.16	4.34	5.37	3.05	2.36	4.13
CuO	1.17	0.97	0.95	0.15	0.19	0.06	0.58
FeO	0.53	0.41	0.41	0.00	0.38	0.20	0.32
V ₂ O ₅	0.03	0.23	0.00	0.00	0.13	0.06	0.08
Al ₂ O ₃	38.01	38.72	37.85	37.72	38.99	39.42	38.45
SO ₃	14.84	15.21	14.54	14.80	15.95	14.63	15.00
SiO ₂	0.26	0.30	0.42	0.40	0.09	0.52	0.33
H ₂ O	30.10	30.10	30.10	30.10	30.10	30.10	30.10
Сумма	98.79	99.23	98.06	98.04	99.61	100.37	99.01
Формульные коэффициенты, расчет на 4 атома Al							
Zn ⁺²	0.55	0.59	0.63	0.63	0.69	0.83	0.65
Ni ⁺²	0.40	0.29	0.31	0.39	0.21	0.16	0.29
Cu ⁺²	0.08	0.06	0.06	0.01	0.01	0.00	0.04
Fe ⁺²	0.04	0.03	0.03	0.00	0.03	0.01	0.02
V ⁺⁵	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
[8]Me	1.07	0.98	1.03	1.03	0.95	1.00	1.01
Al ⁺³	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
S ⁺⁶	0.99	1.00	0.98	1.00	1.04	0.95	0.99
Si ⁺⁴	0.02	0.03	0.04	0.04	0.01	0.04	0.03
(OH) ⁻	12.24	12.07	12.25	12.22	11.85	12.26	12.12
H ₂ O	2.85	2.74	2.88	2.93	2.80	2.51	2.81

Примечание. Аналитики А.А. Агаханов, В.Ю. Карпенко. Коэффициенты для (OH)⁻ и H₂O рассчитаны по балансу зарядов

сокоцинковым никельальюмитом. Один из наименее расщепленных кристаллов минерала с хорошо развитым вертикальным поясом граней был измерен на двукружном гониометре, однако разброс сигналов, тем не менее, составил от одного до двух градусов. Если поля разброса сигналов сопоставить с теоретическими значениями сферических координат с наиболее простыми индексами, то они будут соответствовать формам {110}, {010} и {310} (рис. 2). Часто сферолиты и корки кыргызстанита замещены белым аллофаном, а также бёмитом.

Физические свойства

Цвет кыргызстанита светло-голубой, зеленоватый. Минерал прозрачен, блеск стеклянный. Твердость по шкале Мооса 2–2.5. Микротвердость VHN = 70 кг/мм² (среднее значение по 20 измерениям, разброс единичных замеров от 47 до 87 кг/мм²). Микротвердость измерена на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г, тарированном по NaCl. Спайность совершенная по (001). Минерал легко

Таблица 2. Индексы сходимости некоторых сульфатов алюминия

Минерал	Формула	$k_{Al_2O_3}$		Индекс сходимости	
		для	для	для	для
		сульфатов	сульфатов	сульфатов	сульфатов
Базальюминит	$Al_4(SO_4)(OH)_{10}(H_2O)_{4.5}$	0.233	0.217	0.078	0.023
Цианотрихит	$Cu_4Al_2(SO_4)(OH)_{12}(H_2O)_2$	0.269	0.253	0.032	0.007
Халькоалюминит	$CuAl_4(SO_4)(OH)_{12}(H_2O)_3$	0.255	0.238	0.088	0.035
Кыргызстанит*	$(Zn,Ni)Al_4(SO_4)(OH)_{12}(H_2O)_3$	0.250	0.237	0.067	0.018

Примечание: данные для расчетов взяты из справочника *Handbook of mineralogy (Anthony et al., 2003)*, * — для расчетов использованы наши данные

расщепляется на пластинки. Плотность минерала определялась уравниванием зерен в водном растворе жидкости Клеричи. Измеренная плотность минерала 2.25(2), вычисленная — 2.242 г/см³. Кыргызстанит — оптически отрицательный, двусный. Показатели преломления минерала измерены иммерсионным методом (при 589 нм): $n_p = 1.517(2)$, $n_m = 1.525(2)$, $n_g = 1.527(2)$. Вычисленный угол $2V = -53^\circ$. Дисперсия сильная, $r < v$. Ориентировка: $c \wedge N_p = 6^\circ$. Минерал не растворим в воде, растворяется при нагревании в HCl (1:1). ИК-спектры кыргызстанита получены на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet, в качестве препарата использовалась запрессовка минерала в таблетке KBr, весом 20 мг (рис. 3). Полосы 600, 935 и 1100 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям SO_4 -тетраэдров, интенсивная полоса 1632 см⁻¹ — деформационным колебаниям δH_2O , диапазон 3300 — 3500 см⁻¹ соответствует валентным асимметричным колебаниям ОН-групп.

Химический состав

Химический состав кыргызстанита был изучен на электронном микроанализаторе JXA-50A с энергодисперсионным спектрометром Link (табл. 1). Анализы проводились на ЭДС при ускоряющем напряжении 20 кВ, ток зонда 3×10^{-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). Зерна нового минерала гомогенны и свободны от вростков других минералов. Расчет концентраций проводился с использованием ZAF-коррекции.

Вода определена по потере веса при прокаливании из навески 5 мг. Прокаливание проводилось в платиновой лодочке в муфельной печи при температуре 500 — 550°C.

Эмпирическая формула минерала: $(Zn_{0.65}Ni_{0.29}Cu_{0.04}Fe_{0.02})_{0.99}Al_{4.00}Si_{0.03}(SO_4)_{0.99}(OH)_{12.12} \cdot 2.81H_2O$, упрощенная формула $ZnAl_4(SO_4)(OH)_{12} \cdot 3H_2O$ (расчет проведен на 4 атома Al).

Поскольку кыргызстанит является гидроксилсодержащим сульфатом алюминия и цинка, то расчет индекса сходимости $(1 - K_f/K_c)$ можно провести двояко, используя в расчетах различные значения k для Al_2O_3 . В зависимости от принадлежности минерала тому или иному классу имеются k для сульфатов и селенатов (0.242), для островных и цепочечных силикатов (0.176) и для иных классов минералов (0.207) (Mandarino, 1981). Если в расчетах использовать k для иных классов минералов, то индекс сходимости равен 0.018, что соответствует самой превосходной степени, если использовать k для сульфатов и селенатов, то индекс составляет 0.067, что соответствует посредственной степени. Мы провели подсчет индексов сходимости для ряда близких по составу гидроксилсодержащих сульфатов алюминия (табл. 2), используя различные k для Al_2O_3 , и обнаружили, что лучшие результаты получаются при расчетах с $k_{Al_2O_3}$ для иных классов (0.207).

Рентгеновские данные

Рентгеновская порошковая диаграмма кыргызстанита получена фотометодом в камере РКУ 114 мм FeK α -излучение, Mn-фильтр (табл. 3). В качестве внутреннего стандарта применялся кварц.

Близость физических свойств, химического состава, а так же тесное сходство рентгенограмм показывают, что кыргызстанит и никельалюминит являются, по всей вероятности, членами одной изоморфной серии. Недавно Ю. Уваровой с соавторами была выполнена расшифровка структуры высокоцинкового никельалюминита с этого же месторождения (Uvarova et al., 2005). В силу уже вышесказанного, мы считаем необходимым привести краткие данные этого исследования. Структура никельалюминита $(Ni,Zn)Al_4(SO_4)(OH)_{12} \cdot 3H_2O$, — моноклинная сингония, $a = 10.2567(5)\text{\AA}$, $b = 8.8815(4)\text{\AA}$, $c = 17.0989(8)\text{\AA}$, $\beta = 95.548(1)^\circ$, $V = 1550.3(2)\text{\AA}^3$, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$, — была расшифрована прямым методом и уточнена с R_1 -фактором = 5.7% по 1554 независимым рефлексам

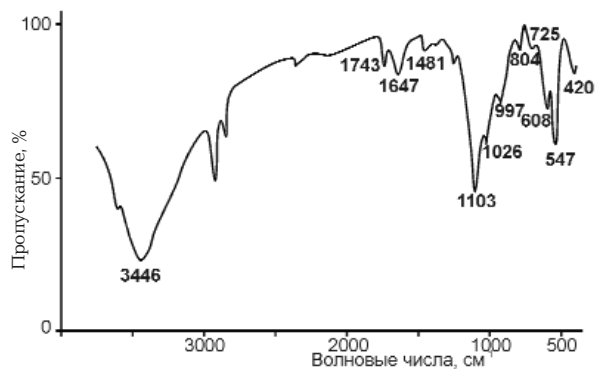


Рис. 3. ИК-спектр кыргызстанита

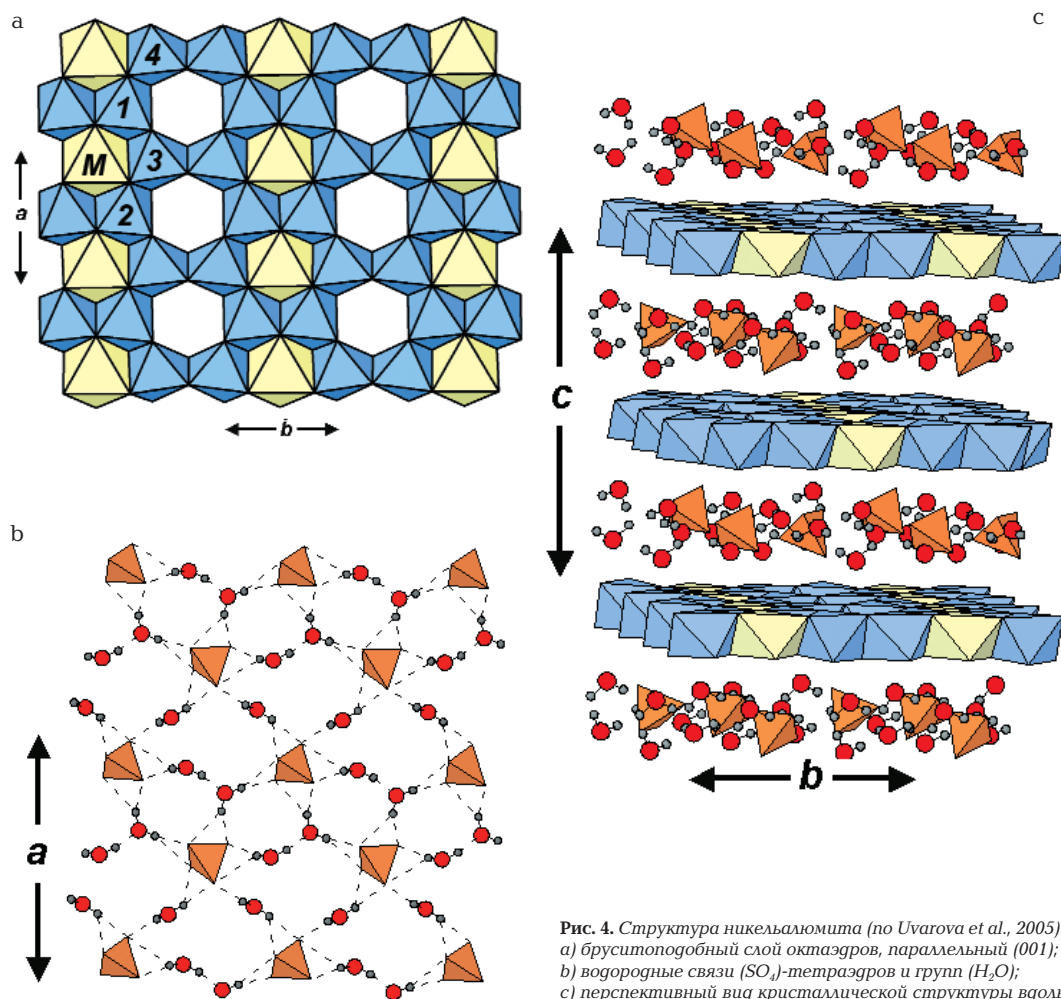


Рис. 4. Структура никельалюмита (по Uvarova et al., 2005):
 а) бруситоподобный слой октаэдров, параллельный (001);
 б) водородные связи (SO_4 -тетраэдров и групп H_2O);
 в) перспективный вид кристаллической структуры вдоль (001).
 М-октаэдры – светло-желтые, Al-октаэдры – голубые,
 S-тетраэдры – оранжевые, атомы кислорода отмечены
 красными кружками, водорода – маленькими серыми кружками

($F_0 > 4\sigma F$) на диффрактометре Bruker P4 (MoK α – излучение, Smart 4K CCD-детектор). В кристаллической структуре имеется пять октаэдрических позиций. Из них M-позиция заселена преимущественно Ni и Zn с небольшой долей V и Fe: ($Ni_{0.55}Zn_{0.39}V_{0.02}Fe_{0.01}\Sigma_{0.97}$ ($\langle M-OH \rangle = 2.079\text{\AA}$). Четыре остальные позиции заселены исключительно Al ($\langle Al-OH \rangle = 1.900\text{\AA}$). Имеется одна позиция тетраэдрической координации S ($\langle S-O \rangle = 1.468\text{\AA}$), а так же три позиции, занятые молекулами H₂O и двенадцать, заселенных группами (OH). Основным мотивом структуры никельалюмита являются октаэдрические слои вдоль (001), состоящие из октаэдров Al и M (рис. 4 а, с). Октаэдры A соединяются общими ребрами и образуют шестичленные кольца с другим октаэдром в центре. Половина этих октаэдров заселена Ni и Zn (позиция M), другая половина вакантна. Такая сетка аналогична бруситовой, в которой вакантна одна шестая часть октаэдрических позиций. Тетраэдры S и молекулы H₂O локализованы в межслоевом пространстве и связаны между собой посредством водородных связей (рис. 4 б, с).

Никельалюмит стехиометрически близок к мбобомкулиту $(Ni,Cu^{2+})Al_4[(NO_3)_2(SO_4)]_2(OH)_{12}(H_2O)_3$, гидромбобомкулиту $(Ni,Cu^{2+})Al_4[(NO_3)_2(SO_4)]_2(OH)_{12}(H_2O)_{12}$ (Martini, 1980) и халькоалюмиту $CuAl_4(SO_4)(OH)_{12}(H_2O)_3$ (Larsen, 1925; Williams and BaSaw Khin, 1971). Кристаллические структуры этих минералов неизвестны, но параметры ячейки близки к таковым никельалюмита. Октаэдрические слои в структуре никельалюмита топологически близки к таковым альванита $(Zn,Ni)Al_4(VO_3)_2(OH)_{12}(H_2O)_2$ (Pertlik and Dunn, 1990) и анкиновичита $NiAl_4(VO_3)_2(OH)_{12}(H_2O)_2$ (Карпенко и др., 2004б). Отличием их от структуры никельалюмита является наличие цепочек, сложенных сдвоенными тетраэдрами $[VO_3]^{1-}_2$. В таблице 4 приведена сравнительная характеристика рентгеновских, физических и структурных свойств кыргызстанита, халькоалюмита и никельалюмита.

Благодарность

Авторы выражают благодарность В.М. Роговому (ВИЭМС, Москва) за предоставление привязки месторождения, специалистам Южно-Киргизской ГРЭ (г. Ош, Киргизия): главному геологу И.И. Солошенко, геологам В.Н. Бобылеву и В.С. Гурскому, главному геологу АО «Алаурум» (г. Ош, Киргизия) В.В. Смирнову за содействие в полевых работах.

Таблица 3. Порошковая диаграмма кыргызстанита

hkl	$d_{изм.}$	$d_{расч.}$	hkl
100	8.60	8.557	002
70	7.93	7.877	011
80	4.83	4.798	013
30	4.71	4.755	103
20	4.61	4.607	202
100	4.27	4.278	004
30	3.85	3.854	014
20	3.50	3.502	023
30	3.355	3.360	105
50	3.193	3.193	015
50	3.056	3.060	311
10	2.796	2.797	223
		2.795	032
50	2.723	2.721	132
70	2.516	2.518	402
30	2.489	2.489	232
20	2.442	2.440	107
80	2.292	2.288	412
30w	2.230	2.230	414
		2.230	330
30w	2.210	2.208	420
20w	2.099	2.100	415
		2.098	307
95	1.998	1.999	242
65w	1.896	1.897	327
		1.897	415
30	1.849	1.849	432
40	1.807	1.806	244
65	1.720	1.720	237
20	1.697	1.697	336
50w	1.558	1.558	139
40w	1.480	1.480	2210
30	1.469	1.469	256
30	1.457	1.457	542
		1.457	062
20	1.144	1.444	3110
		1.444	711
		1.444	049
30w	1.395	1.396	705
		1.394	262
20	1.372	1.372	5110
		1.372	455
40	1.355	1.355	357
		1.355	0410
30	1.311	1.311	731
		1.311	166
30	1.296	1.296	258
10	1.274	1.274	0411

Условия съемки: УРС-50ИМ, FeK α -излучение, Мп-фильтр, препарат – резиновый столбик $d=0.15$ мм, камера РКД-114; w – уширенные линии, полужирным выделены значения, использованные для расчета параметра ячейки (аналитик В.Ю. Карпенко)

Таблица 4. Сравнительная характеристика кыргызстанита, халькоалюмита и никельалюмита

	Кыргызстанит	Халькоалюмит, Bisbee, Arizona (Williams and Khin, 1971)	Никельалюмит, Mbobomkulu (Martini, 1980)
Формула	$ZnAl_4(SO_4)(OH)_{12} \cdot 3H_2O$	$Cu^{+2}Al_4(SO_4)(OH)_{12} \cdot 3H_2O$	$(Ni, Cu^{+2})Al_4[SO_4(NO_3)_2](OH)_{12} \cdot 3H_2O$
Пр. группа, сингония.	P21 / n	P21	Мон. с.
a, Å	10.246	17.090	10.175
b, Å	8.873	8.915	8.860
c, Å	17.220	10.221	17.174
β , °	96.41°	95.88°	95.95°
Z	4	4	4
Сильные линии порошкограммы	8.60(100) 7.93(70)	8.502(100) 7.898(22)	8.543(100) 7.877(20)
$d_{meas}(l)$	4.83(80) 4.27(100)	4.786(22) 4.250(91) 4.178(23) 3.287(45) 2.516(70) 2.292(80) 1.998(95) 1.896(65) 1.720(65)	4.267(10) 2.507(15) 2.289(15) 1.997(20)
Цвет	Голубоватый, цвета морской волны	Бирюзово-зеленый, бледно-серый	Бледно-голубой
D, г/см ³ (изм./расч.)	2.25/2.227 Двусный (-)	2.29/2.25 Двусный (+)	2.24/2.28 Двусный (+)
n_p	1.517	1.523	1.532
n_m	1.525	1.525	—
n_y	1.527	1.532	1.543

Литература

- 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 по минералам. М.: ЭКОСТ, **2004**. В. 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) // ЗВМО. **2004**. № 2. С. 59–70.
- Larsen E.S., Vassar H.E. Chalcoalumite, a new mineral from Bisbee, Arizona // Amer. Miner. **1925**. V. 10. P. 79–83.
- Mandarino J.A. The Gladstone-Dale relationship. Part IV. The compatibility concept and its application // Can. Miner. **1981**. V. 19. P. 441–450.
- Martini J.E.J. Mbobomkulite, hydrombobomkulite, and nickellalumite, new minerals from Mboho Mkulu cave, eastern Transvaal // Annals Geol. Survey S. Africa. **1980**. V. 14. № 2. P. 1–110 (reference obtained from Amer. Miner. **1982**. V. 67. P. 415–416).
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. // Handbook of mineralogy. Arizona, Tucson: Mineral Data Publishing. **2003**. V. 5. 813 p.
- Pertlik F., Dunn P.J. Crystal structure of alvanite, $(Zn, Ni)Al_4(VO_3)_2(OH)_{12} \cdot 2H_2O$, the first example of an unbranched zweier-single chain vanadate in nature // N. Jb. Miner. Mh. **1990**. V. 9. P. 385–392.
- Uvarova Y.A., Sokolova E.V., Hawthorne F. C., Karpenko V.Y., Agakhanov A.A., Pautov L.A. The crystal chemistry of the nickellalumite-group minerals // Can. Miner. **2005**. V. 42 (в печати).
- Williams S.A., BaSaw Khin. Chalcoalumite from Bisbee, Arizona // Miner. Record. **1971**. V. 2. № 3. P. 126–127.