

УДК 549.746

Д. чл. Л. Н. ИНДОЛЕВ, Ю. Я. ЖДАНОВ, К. И. КАШИРЦЕВА,
В. С. СУКНЕВ и К. И. ДЕЛЪЯНИДИ

ГИДРОКАРБОНАТ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИНДИГИРИТ¹

Условия нахождения. Минерал обнаружен в зоне окисления Сарылахского золото-сурьмяного месторождения, расположенного в бассейне верхнего течения р. Индигирки (Северо-Восток Якутии). Рудные тела представлены золотоносными антимонито-кварцевыми жилами, залегающими в зоне крупного тектонического нарушения. Вмещающими породами являются полимиктовые песчаники, алевролиты и реже глинистые сланцы верхнего триаса. В зоне окисления преобладают сера и окислы сурьмы, встречаются каолинит, гипс, гидроокислы железа, гидросульфаты, магнезия (гексагидрит) и железа (мелантерит), минерал типа стильпноцидериита, гиббсит, индигирит, гипергенное золото и др. В целом зона окисления характеризуется серно-сульфатным профилем. Поверхностные воды имеют магниезиально-сульфатный состав. Месторождение расположено в зоне многолетнемерзлых пород.

Описываемый минерал встречен в кровле наклонной шахты № 1 на глубине 17 м и в керне скважины № 105 на глубине 43 м. В шахте индигирит представлен рыхлыми массами, заполняющими трещины брекчированных алевролитов. Посторонние примеси редки; это гипс, железистый минерал и обломочки кварца. В керне основная часть прожилков сложена железистым минералом типа стильпноцидериита (29% воды и 3—5% пятиокси фосфора) — аморфным бурым веществом, напоминающим столярный клей с раковистым изломом и трещинками усыхания (минерал находится в стадии изучения). По стильпноцидерииту развивается гипс в виде мелких прозрачных кристаллов, а по гипсу — индигирит, который проникает в его пластинки или нарастает на грани кристаллов. Еще более поздним минералом оказывается гиббсит, образующий порошокатые массы белого цвета с розоватым оттенком. В гиббсите вблизи скоплений индигирита содержатся отдельные иголки последнего. Гиббсит определен по показателю преломления около 1.560, дебаеграмме, аналогичной типовой, и чешуйчатому характеру микрокристаллов, установленному в электронном микроскопе. Образуется ли гиббсит при разложении индигирита или независимо от него, неясно.

Форма выделения, свойства. Индигирит образует розетковидные, радиальнолучистые беспорядочно расположенные агрегаты. В центральных частях розеток иногда присутствуют мелкие «затравки» гипса. В тонких трещинках веерообразные выделения расщепляются на массу тончайших волокон, иголочек или пластинок длиной до 1 мм.

Цвет снежно-белый, блеск стеклянный с шелковистым отливом. Твердость около 2. Пластинки и иглы упруги. Удельный вес, определенный по методу М. М. Василевского (1960), равен 1.6 ± 0.1 . Невысокая точность

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам Всесоюзного минералогического общества 17 июня 1970 г.

объясняется пористостью агрегата. Минерал нерадиоактивен. Оптически анизотропный. Угасание прямое, удлинение положительное. Коноскопическую фигуру получить не удастся. $N_g=1.502 \pm 0.002$, $N_p=1.472 \pm 0.002$; $N_g-N_p=0.030$.

В воде, спирте, аммиаке нерастворим. В кислотах и КОН растворяется немедленно, бурно, с выделением газовых пузырьков, не обладающих

Таблица 1

Химический состав индигирита

Компоненты	Содержание (в вес.%)	Компоненты	Содержание (в вес.%)
MgO	12.08	CO ₂	24.18
Al ₂ O ₃	14.58	H ₂ O	44.36
CaO	0.45	SO ₃	0.45
Fe ₂ O ₃	0.64	H.O	1.60
		Сумма	98.34

запахом. При нагревании и прокаливании внешний облик не меняется, но показатель преломления возрастает до 1.538 (при 100° С) и до 1.668 (при 900°). Двупреломление при этом резко ослабевает и в прокаленном образце практически сходит на нет.

Состав. Результаты химического анализа индигирита из шахты № 1 приведены в табл. 1. Небольшой дефицит суммы объясняется примесью сурьмы (0.3%), меди, цинка, серебра и других элементов, фиксируемых спектроскопически, а также несколько неравномерным распределением примеси кварца в анализируемом материале, который не подвергался тонкому растиранию во избежание возможной дегидратации. Определение катионов в образце из скважины, загрязненном гипсом и стильносидеритом, показало (в %): MgO 10.7, Al₂O₃ 11.2, CaO 4.8, Fe₂O₃ 3.3; п. п. п. 64.8, что с поправкой на примеси соответствует составу первой пробы и свидетельствует об идентичности состава минерала из разных участков месторождения.

При пересчете на формулу все количество CaO, SO₃ и 0.30% H₂O связывались с гипсом; а все количество Fe₂O₃ и 0.42% H₂O — со стильносидеритом. После исключения примесей этих минералов и кварца и приведения к 100% получено (в %): MgO 12.72, Al₂O₃ 15.36, CO₂ — 25.48, H₂O 46.44. Молекулярные отношения компонентов равны: MgO 2.00; Al₂O₃ 1.00, CO₂ 3.86, H₂O 16.96. Формула минерала: Mg₂Al₂[(CO₃)₄(OH)₂]·15 H₂O.

Таким образом, индигирит имеет определенный, устойчивый и отличающийся от других минералов состав и представляет собой двойной водный карбонат магния и алюминия с добавочными радикалами гидроксила.

Структурные особенности. Электронномикроскопические наблюдения были проведены Л. В. Никишовой. Она указывает на однородность исследуемого материала, состоящего из вытянутых табличек с неровными краями (рис. 1). Заметно появление мелких ячеек по всему объему кристалликов, связанное, очевидно, с дегидратацией минерала в вакууме.

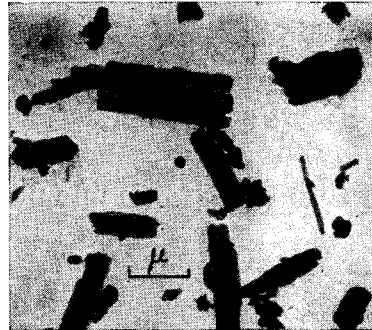


Рис. 1. Форма кристаллов индигирита. Фото электронномикроскопического препарата. Увел. 10 000.

Определение параметров таких частично обезвоженных кристаллов дает c_0 $6.23 \pm 0.02 \text{ \AA}$ — по удлинению и $3.16 \pm 0.02 \text{ \AA}$ — поперек удлинения. Эти параметры близки к параметрам c_0 и b_0 артинита.

Для индигирита и продуктов его прокаливания были получены дебаеграммы (табл. 2). Дебаеграмма исходного образца не имеет аналогов среди известных минералов и искусственных соединений (Smith, 1966) и характеризуется основными линиями 7.6, 5.80, 5.24, 4.56, 2.70 и 2.60. Продукты прокаливания до 100° также дают оригинальную дебаеграмму, а продукты прокаливания при 900° обладают картиной шпинели (табл. 2), что естественно при магниезиально-алюминиевом составе гидрокарбоната.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и интенсивности индигирита и продуктов его прокаливания

Индигирит		Артинит		Продукты прокаливания индигирита при 900°		Искусственная шпинель		Природная шпинель	
I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$
9	7.62					3	4.65	3	4.66
1	6.46	Сл.	6.536			1	4.28		
10	5.80	Сильн.	5.794	2	(3.88)	1	3.72		
9	5.24	Ср.	5.302	10	3.51	3	3.37		
8	4.56	Сл.	4.572	1	(3.19)				
2	4.11	Сильн.	4.079	8	2.85	6	2.83	6	2.864
4	3.65	»	3.685						
1	3.52			1	(2.73)				
3	3.10	Оч. сл.	3.213	5	2.46	9	2.406	9	2.441
1	2.98	Оч. сильн.	2.916	4	2.34	1	2.301		
2	2.89			2	2.24				
9	2.70	Сл.	2.772	3	2.21				
9	2.60			2	2.09				
1	2.54	»	2.514	6	2.04	9	1.994	9	2.020
2	2.47			1	1.927				
2	2.25	»	2.299	3	1.874				
2	2.21	Сильн.	2.220					2	1.819
2	2.11	»	2.161	1	1.749				
3	2.01	Сл.	2.061	4	1.649	6	1.628	5	1.648
3	1.971	Ср.	1.993	2	1.573	5	1.556	9	1.552
1	1.911	»	1.921			8	1.533		
1	1.874	»	1.871	1	1.489				
3	1.821			6	1.429	10	1.409	10	1.427
1	1.740	»	1.741			2	1.374		
5	1.625	»	1.624			4	1.346		
		Оч. сл.	1.527						
1	1.410	» »	1.398	1	1.318				
1	1.344	» »	1.366	1	1.276	5	1.261		
		» »	1.293			8	1.218		
		» »	1.252			3	1.199		
		» »	1.223			8	1.152	6	1.166
		» »	1.196			4	1.119		
		» »	1.177	3	1.103	4	1.103	6	1.080

Примечание. Условия съемки: для индигирита и продуктов его прокаливания $D = 57.3 \text{ мм}$, Fe-ангитатод, $d = 0.3$; артинит — по И. И. Гинзбургу и И. А. Рукавишниковой (1951); искусственная и природная шпинель — по В. И. Михееву (1957).

Кривая потери веса получена в термовакуумной установке П. Г. Новгородовым. Навеска сначала испытывалась в вакууме при комнатной температуре ($P = 1.2 \cdot 10^{-2} - 7.0 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$) и при этом теряла 24% веса; с последующим нагреванием потеря веса резко возрастала до 49% (при 140°) и далее плавно увеличивалась до 73% (при 660°).² Перегиб

² Приведены значения, исправленные с учетом примеси гипса.

кривой связан, по-видимому, с интенсивной дегидратацией, хотя, судя по ИК спектрам, вода присутствует в образцах, нагретых до 200° и даже до 300° при давлении 1 атм. Часть углекислоты при этом уже удаляется, но основная часть ее исчезает при температуре выше 200°.

Кривая потери веса на термографической установке (рис. 2) имеет более простой вид. После нагрева до 200° практически никаких изменений в весе не регистрируется. На дифференциальной термограмме индигирита, снятой Ю. Д. Лазебником и Г. Т. Матросовой, отчетливо проявлены три эндотермических минимума при 120° (основной), 160 и 215° (побочные). В двух образцах из трех обнаружился также широкий эндотермический эффект при 550°. Наиболее низкотемпературный эффект определенно связан с потерей кристаллизационной воды. Пики меньшей интенсивности соответствуют выделению гидроксильной воды и диссоциации сложного карбоната.

Инфракрасные спектры. Инфракрасные спектры индигирита (при 20°) и продуктов его прокаливания при 100, 660, 860 и 900° приведены на рис. 3. Спектры получены на спектрометре UR-10. Образцы готовились прессованием дисков из КВг с использованием суспензии на вазелиновом масле. Спектры были идентичны. Плотность образца в таблетке составляла 0.2—0.5 мг/см².

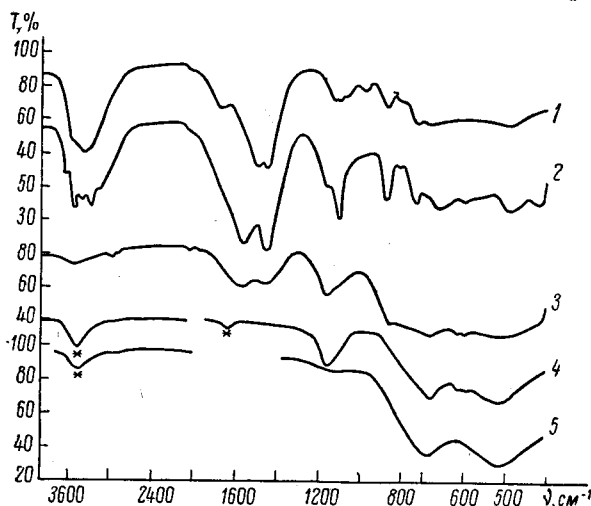


Рис. 3. Инфракрасные спектры индигирита (1), продуктов его прокаливания при 100° (2), 660 (3), 860 (4) и 900° (5).

Звездочками показаны полосы поглощения воды в КВг.

интенсивной широкой полосы около 3400 см⁻¹ (валентные колебания O—H-связи) и полосы деформационного колебания в области около 1670 см⁻¹, характерной для групп H₂O (Юхневич, 1963).

В спектре образца, нагретого до 100° (потеря веса 27%), остается полоса молекулярной воды 1670 см⁻¹ (в виде плеча из-за смещения полосы 1490 см⁻¹ в сторону высоких частот); разложение карбонат-иона, видимо, еще не происходит, так как интенсивность полос его колебаний не уменьшается. На этом основании можно заключить, что гидроксильная вода, если она и присутствует, составляет небольшую часть. При прокаливании происходят структурные изменения; в частности, треугольник CO₃²⁻

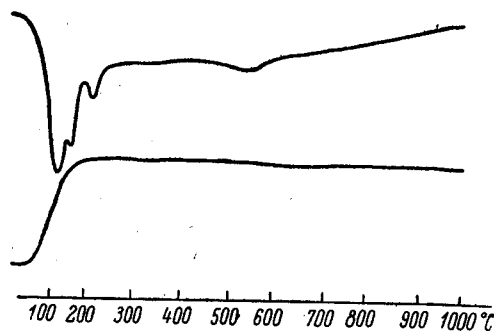


Рис. 2. Дифференциальная термограмма и кривая потери веса индигирита.

Спектр исходного образца доказывает, что одной из основных структурных единиц минерала является искаженный треугольник CO₃²⁻: наличие в спектре расщепленного дважды вырожденного валентного колебания ν₃ — 1450 и 1490 см⁻¹, деформационных колебаний 863 см⁻¹ (ν₂) и 715 см⁻¹ (ν₄). Наличие больших количеств молекулярной воды доказывается присутствием в спектре индигирита

претерпевает дальнейшее искажение, и его симметрия снижается до C_s : в спектре поглощения появляется интенсивная полоса полносимметричного колебания ν_1 (около 1100 см^{-1}), полоса дважды вырожденного неплоского колебания (ν_2) 715 см^{-1} расщепляется на две: 720 и 735 см^{-1} , — и увеличивается расщепление антисимметричного валентного колебания (ν_3): 1450 и 1560 см^{-1} .

Спектр образца, прокаленного при 660° , обнаруживает еще небольшое количество карбонат-иона: присутствуют слабые полосы колебания CO_3^{2-} . Следовательно, основное количество CO_2 выделяется в интервале $200\text{—}700^\circ$ (учитывая данные потери веса — рис. 2).

Как в спектре исходного, так и прокаленных образцов наблюдается интенсивное поглощение в области $500\text{—}680 \text{ см}^{-1}$, которое характерно для «конденсированных» AlO_6 -октаэдров (Tarte, 1967). Полосы поглощения около 1150 см^{-1} в прокаленных при 660 и 860° образцах также связаны с колебанием катионов. Образец, прокаленный при 900° , имеет типичный спектр шпинели (Tarte, 1967; White, de Angelis, 1967).

Таким образом, анализируя ИК спектры исходного и прокаленных образцов, можно предположить, что структура исследованного минерала имеет слоистый характер и составлена слоями шпинелевого типа и треугольниками CO_3^{2-} . Большую роль в структуре, очевидно, играют водородные связи (частота деформационного колебания H_2O достаточно высока).

Сравнение спектра индигирита с известными спектрами других водных карбонатов (Болдырев, Поваренных, 1968; Kautz, 1969) не обнаруживает подобий. Спектр гидроталькита отличен также от спектра индигирита как в области колебаний O—H -связи (частоты при 3610 , 3500 и 1640 см^{-1} в гидротальките), так и в области колебаний аниона CO_3^{2-} (Минералы, 1967).

Сравнение с другими водными карбонатами. Формы выделений для большинства водных карбонатов магния или магния и алюминия близки — все они образуют пластинки, волокнистые радиальнолучистые агрегаты белых кристаллов.

Сравнение свойств, состава и структурных параметров индигирита с известными водными и основными водными карбонатами магния или магния и алюминия (Штрунц, 1962; Ларсен, Берман, 1965; Поваренных, 1966; Smith, 1966) показывает, что наш образец представляет совершенно самостоятельный минеральный вид, значительно отличающийся от всех других известных минералов этого класса.

От минералов группы шегренита (гидроталькита и др.) он отличается высоким содержанием CO_2 , низкими показателями преломления, низким удельным весом и порошкограммой, имеющей только две сходные сильные линии: 7.6 и 2.60 .

От несквегонита минерал отличается резко по показателям преломления ($N_g=1.502$ против 1.526), параметрам элементарной ячейки и большому содержанию CO_2 . Оптические константы и удельный вес несколько сближают его с лансфордитом, но последний неустойчив на воздухе и быстро переходит в несквегонит. Кроме того, оба этих минерала не содержат алюминия.

От артинита и гидромагнезита индигирит легко отличается по оптическим свойствам (N_g артинита и гидромагнезита равен — 1.557 и 1.544 , они косо гаснут с углами $30\text{—}43^\circ$), удельному весу (2.03 и 2.24) и дебаеграммам. Некоторая часть линий на дебаеграммах артинита и индигирита совпадает, но относительные интенсивности их различны. Учитывая это сходство и совпадение двух параметров решетки, можно все-таки говорить о сходстве структуры артинита и индигирита. Недавно открытый барингтонит (Nashar, 1965) резко отличается по удельному весу (2.82), отрицательному удлинению с косым угасанием, составу и основным линиям дебаеграммы (8.68 , 6.087 , 3.093 , 2.936 и 2.309).

Условия образования. Индигирит образуется в зоне окисления сульфидного месторождения при низких температурах, свойственных многолетнемерзлым породам, в обстановке сульфатного режима, при котором повышается активность алюминия и реализуется возможность перехода его в раствор из вмещающих пород. Так как сульфаты металлов обладают высокой растворимостью, то при наличии карбонат-иона они переходят в более устойчивые карбонаты. Оба металла (магний и алюминий) могут выщелачиваться из окружающих алевролитов. Алюминий, кроме того, может заимствоваться из каолинита, а магний — из анкерита, прожилки которого развиты в первичных рудах. Они же могут служить источником углекислоты. Взаимоотношение минерала с другими гипергенными образованиями показывает, что он выделяется одним из последних, позже железистого гидрогеля и гипса, но до гиббсита.

Заключение. Таким образом, гидрокарбонат магния и алюминия с добавочными радикалами гидроксидов является новым минеральным видом, до настоящего времени не описанным в литературе. По месту находки (бассейн р. Индигирки) предлагается назвать его индигиритом (Indigirite). Образцы, содержащие около 20 г минерала, находятся в геологическом музее Института геологии Якутского филиала СО АН СССР.

Авторы благодарят И. И. Плюснину и Е. С. Рудницкую за консультацию, Ю. Д. Лазебника, Г. Т. Магросову, Л. В. Никишову, П. Г. Новгородова и Л. В. Сукневу за проведение термографических, электрографических и спектрографических исследований.

Литература

- Болдырев А. И., А. С. Поваренных. (1968). Инфракрасные спектры поглощения важнейших минералов из классов карбонатов и нитратов. Минер. сб. Львовск. гос. унив., № 22, вып. 1.
- Василевский М. М. (1960). Определение удельного веса твердых тел по микронавескам. Завод. лаб., № 10.
- Гинзбург И. И., И. А. Руквишников. (1951). Минералы древней коры выветривания Урала. Изд. АН СССР.
- Ларсен Е., Г. Берман. (1965). Определение прозрачных минералов под микроскопом. Изд. «Недра».
- Минералы. (1967). Т. II, вып. 3. Изд. «Наука».
- Михеев В. И. (1957). Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат.
- Поваренных А. С. (1966). Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Изд. «Наукова думка». Киев.
- Штрунц Х. (1962). Минералогические таблицы. Изд. лит. по горному делу.
- Юхневич Г. В. (1963). Успехи в применении ИК спектроскопии для характеристики ОН-связей. Усп. хим., т. 32, № 11.
- Kautz K. (1969). Elektronenbeugung und Infrarot-Untersuchungen an Aluminohydrocalcit. *Ns. Jb. Miner.*, № 3.
- Nashar B. (1965). Barringtonite - a new hydrous magnesium carbonate from Barrington Tops, New South Wales, Australia. *Miner. Mag.*, v. 37.
- Smith J. V., redactor. (1966). Index of the powder diffraction file. USA, Philadelphia.
- Tarte P. (1967). Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetraedra and AlO_6 octaedra. *Spectrochim. Acta*, 23 A, № 7.
- White W. B., B. A. de Angelis. (1967). Interpretation of the vibration spectra of spinels. *Spectrochim. Acta*, 23 A, № 4.

Институт геологии
Якутского филиала
СО АН СССР.