

Почетный член Е. А. АНКИНОВИЧ, Н. И. ПОДЛИПАЕВА

Ca-РАЗНОВИДНОСТЬ БАРНЕСИТА ИЗ ПОРОД УГЛЕРОДИСТО-КРЕМНИСТОЙ ВАНАДИЕНОСНОЙ ФОРМАЦИИ ЮЖНОГО КАЗАХСТАНА

В хьюэтито-метахьюэтито-барнеситовой ассоциации минералов из рудника Кактус Рат был отмечен (Bachmann, Barnes, 1962) своеобразный минерал. Авторы отнесли его к барнеситам с условной формулой $\text{NaCa}_{0,5}\cdot 3\text{V}_2\text{O}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и названием «кальциево-натровая разновидность метахьюэтита».

В 1943 г. на участке Баласаускандык (СЗ Каратау) в углеродисто-кремнистой ванадиеносной формации, в ассоциации с бокиком и метахьюэтитом был обнаружен минерал, по физическим свойствам близкий к метахьюэтиту, но отличающийся по морфологии зерен, который оказался аналогичен минералу из Кактус Рат. Данные исследования, которые приводятся ниже позволили отнести его к Ca-разности барнесита.

Условия нахождения и образования. Минерал обнаружен в черносланцевой толще формации, подвергнутой сравнительно слабому воздействию поверхностных процессов. Обычно такие условия характерны для участков Баласаускандык, Курумсақ, Ран, Джебаглинские горы (Анкинович, 1961) с расчлененным рельефом. Черносланцевая свита в основном представлена ритмичным чередованием тонких прослоев (1—3 см) фтанитов (SiO_2 — 92—98 %), и углеродисто-глинисто-кремнистых сланцев (Анкинович, Анкинович, 1955). Последние, являясь основным носителем ванадия, представляют собой пелитолиты, состоящие из углеродистого вещества (антракосилита) и гидрослюд состава гидрофенгита, иллита коллоидно-дисперсного сложения. Базисная масса сланцев несет сетку кварц-роскоэлитовых прожилков альпийского типа, а также дисперсно рассеянные сульфиды железа, ванадия, редко меди, цинка и других металлов. В процессе окисления сульфидов и органического вещества при сравнительно низких значениях рН 3.5—4.5 создается целая гамма сульфатов в ассоциации с ванадиевыми минералами: ярозит, алунит с бокиком, гипс, барит с хьюэтитом и метахьюэтитом, а также барнесит и ряд темно-коричневых, красно-коричневых и вишнево-красных не изученных ванадиевых минералов.

Морфология агрегатов и зерен. Минерал встречается редко и в очень незначительных количествах. Образует по трещинам и плоскостям мелких тектонических срывов корочки, прожилки, цементирует брекчии, а также выполняет пустоты плотносросшимся агрегатом зерен. Передки и одиночные розетчатые и радиально-лучистые скопления. Форма зерен пластинчатая (от 0.015×0.10 до 0.30×1.5 мм), вытянутая по оси *b* с уплощением по *c*, что особенно четко наблюдается и в электронном микроскопе (рис. 1, а). Такая форма достаточно резко отличает минерал от хьюэтита и метахьюэтита, имеющих обычно волокнистый облик зерен. В единичных случаях устанавливаются также кристаллы игольчатой формы ($0.05 \times 1.50 \times 2.00$ м).

Физические свойства. Цвет минерала в агрегатах темно-вишневый, вишнево-красный, коричнево-красный, напоминающий цвет тонкодисперсного гематита. Отдельные кристаллы просвечивают в кроваво-красных тонах. Порошок буровато-красный. Блеск кристаллических разновидностей алмазный, плотных, неразличимозернистых — матовый. Плотность, определенная гидростатическим взвешиванием в спирте, 3.09. Твердость 3. Спайность совершенная по (001) и, судя по морфологии выколков в электронном препарате, по-видимому, средняя по (100) и (010) (рис. 1, а). Минерал двuosный, $2V = 60^\circ$. Показатели преломления $2.08 \pm 0.02 \gg Ng > 2.04 \pm 0.02$, $2.04 \pm 0.02 > Nm \gg 2.01 \pm 0.02$, Np —

— $Nm=0.035$, $Np=1.80 \pm 0.02$. Плеохроизм по Ng и Nm коричнево-красный, темно-красный, по Np от оливково-бурого до оранжево-желтого. При нагревании выделяет воду, имеющую кислую реакцию, при температуре 700—750 °C спекается в коричнево-красную массу. В кислотах растворяется на холоде. Раствор в HCl вишнево-красный, переходящий затем в зеленый (восстановление V^{5+} до V^{3+}).

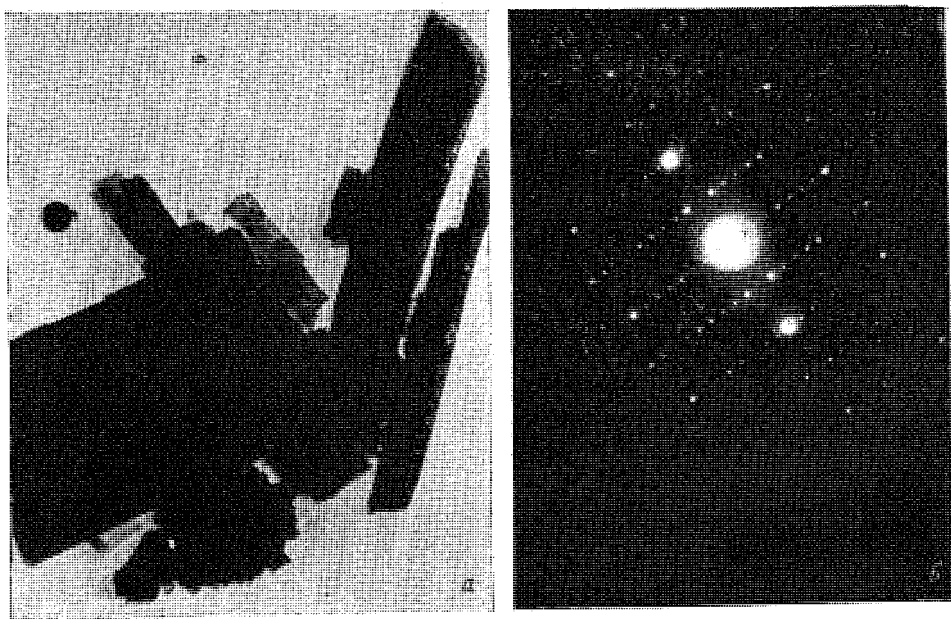


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок Са-барросита (а) (увел. 11 000) и микродифракционная картина его (б).

Рентгеновское и электронно-графическое исследование. Изучение минерала производилось методами электрографии косых текстур, микродифракции электронов (электронный микроскоп УЭМВ-100, JEM-7A, 400 кВ электрограф) и рентгенографии. Анализ электронограммы в связи с низким совершенством кристаллической структуры затруднен и сильным фоном, что приводит к тому, что слабые рефлексы не контрастируются, особенно пространственные, из которых зафиксированы только наиболее сильные. При расшифровке

Т а б л и ц а 1

Результаты расчета дифрактограммы Са-барросита

I	$d_{изм}$	$d_{выч}$	hkl	I	$d_{изм}$	$d_{выч}$	hkl
2	12.09	12.093	400	15	2.259	2.249	501
100	7.84	7.868	001			2.265	411
2	6.061	6.045	200	2	1.977	1.973	502
5	3.896	3.856	102			1.973	104
3	3.719	3.742	301			1.967	004
4	3.455	3.449	301	8	1.795	1.794	020
25	3.114	3.120	111	3	1.669	1.671	221
7	2.926	2.923	401			1.672	413
3	2.594	2.590	311	2	1.554	1.560	222
1	2.318	2.312	410	2	1.519	1.511	800
		2.322	203			1.518	305

Параметры (Å) элементарной ячейки барнесита, его Са-разности и метахьюэтита

Минерал, место взятия	a	b	c	β	V	Пространственная группа	Z
Са-барнесит (по данным электронографии)	12.156	3.595	8.01	95°48'	348.25	$P2/m, P2$	1
Са-барнесит (рентгеновские данные)	12.152	3.590	7.908	95 48	343.22	$P2/m, P2$	1
Барнесит (Welks, Ross, Marvin, 1963)	12.17	3.602	7.78	95 2	342.0	$P2/m, P2$	1
Na-Са-разность метахьюэтита (Bachmann, Barnes 1962)	12.26	3.58	8.11	92 30			1
Метахьюэттит (Bayliss, Warne, 1979)	12.15	3.607	18.48	118 02	368×2	$A2/m$	2

Примечание. Насыщение образцов этиленгликолем не вызывало смещения рефлексов

электронограммы от текстуры в качестве вспомогательного экспериментального материала использовались электронограммы монокристаллов, ориентированных плотностью ab перпендикулярно первичному пучку (рис. 1). Точечные дифракционные картины минерала (рис. 1, б) богаты отражениями, образующими прямоугольную сетку с периодами, пропорциональными $1/a$ и $1/b$, по которым определены величины отношения a/b и самих параметров a, b .

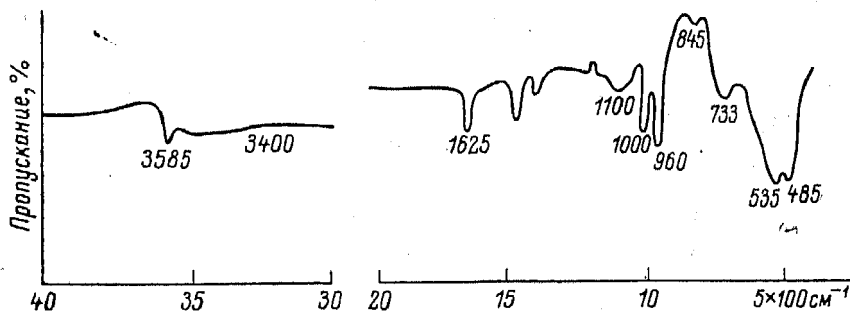


Рис. 2. ИК спектр Са-барнесита. Обр. М-184, навеска 3.5 мг.

Порошковые дифракционные картины (ДРОН-1, Си излучение, Ni-фильтр, 32 кВ, 20 мА) всех морфологических разновидностей минерала имеют один и тот же набор рефлексов. Все они проиндцированы по электронно-графическим параметрам элементарной ячейки (табл. 1, 2).

Небольшие отклонения параметров элементарной ячейки Са-барнесита уточнены по дебаеграмме (табл. 2).

Инфракрасная спектроскопия. ИК спектр минерала (рис. 2) характеризуется интенсивной полосой в области 1030—900 см^{-1} с четкими максимумами при 1000 и 960 см^{-1} , соответствующими валентными колебаниями связей V—O в цепочках из дипирамид (Поваренных, Геворкьян, 1970). Полоса поглощения от 650 до 400 см^{-1} с максимумами 535 и 485 см^{-1} , по-видимому, обусловлена валентными колебаниями связей V—O в октаэдрах. Максимум 733 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связей V—O. Пик 3585 см^{-1} расположен в области типичных гидроксильных связей. Наличие двух максимумов 3400 и 1625 см^{-1} свидетельствует о присутствии в минерале молекулярной воды. Необычная для ванадатов малая ширина линий — индикаторов воды в кристаллической решетке (1625 и 3585 см^{-1}) — обусловлена жесткой связью воды в структуре минерала, что подтверждается нечувствительностью минерала к атмосферной влажности. Наличие в спектре изу-

цейного минерала линий при 1100 и 845 см⁻¹, происхождение которых не вполне ясно, указывает на дополнительные связи в структуре минерала.

Термические исследования для Са-барнесита приведены впервые. Кривая DTA (рис. 3) имеет два слабых широких эндотермических пика с максимумами 145 и 415 °С. На кривой DTG этим эффектам соответствуют сложные широкие пики с двумя максимумами:

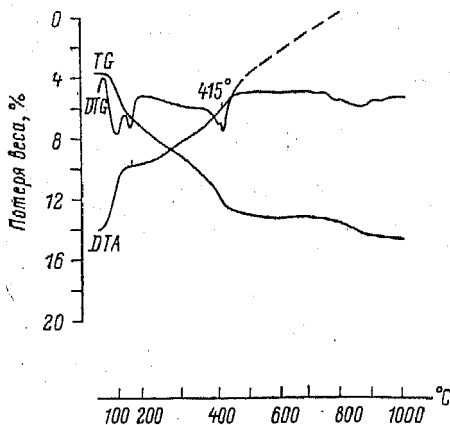


Рис. 3. Кривые нагревания Са-барнесита. Обр. М-184, навеска 69.5 мг, потеря веса 13.56 мг.

первому — при 89 и 145 °С, второму — при 400 и 415 °С. При нагревании минерала от 20 до 700 °С наблюдается непрерывная потеря массы. Для некоторых образцов с повышенным содержанием H₂O (табл. 3) общая потеря массы составляет 13.66 %, из них 12.80 %, по-видимому, соответствует потерям воды, а потеря 0.86 % массы при нагревании от 445 до 700 °С происходит в связи с летучестью ванадия при высоких температурах. Химическим анализом в пробах изученного минерала установлены потери при прокаливании в пределах 8.30—11.0 %. К сожалению, образцы с низким содержанием воды в связи с ограниченностью количества материала термически не исследовались.

Необходимо отметить резко отличный характер кривых DTG Са-барнесита и метакьюэтита. Для метакьюэтита характерны два интенсивных эндотермических эффекта при температуре 100, 620 °С.

Для установления форм вхождения воды в структуру Са-барнесита и его изменений в процессе нагревания проводилось рентгеновское исследование образца при его нагревании (табл. 4). Потеря воды при температуре 20—110 °С не вызывает каких-либо изменений в кристаллической структуре минерала. При нагревании от 110 до 140 °С на рентгенограмме

Таблица 3

Потери массы Са-барнесита при нагревании

Температура (°С)	Масса (%)	Природа потери массы	% от общего количества
20—110	2.88	Адсорбционная вода	22.50
110—170	2.16	Слабо связанная вода	16.88
170—390	5.75	Координационная вода	44.92
390—445	2.01	Группа OH ⁻	15.70
445—700	0.86	Летучесть ванадия (минерал плавится)	—

Примечание. Навеска образца 69,5 мг.

наблюдается уменьшение интенсивности некоторых рефлексов. Как видно из табл. 3, наибольшие потери воды (44.92 %) происходят в интервале 170—390 °С, соответствующим температуре выделения конституционной воды Са-барнесита. На рентгенограмме в этом температурном диапазоне линии смещаются в область больших углов, происходят необратимые структурные изменения минерала. При дальнейшем нагревании от 390 до 445 °С образец теряет 15.7 % воды и на дифрактограмме возникает набор дополнительных рефлексов, который сохраняется до полного разрушения кристаллической структуры при температурах свыше 600 °С.

Рентгеновские характеристики Са-барнесита при нагревании

20 °С		100 °С		400 °С		500 °С		При 20 °С через 24 ч после остывания	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
100	7.90	100	7.97	45 47	7.37 7.025	7 17	9.61 7.37	5 19 20	9.61 7.37 7.08
16	3.124	10	3.125			6 5 4	4.796 3.493 3.388	17	3.520
14	2.265	11	2.270	3 7	2.978 2.276	17 6	3.110 2.94	26	3.099
5	1.790	5	1.804					13	2.196
4	1.179							5 6	1.442 1.17

Примечание. Условия съемки: УРС-50 ИМ, Си изучение, [Ni]-фильтр. Термическая установка ГЦВТ-1500.

Для образца, прогретого до 700 °С, характерен обратимый процесс рекристаллизации (табл. 4).

Химический состав. Исследование ряда образцов на электронном микроскопе JEM-100С с энергодисперсной приставкой «Кевехгау» подтвердило одновременное вхождение Na и Са в кристаллическую структуру микро-монокристаллов минерала Са-барнесита.

Полное определение химического состава Са-барнесита проведено впервые для двух образцов по двум пробам: обр. М-184 а — навеска 0.130 г, обр. М-184 ж — навеска 0,650 г (химическая лаборатория ИГН АН КазССР, аналитик Т. Л. Вилешина) (табл. 5).

Спектральным анализом в минерале установлены (мас. %): хром — 0.1—0.3; стронций, свинец — 0.1; медь — 0.03, молибден — 0.02—0.3, цирконий — 0.03, титан — 0.001—0.01.

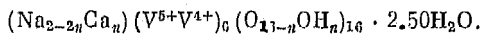
Расчет данных анализа, приведенных в табл. 5, приводит к следующим формулам минералов.

Кактус Рат — барнесит $Na_{1.88}V_{8.0}^{5+}(O_{15.87}OH_{0.12})_{16.0} \cdot 2.68H_2O$,

Ю. Казахстан — Са-барнесит, обр. М-184 а $(Na_{1.16}Ca_{0.33})_{1.49}(V_{8.53}^{5+}V_{5.47}^{4+})_{6.0} \times$
 $\times (O_{15.30}OH_{0.70})_{16.0} \cdot 3.89H_2O$,

Ю. Казахстан — Са-барнесит, обр. М-184 ж $(Na_{1.13}Ca_{0.45})_{1.58}(V_{8.49}^{5+}V_{5.51}^{4+})_{6.0} \times$
 $\times (O_{15.55}OH_{0.45})_{16.0} \cdot 2.69H_2O$.

При рассмотрении формул отмечается повышенное содержание воды в обр. М-184а, достигающее почти значений 4, тогда как для барнесита Кактус Рат, а также образца М-184ж устанавливается более низкий коэффициент против типовой формулы барнесита $Na_2V_8^{5+}O_{16} \cdot 3H_2O$. По-видимому, общая формула кальциевого барнесита будет иметь вид



ВЫВОДЫ

Исследуемые образцы из углеродисто-кремнистой ванадиеносной формации являются кальцийсодержащим барнеситом, что подтверждается общностью физических свойств, параметрами элементарной ячейки минерала и закономерностью вхождения Са в структуру.

К новым сведениям, пополняющим характеристику редкого минерала барнесита и его разновидности Са-барнесита, относятся:

Химический состав барнесита и Са-барнесита

Компонент	Ю. Казахстан уч-к Баласаускандык				Кактус Пат	
	Са-барнесит, данные авторов				барнесит Са-барнесит	
	обр. М-184 а		обр. М-184 ж		Welks e. a., 1963	Bachmann, Barnes, 1962
	1	2а	1	2б		
Na ₂ O	5.05	5.40	5.05	5.38	9.10	3.7±0.4
K ₂ O	0.16					+
CaO	2.60	2.78	3.60	3.84		
MgO	Следы		Следы			
Al ₂ O ₃	0.90		1.10			
Fe ₂ O ₃	1.60		0.40		0.40	
SiO ₂	1.30		1.60			
V ₂ O ₄	6.40	6.83	5.90	6.26		
V ₂ O ₅	69.50	74.32	71.90	76.60	82.40	+
SO ₃	0.90		0.92			
H ₂ O ⁺	8.25	7.75	5.70	5.20	7.73	6.14
H ₂ O ⁻	2.75	2.92	2.60	2.72		
Не опр.			1.30			
С у м м а	98.41	100.00	100.07	100.0	99.63	

Пр и м е ч а н и е. Данные для Са-барнесита (Bachmann, Barnes, 1962) плюс — наличие К и V по спектрометрическому анализу, Na-данные пламенной фотометрии, H₂O — химанализ из навески 15 мг. 1 — данные химического анализа (мас. %). Пересчет химического анализа обр. М-184 а на 100 % чистого вещества за вычетом: 2а — 1,66 % гетита, 0,26 % кварца, 1,00 % легучесть пробы, 1,16 % алуита, 1,57 % галлуазита; 2б — 4,97 % алуита, 1,29 % кварца, 0,84 % провита, 0,74 % галлуазита, 1,30 % нерастворимого остатка.

1. Впервые проведенное полное химическое исследование Са-барнесита с фазовой распифровкой валентности входящего в состав ванадия (в справочной литературе барнесит охарактеризован лишь одним анализом).

2. Материалы термических исследований, впервые проведенные для рассмотренного минерального вида. При этом установлена резкая разница характера DTG барнесита от DTG метахьюэтита.

3. Данные кривой ИКС Са-барнесита, подтверждающие различный тип воды, входящей в кристаллическую структуру его.

Кроме того, определена температурная точка разрушения кристаллической структуры Са-барнесита, отмечена спайность, уточнены оптические параметры минерала (2V, Δn).

Авторы выражают глубокую благодарность зав. сектором литологии ИГН АН КазССР П. Т. Тажикбаевой, а также сотрудникам института А. В. Михееву, Б. А. Савосгину, И. Б. Саматову, В. Г. Раеву, Б. М. Тасову, О. Л. Терехович, принимавших участие в исследовании минерала.

Литература

- Анкинович С. Г., Анкинович Е. А. Горизонт ванадиеносных сланцев и особенности его внутреннего строения. — Тр. Каз. горно-металл. инст., 1955, т. 10, с. 77.
- Анкинович С. Г. Нижний палеозой ванадиеносного бассейна Северного Тянь-Шаня и западной окраины Центрального Казахстана. Ч. 1. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1961, с. 77—80.
- Борнеман-Старыкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. М.: Наука, 1964, с. 3—95.
- Дэна Дж., Дэна Э. С., Пэлач Е., Фрондель И. Фосфаты, арсенаты, ванадаты. Оксисоли ванадия. — В кн.: Система минералогии. Т. II, полутом 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, с. 31—46.

Звягин Б. Б., Врублевская Э. В., Жухлисов А. П., Сидоренко О. В., Соболева С. В., Федотов А. Ф. Высоковольтная электронография в исследовании слоистых минералов. М.: Наука, 1979, с. 16—130.

Поваренных А. С., Геворкян С. В. Особенности инфракрасных спектров вапата-тов. — Львов. Минер. сб., 1970, № 24, вып. 3, с. 254—260.

Bachmann H. G., Barnes W. H. The crystal structure of sodium-calcium variety of metahewettite. — Can. Miner., 1962, N 7, p. 219—235.

Barnes W. H., Qurashi M. M. Unit cell and space group data for certain vanadium minerals. — Amer. miner., 1952, vol. 37, N 5—6, p. 407—422.

Bayliss P., Warne S. St. J. X-ray powder data for metahewettite. — Miner. Mag., 1979, vol. 43, p. 550—571.

Qurashi M. M. The polymorphism and hydration characteristics of hewettite and metahewettite. — Can. Miner., 1961, vol. 5, p. 647—662.

Ross M. Mineralogical applications of electron diffraction. II. Studies of some vanadium minerals of the Colorado Plateau. — Amer. Miner., 1959, vol. 44, N 3—4 p. 322.

Weeks A. D., Ross D. R., Marvin R. F. The occurrence and properties of barnesite, $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new hydrated sodium vanadate mineral from Utah. — Amer. Miner., 1963, vol. 48, N 11—12, p. 1187—1194.

Казахский политехнический институт
МВССО КазССР,
Институт геологических наук АН КазССР,
Алма-Ата.

Поступила в редакцию
29 августа 1984 г.

УДК 540.4+548 : 32

Д. чл. Ф. В. ЗУЗУК

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ В АБСОЛАНЕ

В коре выветривания ультрабазитов окисная форма никеля имеет широкое распространение (Эдельштейн, 1968; Журавлева и др., 1969, и др.). Главными его носителями являются окислы железа и марганца, в частности гидрогетит и асболоан. Нами исследованы формы нахождения никеля в асболоане; рассматривались следующие из них: никель, сорбированный на поверхности частиц, изоморфно замещающий марганец в кристаллической структуре и связанный с тонкораспыленной механической примесью $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Применялись следующие методы исследования: солевые вытяжки, электродиализ, прокаливание в токе водорода и на воздухе с последующей обработкой 1 н. раствором CuSO_4 .

Испытуемый минерал (обр. 7093) отобран из зоны нонтронитов Шелектинского никелевого месторождения Киммерсайского ультраосновного массива. Он представлен гроздевидными образованиями черного цвета; под микроскопом четко фиксируются коллоидная структура и мелкокристаллическое строение агрегатов. Сравнивая результаты рентгеновских исследований с приведенными в литературе (Гинзбург, 1960; Чухров и др., 1979, 1980, 1983), его можно отнести к смешанослойному асболоану—бёрнесситу (*d*, *I* основных линий: 7.02, 10; 4.77, 8; 3.51, 5; 2.386, 3; 1.415, 1). Дифференциальная кривая нагревания приведена на рис. 1. Данные химического анализа (мас. %): SiO_2 0.93, TiO_2 0.02, Al_2O_3 4.23, Cr_2O_3 0.12, Fe_2O_3 6.65 (общ.), MnO 56.33, CaO 0.54, MgO 1.16, NiO 8.90, CoO 6.80, K_2O 0.35, Na_2O 0.01, $\text{H}_2\text{O}_{0-150}$ 2.00, $\text{H}_2\text{O}_{150-300}$ 3.60, $\text{H}_2\text{O}_{300-600}$ 5.82, $\text{H}_2\text{O}_{>600}$ 2.53; сумма 99.58. Ниже приведены результаты разных видов обработки асболоана.

Обработка 1 н. растворами солей $\text{NH}_4\text{COONH}_4$, CuSO_4 и аммиачной смесью.¹ Доля никеля, выщелоченного

¹ Минерал обрабатывался в статических условиях до полного извлечения никеля. Декантация проводилась через 4 ч. Аммиачная смесь 1 ч NH_4Cl +25 мл насыщенного NH_4OH +15 мл H_2O (Гинзбург, Рукавишников, 1951).