

## О Ni-Zn-СОДЕРЖАЩЕМ ФОЛЬБОРТИТЕ («УЗБЕКИТЕ») ИЗ ВАНАДИЕНОСНЫХ СЛАНЦЕВ ЮЖНОЙ КИРГИЗИИ

В.Ю. Карпенко, Л.А. Паутов, А.А. Агаханов

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, РАН, Москва, [mineralab@mail.ru](mailto:mineralab@mail.ru)

Приведены результаты переизучения «узбекита» — водного ванадата меди, описанного впервые на Кара-Чагыре, Киргизия, на материале из фондов Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (Москва) и сборов авторов. «Узбекит» с Кара-Чагыра идентифицирован как фольбортит с повышенными содержаниями цинка и никеля (мас.%): ZnO до 5.2 (среднее ~ 1.0 – 2.5); NiO до 2.4 (среднее ~ 0.5 – 2.0). Повышенные содержания Zn и Ni встречены также в фольбортите на У-месторождении Кара-Танги, Киргизия. Приведены микрозондовые анализы фольбортита из Киргизии и с хребта Каратау, Казахстан, и содержание воды для некоторых образцов. Описаны кристаллы различной морфологии: пластинчатые, скелетные, образующие решетки сагенитового типа, и необычные игольчатые.

Приведены порошковые данные для пластинчатых и игольчатых кристаллов; параметры ячейки их соответственно:  $a = 10.620(2)$ ,  $b = 5.893(2)$ ,  $c = 7.213(2)\text{Å}$ ;  $\beta = 94.96(2)^\circ$ ;  $V = 449.7(4)\text{Å}^3$ ,  $Z = 2$  и  $a = 10.616(2)$ ,  $b = 5.899(2)$ ,  $c = 7.212(2)\text{Å}$ ;  $\beta = 94.96(2)^\circ$ ;  $V = 450.0(4)\text{Å}^3$ ,  $Z = 2$ . Показано, что «узбекит» из других местонахождений является либо фольбортитом (Потехино, Хакасия, Россия), либо таковым в смеси с другими минералами (футлярвидные кристаллы тангита, заполненные смесью везиньита и фольбортита из Агалыка, Узбекистан). Высказано предположение о существовании близких к фольбортиту, но отличных от него по структуре фаз.

В статье 4 таблицы, 2 рисунка, список литературы из 35 названий.

Ключевые слова: фольбортит, узбекит, никельалюмит, ванадиеносные сланцы, Кара-Чагыр.

При изучении вещественного состава зоны окисления ванадий-уранового проявления в углеродисто-кремнистых сланцах Кара-Чагыра (Ю. Киргизия) И.Д. Курбатовым с соавторами (Курбатов, Игнатова, 1926; Курбатов, Каргин, 1927) был описан новый минерал «узбекит», встреченный в виде так называемых «заборчиков» из тонкопластинчатых кристаллов и «бляшек», представленных мелкокристаллическими дисковидными агрегатами. Авторы назвали их «узбекит-альфа» и «узбекит-бета» ( $3\text{RO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{RO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) соответственно. Позднее «узбекит» был найден на Агалыкском уран-ванадиевом месторождении близ Самарканда, Узбекистан (Зильберминц, 1935; Готман, 1937). В систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (далее — ММФ) хранятся также образцы «узбекита» из Потехино, Хакасия (сбор 1920-х гг.); с хребта Каратау, Казахстан (сбор 1950-х гг.). Впоследствии, изучая зону окисления ванадиеносных сланцев хребта Каратау, Е.А. Анкинович с соавторами (1963) указали, что обе разновидности «узбекита» Курбатова являются фольбортитом, и это излишнее название только вносит путаницу в номенклатуру. Правда, при этом каких-либо инструментальных подтверждений тому приведено не было. Порой и в последующий период название «узбекит» применялось к фазам, близким по составу к фольбортиту, но отличным от него по рентгенограмме (Минералы Узбекистана,

1976). Однако сам «узбекит» с места его первого описания более не изучался. В настоящей статье сделана попытка выяснить, что же на самом деле называли «узбекитом».

### Геология

Южное обрамление Ферганской долины является областью распространения черносланцевых пород, которые выходят на поверхность в виде цепочки олистолиловых блоков субмеридионального простирания размером от первых метров до десятков и даже сотен метров. А.Е. Ферсман охарактеризовал район предгорий Туркестано-Алая как «замечательную зону кремнистых и углистых сланцев, в которых среди продуктов сильной термальной переработки отмечается накопление своеобразных тел, содержащих  $\text{V}_2\text{O}_5$ , NiO, CuO и некоторые другие элементы» (Ферсман, 1928). Черные сланцы здесь отмечали еще Д.И. Мушкетов и В.Н. Вебер, занимавшиеся составлением листов геологических карт этого региона (Вебер, 1913). Толчком для комплексного изучения этих пород в свое время послужила их слабая радиоактивность. Первые работы в этом направлении были проведены Радиевой экспедицией Академии наук, а также Ферганским отрядом Московской радиевой экспедиции под руководством А.А. Чернова и И.А. Преображенского, среди задач которых были поиски аналогов знаменитого Тюя-Муюнского место-

рождения (Щербаков, 1924, 1931; Преображенский, 1926; Ферман, 1928; Самойло, Флоренский, 1934). За период 1914 — 1916 гг. отрядами экспедиций был выявлен целый ряд участков с повышенной радиоактивностью в черносланцевых толщах, которые узкой полосой протягивались от Тюя-Муюнского рудника на востоке до ст. Мельниково близ Канибадама на западе (ширина не более 10 км, общая длина порядка 200 км). К 1916 году были установлены практически все основные выходы с радиоактивной минерализацией, известные на сегодняшний день: Кара-Чагыр, Кара-Танги, Киян-Куль, Туль, Вуадиль, Бель-Урюк, Анхор, Охна и другие.

Эту область можно охарактеризовать как сложно построенную часть герцинской покровно-складчатой системы: «...облик района даже при беглом его пересечении оставляет впечатление резко выраженной широтной тектоники. ...все свидетельствует об интенсивном смятии, созданном здесь, вероятно, под действием неоднократно повторяющихся меридионально направленных усилий» (Самойло, Флоренский, 1934). Ранне-среднепалеозойские породы, к которым относятся и углеродисто-кремнистые сланцы, слагают чешуйчато-надвиговую структуру. Согласно данным С.И. Белова с соавторами (1989), углеродистые и углеродисто-кремнистые сланцы, с которыми связаны уран-ванадиевые («коловратитовые») проявления, образуют олистолитовые останцы, которые в свою очередь входят в состав ранне-среднекаменноугольного меланжевого маляранского комплекса ( $C_{1-2}ml$ ). В матрице, образованной перетертыми милонитизированными сланцами, помимо углеродисто-кремнистых сланцев находится пестрый набор олистолитов (реликты черных граптолитовых сланцев, завальцованные блоки фтанитов, онколитовых доломитов, мраморов, спилитов, радиоляритов), четкую стратиграфическую привязанность которых не всегда удается установить. По всей вероятности, они являются отторженцами свит кембрия-силура.

Несмотря на первоначально отрицательные заключения о практическом использовании этих пород в качестве сырья на радиоактивные металлы (Самойло, Флоренский, 1934), некоторые из олистолитов разведывались на уран, в частности, Охна (Лабунцов, 1943), а наиболее крупный останец, Кара-Танги, отрабатывался на уран в первой половине 1970-х годов (устное сообщение В.М. Рогового, 2008). Выходы этих пород сопровождаются вторичной минерализацией, представленной пестрыми выцветами, налетами,

корками, охрами, зачастую сложенными разнородной смесью минералов, содержащих V, Ni, Zn, Cu, U. Наиболее ярко выраженная, богатая и в то же время компактная минерализация была встречена на г. Кара-Чагыр близ кишлака Валакиш на правом берегу среднего течения р. Исфайрамсай (Испайрем). Это местонахождение представляет собой выход крупного олистолита длиной порядка 450 м и шириной около 80 м. Сложен он трещиноватыми углистыми, углисто-кремнистыми сланцами и достаточно подробно описан И.А. Преображенским (1926).

## Минералогия проявления Кара-Чагыр

Еще издавна внимание местных жителей привлекали здесь желтые и зеленовато-желтые выцветы, натеки на сланцах, которые они использовали как поисковые признаки на медные руды либо на бирюзу (Преображенский, 1926; Самойло, Флоренский, 1934). Неудивительно, что именно для Кара-Чагыра минералогия была изучена наиболее детально, по сравнению с другими выходами углеродисто-кремнистых сланцев.

И.А. Преображенским в 1916 году здесь был обнаружен Ni-V-минерал, образующий желтовато-зеленые почковидные («колломорфные») выделения; по предложению В.И. Вернадского минерал был назван коловратитом (Вернадский, 1922). И.Д. Курбатов с соавторами описали ванадаты — «узбекит», тюямунит (Курбатов, Игнатова, 1926; 1928; Курбатов, Каргин, 1927). А.А. Сауков (1926) выполнил исследования V-содержащего асболана, минерала смолистого облика, выполняющего трещины в сланцах Кара-Чагыра. И.А. Преображенский описал здесь также гексагидрит (1926). Все эти результаты подытожены в обзорном отчете Карачагырской партии Научно-исследовательского института геологии и минерального сырья (ГЕОМИН, Москва) (Самойло, Флоренский, 1934). На этом, собственно, заканчиваются работы по изучению вещественного состава минералов Кара-Чагыра, которые нами были встречены в литературе. В начале 1950-х годов была сделана попытка эксплуатационной разведки Кара-Чагыра на уран, но при этом возникли горно-технические проблемы (устное сообщение В.М. Рогового, 2008). Этот период, к сожалению, в открытой литературе также не отражен. В 2002 — 2003 годах во время полевых работ в южном обрамлении Ферганской долины мы посетили Кара-Чагыр и собрали богатый материал, большей частью из неглубокой горизонтальной выработки, пройден-

ной, по всей вероятности, в 1924 году инженером П.И. Поповым во время разведок Геолокома (Попов, 1925; Сауков, 1926). Изучение этого материала, а также образцов из сборов Радиевой экспедиции, хранящихся в фондах ММФ, с применением современных методов исследований позволило расширить представление о минералогии Кара-Чагыра. В частности, здесь были встречены Zn-Ni представители группы халькоалюмита — анкиновичит  $(\text{Ni,Zn})\text{Al}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12}\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , никельалюмит  $(\text{Ni,Zn,Cu})\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (в том числе высококремниевый, содержащий до 6.8%  $\text{SiO}_2$ ), кыргызстанит  $(\text{Zn,Ni})\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Карпенко и др., 2004<sub>1,2</sub>; Карпенко, 2010; Карпенко и др., 2011). Эти минералы образуют сферолитовые агрегаты желтовато-зеленого, салатого цветов, часто сложно-зональные, переменного состава по содержаниям Ni, Zn, V, S, Si. По всей вероятности, описанные И.А. Преображенским (1926) «*грязно-зеленоватые корки, гроздевидные темно-зеленые потеки, шестоватые светло-зеленые кристаллы, перпендикулярные плоскостям трещин*», относятся к этой группе минералов. Сферолитовые агрегаты минералов группы халькоалюмита нередко покрыты корками мелоподобного каолинита, полупрозрачных каплевидных выделений опала, аллофана, шестоватого гипса. На них нередко наряду с тюмунитом нарастает карнотит. Кроме того, наши предварительные исследования показали, что здесь широко распространен Ni-Zn-содержащий фольбортит (Карпенко, 2010), морфологические различия которого и были, по всей вероятности, описаны как «*узбекит-альфа*» и «*узбекит-бета*».

Среди аксессуарных минералов углеродисто-кремнистой матрицы, состоящей в основном из кварца с примесью углеродистого вещества, а также в кварцевых прожилках нами встречен маннардит  $(\text{Ba}\cdot\text{H}_2\text{O})\text{Ti}_6(\text{V}^{+3}, \text{Cr}^{+3})_2\text{O}_{16}$ , в виде мельчайших выделений (размером 10 мкм и менее) в ассоциации с пиритом, редкими выделениями барий-ванадий-содержащего мусковита (до 8.6 мас.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), недиагностируемым фосфатом Се, вероятнее всего, относящемуся к группе чёрчита (Карпенко и др., 2011).

### **Описание фольбортита («узбекита»). Морфология выделений**

Собственно фольбортит впервые был встречен в красноцветных пермских медистых песчаниках Приуралья (Volborth, Hess, 1838). Широко развит минерал в ванадий-урановых месторождениях и проявлени-

ях в песчаниках плато Колорадо, США (Bullock, 1981; Anthony *et al.*, 1995; Eckel *et al.*, 1997). В углеродисто-кремнистых сланцах Средней Азии фольбортит описан на хр. Каратау (Анкинович и др., 1963), в Центральных Кызылкумах (Турченко и др., 1974). Встречается он, как правило, в виде примазок либо плохо ограненных пластинок. Хорошо сформированные кристаллы фольбортита встречаются на урановом месторождении Верхний Ходжа-Ахмет близ г. Уч-Кудук (Узбекистан) (Карпенко, 1993). На небольшом медном месторождении Milpillas (Мексика), встречены эффективные сростки блочных кристаллов фольбортита при размере отдельных кристаллов более 1 см ([www.mindat.org](http://www.mindat.org)).

Нами были изучены образцы, записанные как «узбекит», из фондов коллекции месторождений ММФ. К сожалению, в музее отсутствует материал, непосредственно переданный авторами первого описания. Весь просмотренный и диагностированный музейный материал по «узбекиту» с Кара-Чагыра относится к сборам А.Е. Ферсмана и Д.И. Щербакова (1924 г.) и В.И. Крыжановского (1926 г.). Кроме того, изучены были и образцы из собственных сборов авторов с Кара-Чагыра и Кара-Танги, а также из уран-ванадиевых месторождений Баласаускандык и Курумсак, расположенных в северо-западной части хребта Каратау (Казахстан). Фольбортит типа «заборчиков» («узбекит-альфа») на Кара-Чагыре наиболее распространен. Авторы описывают его как «*темно-зеленые мелкие 0.1 мм сростшиеся пластиночки кристалликов, ...поставленные на ребро*» (Курбатов, Игнатова, 1926; Курбатов, Каргин, 1927). Эти кристаллы, как правило, ограничены зазубренными формами. Нами встречены и более крупные кристаллы размером 1–2 мм; они образуют скопления от первых мм до 2 см (рис. 1а). Другой тип выделений, так называемые «бляшки» («узбекит-бета»), сложены темно-зелеными «*пластинками, плоско-наслоенными на черную дисперсную массу, по форме представляющими собой круги*» (Курбатов, Каргин, 1927). Встреченные нами подобные пластинки напоминают решетки сагенитового типа (рис. 1б–д). Кроме этих двух типов, нередко встречаются войлокоподобные массы, сложенные игольчатыми кристаллами фольбортита травяно-зеленого, салатого цветов (рис. 1е–г); длина игл составляет 0.1 мм. Под микроскопом игольчатые кристаллы в большинстве случаев обнаруживают двойникование с углом симметричного погасания  $\sim 30-35^\circ$  относительно двойникового шва, ориентирован-



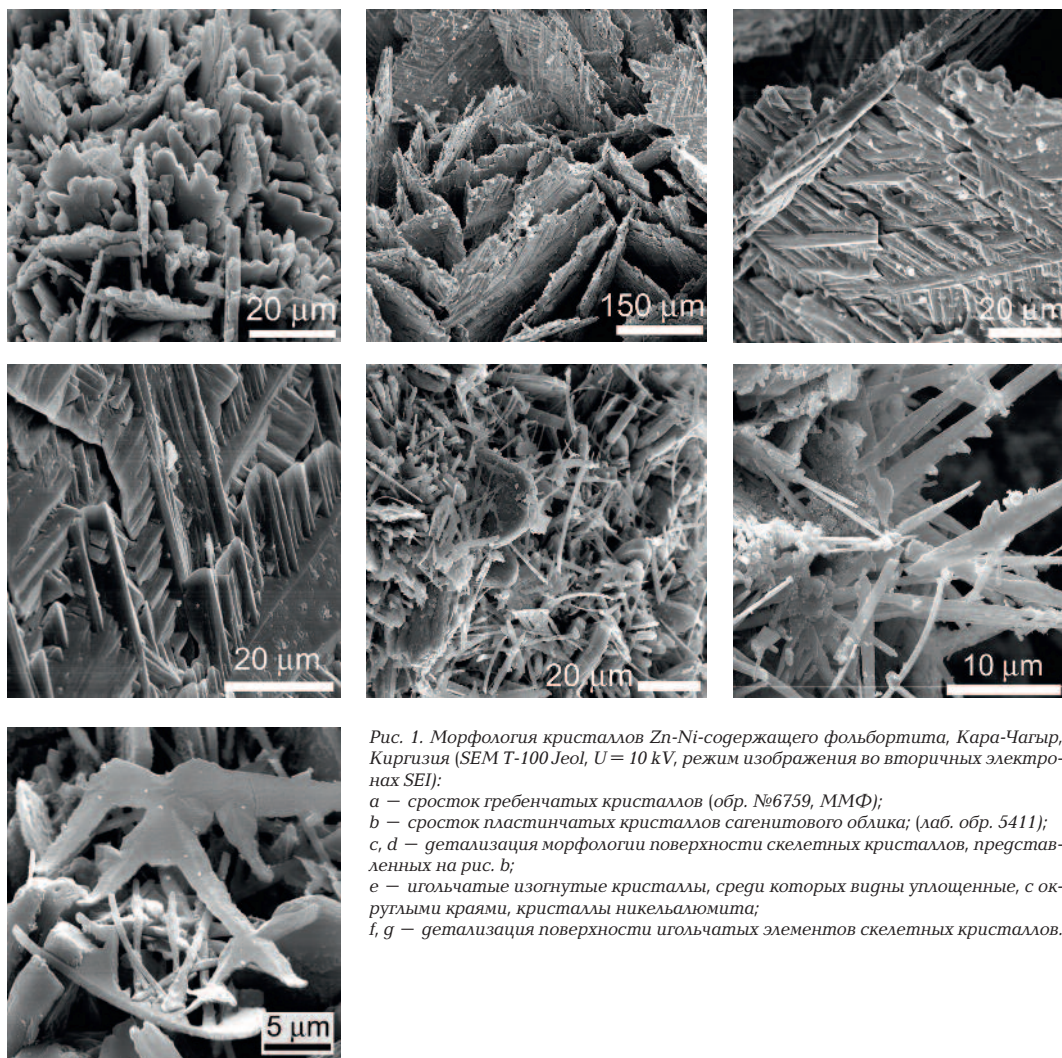


Рис. 1. Морфология кристаллов Zn-Ni-содержащего фольборрита, Кара-Чагыр, Киргизия (SEM T-100 Jeol,  $U = 10 \text{ kV}$ , режим изображения во вторичных электронах SEI):

- a* – сросток гребенчатых кристаллов (обр. №6759, ММФ);  
*b* – сросток пластинчатых кристаллов сагитового облика; (лаб. обр. 5411);  
*c, d* – детализация морфологии поверхности скелетных кристаллов, представленных на рис. *b*;  
*e* – игольчатые изогнутые кристаллы, среди которых видны уплощенные, с округлыми краями, кристаллы никельалюмита;  
*f, g* – детализация поверхности игольчатых элементов скелетных кристаллов.

ного вдоль длинной оси игольчатых кристаллов.

### Химический состав

Химические составы «узбекита» с места первого описания, а также из Агалыка (Узбекистан) приведены в таблице 1. Авторы первого описания подчеркивают трудности отбора чистой монофракции, что неизбежно привело к засорению пробы гипсом, алюмосиликатными минералами. Для «узбекита-альфа» отмечено повышенное содержание  $\text{NiO} = 0.90 \text{ мас.}\%$ , которое авторы связывают предположительно с примесью ванадата никеля. Анализ «узбекита-бета» показал присутствие избыточного количества воды, а также большое содержание кремнезема, которое

авторы отнесли к кварцу. Пересчет формул за вычетом примесей дает упрощенные формулы  $3\text{RO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{RO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Курбатов, Игнатова, 1926; Курбатов, Каргин, 1927). Материал из Агалыка, напротив, содержит гораздо меньшее количество воды и дает упрощенную формулу  $3\text{RO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; материал этот тоже не был совершенно чистым и предположительно содержал частицы сланца (Готман, 1937). Из приведенных данных лишь анализ «узбекита-альфа» в полной мере отвечает стехиометрии фольборрита (табл. 1). Что касается остальных анализов, они либо соответствуют другой фазе (фазам), либо относятся к загрязненному фольборриту, тем более что авторы сами пишут об этом (Курбатов, Игнатова, 1926; Курбатов, Каргин, 1927; Готман, 1937).

Таблица 1. Химический состав «узбекита» (мас.%) (методы «мокрой химии»)

Компоненты	1	2	3	4
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	37.71 (37.71)	26.42	30.19	38.32
SiO <sub>2</sub>	1.17 (0.84)	19.21	1.29	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.40*	4.81	0.06	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4.45	6.92	
NiO	0.90	0.84		
CuO	44.69 (44.64)	30.37	42.14	50.29
CaO	0.31	сл.	3.14	
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.53 (0.33)	0.53	6.07	
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	12.82	12.98		11.39
Сумма	99.53	100.26	95.86	100.00
Расчет формулы на 5 катионов				
V	2.05	1.73	1.55	2.00
Fe	0.09	0.36	0.06	
Al		0.52	0.63	
Ni	0.06	0.07		
Cu	2.78	2.28	2.47	3.00
Ca	0.03		0.26	

Примечание: пробел означает, что данные не приведены, сл. – следы. 1 – узбекит-альфа (темно-зеленые пластинки, «заборчики»), Кара-Чагыр, Киргизия (Курбатов, Игнатова, 1926); \* – сумма Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, преимущественно Al, качественно определены следовые содержания SO<sub>3</sub>, для H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> значение получено до 115°С (в скобках приведены данные контрольного анализа); 2 – узбекит-бета («бляшки»), Кара-Чагыр, Киргизия (Курбатов, Каргин, 1927), в сумму анализа входят (мас. %): MnO – 0.44 (0.04 а.ф.), PbO – 0.15, MgO – следы, CoO – 0.06, H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> – значение получено до 105°С, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> – 105 – 900°С; 3 – узбекит, Агалык, Узбекистан (Готман, 1937), в сумму анализа входят (мас. %): SO<sub>3</sub> 0.43 (0.03 а.ф.), нерастворимый остаток – 5.61, анализ Б.И. Фриг, Институт минерального сырья; 4 – теоретический состав Cu<sub>5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O.

Для уточнения состава образцы, записанные в фонды как «узбекит», и образцы из наших сборов были изучены на электронно-зондовом микроанализаторе JCSXA-733 Superprobe (JEOL), оборудованном энергодисперсионным спектрометром с системой анализа INCA при ускоряющем напряжении U = 20 кВ, токе зонда I = 2 нА; отдельные анализы, а также разбавка материала полуколичественным анализом выполнены на сканирующем электронном микроскопе CamScan-4D с энергодисперсионным спектрометром Link и управляющей системой ISIS (U = 20 кВ, I = 2 нА) с использованием следующих стандартов: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (V), Cu метал. (Cu), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al), ZnO (Zn), NiO (Ni).

Выполненные нами анализы фольбортита с Кара-Чагыра и Кара-Танги (Киргизия), а также из Баласаускандыка и Курумсака (Казахстан) приведены в таблице 2. В целом со-

отношения катионов соответствуют таковым для фольбортита. Обращают на себя внимание повышенные содержания Zn и Ni в фольбортите с Кара-Чагыра и Кара-Танги, находящиеся в диапазоне (мас.%) ZnO ~ 1.0 – 2.5; NiO – 0.5 – 2.0, достигая в отдельных анализах 5.2 и 2.4 соответственно. В то же время для фольбортита с Каратау содержания Zn и Ni оказались на порядок меньшими (табл. 2, ан. 14, 15), чем для этого минерала с Кара-Чагыра. Наглядное представление о вариациях Ni и Zn в локальных составах в фольбортите из разных местонахождений дает треугольная диаграмма (рис. 2).

Повышенные содержания Zn и Ni в фольбортите уже были нами отмечены ранее (Карпенко, 2010). Также следует отметить находку гексагонального цинкового аналога фольбортита – мартиита – на U-V-месторождении Blue Cap, плато Колорадо, США (Kampf, Steel, 2008). Известны работы по синтетическому Zn-содержащему фольбортиту (до 15% Zn), связанные с изучением его необычных магнитных свойств (Bert *et al.*, 2004). Описаны близкие фольбортиту соединения вида Cu(Zn<sub>x</sub>Cu<sub>2-x</sub>)V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>, в которых при x ≥ 1 происходит фазовый переход из моноклинной структуры в гексагональную (Holmgren *et al.*, 2001). В меньшей степени исследовано изоморфное вхождение Ni в фольбортит. В работе, посвященной изучению магнитных свойств синтетического Ni-везиньейта (Lovell *et al.*, 2010), авторы указывают на планируемые дальнейшие эксперименты по синтезу Ni фольбортита, однако информации о результатах этих исследований нами встречено не было.

Кремний, который в небольшом количестве наблюдался в «узбеките-альфа» и в более существенных количествах (около 20% SiO<sub>2</sub>) – в «узбеките-бета» (табл. 1), нами ни в одном анализе зафиксирован не был. Не было встречено и сколь-либо заметных содержаний Al, который отмечался в первоначальных анализах «узбекита». Не исключено, что кремнезем и глинозем присутствовали в составе примесей, которые авторам первого описания не удалось отделить при отборе моnofракции.

В трех образцах с Кара-Чагыра (из них два музейных образца, записанных как «узбекит» – инв. №№6788, 6805, и образец из собственных сборов), для которых представлялась возможность отбора относительно чистого материала, из микроанвесок (1 – 3 мг) было определено содержание воды методом элементного анализа с хроматографическим окончанием на CHN-анализаторе

Таблица 2. Химический состав фольбортита из Киргизии: Кара-Чагыр (1–10) и Кара-Танги (11–13) и из Казахстана: Баласаускандык (14) и Курумсак (15)

№ ан.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	37.94	38.44	37.84	37.02	37.55	36.03	37.61	37.71	38.40	37.16	37.55	37.65	38.09	38.09	37.63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.29	0.00	0.05	0.00	0	0.12	0.00	0.00	0.35	0.86
CuO	45.63	49.03	45.91	43.18	48.26	46.62	46.55	46.02	46.35	44.76	46.45	48.08	43.34	48.50	47.22
ZnO	2.30	0.51	2.25	4.79	0.32	1.31	2.11	1.93	1.83	5.18	1.27	0.46	4.33	0.24	0.00
NiO	1.18	0.69	1.30	1.90	0.92	0.42	1.17	1.74	2.40	2.14	0.87	0.83	0.00	0.10	0.00
H <sub>2</sub> O*	11.19	<b>11.47</b>	<b>11.57</b>	11.22	11.35	10.94	<b>11.27</b>	11.58	11.47	11.35	11.13	11.21	11.57	11.27	11.09
<b>Сумма</b>	<b>98.23</b>	<b>100.59</b>	<b>99.35</b>	<b>98.11</b>	<b>98.51</b>	<b>95.60</b>	<b>98.72</b>	<b>99.03</b>	<b>100.45</b>	<b>100.59</b>	<b>97.40</b>	<b>98.22</b>	<b>99.55</b>	<b>98.54</b>	<b>96.80</b>
V <sup>+5</sup>	2.02	2.00	2.00	1.97	1.99	1.96	1.99	1.99	1.99	1.92	2.01	2.00	1.98	2.01	2.02
Al <sup>+3</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.08
Cu <sup>+2</sup>	2.77	2.92	2.78	2.62	2.92	2.90	2.81	2.78	2.75	2.65	2.84	2.92	2.58	2.92	2.90
Zn <sup>+2</sup>	0.14	0.03	0.13	0.28	0.02	0.08	0.12	0.11	0.11	0.30	0.07	0.03	0.25	0.02	0.00
Ni <sup>+2</sup>	0.08	0.04	0.08	0.12	0.06	0.03	0.07	0.11	0.15	0.13	0.06	0.05	0.00	0.01	0.00
O <sup>-2</sup>	7.02	7.09	7.09	6.95	6.99	6.96	6.98	6.99	6.99	6.88	7.02	7.01	6.98	7.03	7.07
OH <sup>-</sup>	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
H <sub>2</sub> O	2.00	2.02	2.09	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Примечание. H<sub>2</sub>O\* – расчетные данные, кроме результатов 2, 3 и 7 (выделены жирным), полученных методом CHN-анализа с хроматографическим окончанием; анализы 10, 14 – SamScan 4D, остальные – JEOL 733. Расчет формулы на сумму катионов, равную 5. Аналитики А.А. Агаханов, В.Ю. Карпенко.

1 – ММФ №6759, пластинчатые кристаллы «узбекит-альфа» (среднее по 5 анализам); 2 – ММФ №6788 (среднее по 15 анализам, H<sub>2</sub>O – среднее из двух определений, в сумму входит CO<sub>2</sub> = 0.45% (0.05 а.ф.) по результатам CHN-анализа с хроматографическим окончанием, среднее из двух определений); 3, 4 – ММФ №6805, бланки «узбекит-бета» (3 – среднее по 17 анализам, H<sub>2</sub>O – среднее из двух определений, в сумму входит CO<sub>2</sub> = 0.48% (0.05 а.ф.) по результатам CHN-анализа с хроматографическим окончанием, среднее из двух определений); 4 – анализ с наиболее высоким содержанием ZnO); 5, 6 – №5411 (здесь и далее – лабораторные авторские номера): 5 – пластинчатый (среднее по 5 анализам); 6 – игольчатый (среднее по 6 анализам); 7 – №6016 (среднее по 3 анализам, H<sub>2</sub>O – одно определение); 8–10 – №5334 (8 – среднее по 11 анализам, 9, 10 – анализы с наиболее высокими содержаниями NiO и ZnO соответственно); 11 – №5424 (среднее по 5 анализам); 12 – №5840 (среднее по 4 анализам); 13 – №5521 (локальный анализ, в сумму анализа входит CaO = 2.22%, Ca = 0.19 а.ф.); 14 – №5258 (среднее по 10 анализам, в сумму анализа входит FeO = 0.10%); 15 – №5424 (среднее по 10 анализам).

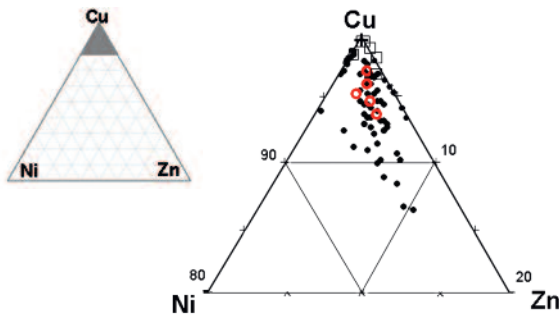


Рис. 2. Составы (мол. %) фольбортита на тройной диаграмме конечных членов:

Ni – никелевый аналог фольбортита;  
Cu – фольбортит;  
Zn – цинковый аналог фольбортита.

● – Кара-Чагыр;  
□ – Баласаускандык;  
○ – Кара-Танги;  
+ – Курумсак (на диаграмме вверху указана область, детализированная справа).

Carlo-Erba 1106 (газ-носитель – гелий хроматографический, температура реактора – 1030°C, наполнитель хроматографической колонки – Porapak QS). Полученные содержания (табл. 3) близки к теоретическим значениям для фольбортита, включая также и анализ 3, который относится к агрегатам, описываемым как «узбекит-бета». Одновременно в этих же пробах был определен углерод; небольшое его количество (~0.5 мас.% CO<sub>2</sub>) зафиксировано в музейных об-

разцах. Для всех остальных анализов вода была пересчитана, исходя из H<sub>2</sub>O = 2 и (OH) = 2. В целом расчетные значения близки к теоретическим содержаниям воды в фольбортите. Заниженные расчетные содержания воды в анализах 6 и 15 связаны, по всей видимости, с тем, что анализируемый материал был представлен тонко-игольчатыми агрегатами и для них микронзондовый анализ давал неизбежно заниженные значения по всем компонентам.

Таблица 3. Межплоскостные расстояния фольбортита из Кара-Чагыра

1		2		1		2			
$d/n, \text{Å}$	$I$	$d/n, \text{Å}$	$I$	$hkl$	$d/n, \text{Å}$	$I$	$d/n, \text{Å}$	$I$	$hkl$
		8.53*	16				2.001*	2	
		7.89*	5		1.952	1	1.955	1	-313
7.19	100	7.19	100	100	1.928	1	1.928	2	42-1
5.30	3	5.29	7	200			1.868	1	13-1
5.14	4	5.14	8	110	<b>1.856</b>	2	<b>1.856</b>	3	40-3
		4.806*	6		<b>1.797</b>	4	<b>1.797</b>	5	004
		4.588*	5				1.7910	2	22-3
4.443	3	4.447	6	20-1	1.772	1	1.772	1	42-2
4.263	5	4.264	12	11-1	1.717	4	1.718	5	223, 11-4
4.105	7	4.104	10	111, 201			1.711	1	13-2
<b>3.595</b>	3	<b>3.595</b>	5	002	<b>1.685</b>	3	<b>1.685</b>	4	512
<b>3.095</b>	10	<b>3.095</b>	11	20-2	1.571	<1	1.5712	1	-332
<b>3.005</b>	13	<b>3.006</b>	16	11-2	1.547	1	1.5479	1	-404
<b>2.938</b>	1	<b>2.941</b>	2	020	<b>1.513</b>	4	<b>1.5127</b>	7	620
<b>2.890</b>	10	<b>2.891</b>	14	112	1.502	4	1.5020	5	-621, -224
2.867	9	2.865	11	31-1, 202	1.469	1	1.4707	2	040
2.721	6	2.721	9	021, 311	1.461	1	1.4597	2	621
<b>2.647</b>	<b>7</b>	<b>2.646</b>	11	400			1.4424	1	224
2.566	15	2.569	17	220, 40-1	1.436	1	1.4332	2	042
		2.515*	2		1.396	<1	1.3963	1	-712
2.452	1	2.451	1	-221	1.363	1	1.3619	1	-532
<b>2.391</b>	<b>15</b>	<b>2.391</b>	16	221	1.324	1	1.3241	1	-242
		2.292*	2		1.285	1	1.2846	1	440
<b>2.275</b>	1	<b>2.278</b>	2	022	1.275	1	1.2758	1	-225
		2.254	2	-203	1.265	<1	1.2645	1	-441
		2.237*	2		1.200	1	1.2008	1	-624
<b>2.225</b>	3	<b>2.220</b>	3	312	1.1522	<1	1.1534	1	-443
<b>2.139</b>	1	<b>2.139</b>	2	22-2	1.1188	1			044
<b>2.052</b>	5	<b>2.053</b>	5	222, 402	1.1114	1	1.1152	1	624

Примечание. Образец №5840: 1 – темно-зеленые пластинчатые кристаллы; 2 – светло-зеленые игольчатые кристаллы; \* – примесь никельалюмита. Условия съемки: дифрактометр Rigaku R-AXIS Rapid II с цилиндрическим IP детектором (СоКа-излучение, геометрия Дебая-Шеррера,  $d = 127.4 \text{ mm}$ ,  $t = 10 \text{ мин}$ ) (ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ). Аналитик И.В. Пеков.

## Рентгеновские данные

Рентгеновское изучение узбекита из музейных образцов, фольбортита, а также ассоциирующих минералов было выполнено было порошковым фотометодом в камере Дебая-Шеррера РКД 57.3 (FeKa-излучение, аппарат УРС-50 ИМ). Прецизионная съемка фольбортита для уточнения параметров ячейки была выполнена из малых количеств фотометодом в камере Huber 621 с кварцевым монохроматором (CuKa<sub>1</sub> излучение; внутренний стандарт – кварц), а также на дифрактометре Rigaku R-AXIS Rapid II с цилиндрическим IP-детектором (монохроматизированное СоКа-

излучение; геометрия Дебая-Шеррера,  $d = 127.4 \text{ mm}$ , экспозиция 10 минут).

Порошкограммы музейных образцов (в том числе и агрегаты «узбекита-бета», встреченные в обр. №6788) показали идентичность с фольбортитом.

Помимо всего, нам крайне интересно было бы выяснить, не является ли игольчатая разновидность диморфом фольбортита с пространственной группой  $C2/c$ , который был синтезирован относительно недавно в виде стреловидных кристаллов (Ishikawa *et al.*, 2012). С этой целью в одинаковых условиях были выполнены исследования пластинчатых и игольчатых кристаллов порошковым рентге-



новским методом, результаты которых приведены в таблице 3. Порошкограмма пластинчатых кристаллов вполне соответствует фольбортитовой ячейке с пространственной группой  $C2/m$ , параметры ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, приведены в таблице 4. На порошкограмме игольчатых кристаллов обнаружился дополнительный отражения, но они относятся, по всей видимости, к никельалюмиту, который тесно ассоциирует в данном образце с фольбортитом. Кристаллы его хорошо видны при больших увеличениях (рис. 1е). Отражения с  $d/n - 4.898 (11-1), 4.768 (111, 1-11), 3.428 (113)\text{Å}$ , которые должны бы были присутствовать в случае модификации  $C2/c$ , обнаружены не были ни в первом, ни во втором случае.

### «Узбекит» из других местонахождений

Нами дополнительно были изучены музейные образцы «узбекита» не только с Кара-Чагыра, но и из других районов – Потехино (Хакасия, Россия) и Агалык (Узбекистан).

Образец из Агалыка (инв. №39900, систематическая коллекция; сбор В.А. Зильберминц, 1938) представляет собой обломок углеродисто-кремнистого сланца, на котором находится россыпь яблочно-зеленых гексагонально-короткопризматических кристаллов (иногда – футляровидных) размером до 3–5 мм. Внутренняя пустотелая часть их заполнена желтовато-зеленым порошковатым агрегатом. Полуколичественный анализ, проведенный с помощью EDS на сканирующем микроскопе SamScan-4D, в комплексе с порошковым рентгеновским анализом показали, что кристаллы (в том числе и футляровидные) представлены тангеитом, а порошковатые массы – везиньейтом, иногда в смеси с фольбортитом. К сожалению, в изученных образцах мы не встретили описанный Я.Д. Готманом (1937) игольчатый зеленый ванадат меди с примесью Ni, который из-за малых количеств не был изучен автором детально.

С.Т. Бадалов и Е.А. Конькова приводят сведения о других находках «узбекита» в Узбекистане: в Темиркабуке (горы Нуратау) и Кызылкумах (Минералы Узбекистана, 1976). Из аналитических данных указаны основные линии порошкограммы «узбекита», которые не идентифицируются ни с одним из известных ныне ванадатов меди. Однако, к сожалению, не приводится состав этого материала, и кроме того, не указано, минералу с какого местонахождения принадлежат эти данные.

Таблица 4. Параметры ячейки фольборрита (1–4) и его диморфа (5)

Параметр	1	2	3	4	5
$a, \text{Å}$	10.620(2)	10.616(2)	10.62(1)	10.60	10.6118 (4)
$b, \text{Å}$	5.893(2)	5.899(2)	5.860(5)	5.86	5.8708 (2)
$c, \text{Å}$	7.213(2)	7.212(2)	7.203(7)	7.21	14.4181 (6)
$\beta, ^\circ$	94.96(2)	94.96(2)	94.13(5)	95 05	95.029 (1)
$V, \text{Å}^3$	449.7(4)	450.0(4)			894.79 (6)
$Z$	2	2	2	2	4

Примечание. 1, 2 – Кара-Чагыр, Киргизия, наши данные (1 – темно-зеленые таблитчатые кристаллы; 2 – фиштакково-зеленые игольчатые кристаллы); 3 – В. Ходжа-Ахмет, Узбекистан (Карпенко, 1993); 4 – хр. Каратау, Казахстан (первая работа по структурной расшифровке) (Кашаев, Бакакин, 1968); 5 – синтетический Zn-содержащий аналог фольборрита с пространственной группой  $C2/c$  (Ishikawa, 2012).

Образцы узбекита из Потехино, Хакасия (№№28654 и 28655, систематическая коллекция ММФ), представляют собой фрагменты породы из зоны окисления, которые пронизаны прожилками азурита с пустотками, выполненными корками голубоватого фосфата Ca, Al и радиально лучистыми агрегатами алюмогидрокальцита. Здесь же встречены темно-зеленые пластинчатые кристаллы, покрытые светлой, травяно-зеленой коркой мельчайших (первые микроны) деформированных кристаллов. Полуколичественный анализ показал наличие в них лишь Cu и V для элементов с порядковыми номерами >10. Рентгеновские порошкограммы агрегатов обоих типов соответствуют фольбортиту. Впрочем, на фольбортит указывал здесь и Г.А. Билибин при описании находки нового минерала – алюмогидрокальцита (Билибин, 1926).

### Выводы

1. «Узбекит» с места первого описания (Кара-Чагыр, Киргизия) является Ni-Zn-содержащим фольбортитом с содержаниями (мас.%) ZnO до 5.18 и NiO до 2.40. На сегодняшний день это наиболее высокие содержания Zn и Ni, найденные в минерале.

2. Zn и Ni, по всей видимости, изоморфно входят в фольбортит. Полученные результаты могут служить материалом для дальнейшего изучения системы  $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn})_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; при этом не исключены находки никелевых аналогов фольборрита либо мартиита.

3. Повышенные содержания Zn и Ni в минерале связаны, вероятно, с особенностями химического состава протолита. Так, во вмещающих породах Кара-Чагыра были установлены высокие содержания этих компо-



нентов (ppm): Ni — до 1300, Zn — до 1200, Cu — до 710 (Карпенко, 2010).

4. «Узбекит» с других местонахождений является либо фольбортитом (Каратау, Казахстан; Потехино, Хакасия), либо фольбортитом в смеси с другими минералами — везиньейтом, тангеитом (Агалык, Узбекистан); однако возможны находки близких к фольбортиту по составу, но отличных по структуре фаз.

5. Вхождение примесей Zn и Ni в фольбортит дополняет понимание о формах нахождения этих элементов, что важно, к примеру, при разработке технологических схем обогащения и выщелачивания рудных ванадиеносных сланцев.

Авторы благодарны за помощь и содействие при проведении полевых работ В.С. Гурскому, В.В. Смирнову, К.Э. Ибраеву, Л.Л. Бережной, за участие в полевых работах Г.К. Бекеновой, Т.В. Дикой, за помощь в получении прецизионных рентгеновских данных И.В. Пекову.

## Литература

- Анкинович Е.А., Вилешина Т.Л., Гехт И.И. Фольбортит из ванадиеносных сланцев среднего кембрия Казахстана // Вестн. АН КазССР. Сер. геол. **1963**. № 5. С. 55–67.
- Белов С.Н., Аксенов В.А., Аксененко В.В. Государственная геологическая карта СССР (масштаб 1:50000). Южно-Ферганский рудно-сурьмяный пояс. Туркестано-Алайская группа листов (объяснительная записка). Ош: ЮКГРЭ, **1989**. 302 с.
- Билибин Г.А. Алюмогидрокальцит — новый минерал // Зап. РМО. **1926**. Ч. 55. Вып. 2. С. 243–258.
- Вебер В.Н. Полезные ископаемые Туркестана. СПб., **1913**. 113 с.
- Вернадский В.И. О новом никелевом минерале — коловратите // Докл. РАН. **1922**. Сер. А. С. 37.
- Готман Я.Д. Петрография и минералогия Агалыкского урано-ванадиевого месторождения (Средняя Азия) // Изв. АН СССР. Сер. геол. **1937**. №2. С. 291–311.
- Зильберминц В.А. Урано-ванадиевое месторождение близ Самарканда // Таджикско-Памирская экспедиция 1934 года. М.-Л.: АН СССР. **1935**. С. 197–205.
- Карпенко В.Ю. Фольбортит из Центральных Кызылкумов, Узбекистан // Зап. ВМО. **1993**. Ч. 122. Вып. 6. С. 56–60.
- Карпенко В.Ю. Ванадиевая минерализация, связанная с углеродисто-кремнистыми сланцами Южной Ферганы. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, **2010**. 191 с.
- 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 о минералах. **2004**<sub>1</sub>. Вып. 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) // Зап. ВМО. **2004**<sub>2</sub>. Ч. 133. Вып. 2. С. 59–70.
- Карпенко В.Ю., Паутов Л.А., Агаханов А.А., Бекенова Г.К. О маннардите из ванадиеносных сланцев Казахстана и Средней Азии // Новые данные о минералах. **2011**. Вып. 46. С. 25–33.
- Кашаев А.А., Бакакин В.В. Кристаллическая структура фольбортита  $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$  // Докл. АН СССР. **1968**. Т. 181. №4. С. 967–969.
- Курбатов И.Д., Игнатова Л.И. О новом минерале узбеките из Кара-Чагыра // Докл. АН СССР. **1926**. Сер. А. С. 175–177.
- Курбатов И.Д., Игнатова Л.И. О химическом составе желтого активного минерала с Кара-Чагыра // Докл. АН СССР. №3. **1928**. С. 51–53.
- Курбатов И.Д., Каргин В.А. О химическом составе одной разновидности узбекита // Докл. АН СССР. Сер. А. **1927**. №5. С. 75–80.
- Лабунцов А.Н. Охнинское урановое месторождение. Геолого-экономическая характеристика. **1943**. Фрунзе: Киргизское Геологическое Управление. 89 с.
- Минералы Узбекистана. Т. III. Ташкент: Фан. **1976**. 374 с.
- Попов П.И. Предварительное сообщение о разведке Кара-Чагыра // Тр. Туркестанск. науч. о-ва. **1925**. Т. 2. С. 185–188.
- Преображенский И.А. Месторождения радиоактивных минералов Западной Ферганы // Тр. по изучению радия и радиоакт. руд. **1926**. Т. II. С. 73–120.
- Самойло В.В., Флоренский К.П. Предварительный отчет о работе 22-го отряда Тянь-Шанско-Памирской Экспедиции (Кара-Чагырская партия ГЕОМИНа). М.: Рудный сектор ГЕОМИНа, **1934**. 20 с.
- Сауков А.А. Исследование марганцевого минерала с Кара-Чагыра из Ферганской области // Докл. АН СССР. **1926**. Сер. А. С. 77–79.
- Турченко Т.Л., Смылова И.Г., Франк-Камеицкий В.А. Железистый фольбортит Цент-

- ральных Кызылкумов // Зап. ВМО. **1974**. Ч. 103. Вып. 1. С. 132–135.
- Ферсман А.Е. К морфологии и геохимии Тюя-Муяна // Тр. по изучению радия и радиоакт. руд. **1928**. Т. III. С. 1–92.
- Щербаков Д.И. Месторождения радиоактивных руд и минералов Ферганы и задачи их дальнейшего исследования // Мат. для изучения естественных производит. сил России. **1924**. №47. С. 1–59.
- Щербаков Д.И. К геохимии Алайского хребта // Тр. Памиро-Таджикской экспедиции. **1931**. Вып. 7. С. 1–52.
- Anthony J.W., Williams S.A., Bideaux R.A., Wilson W.E. Mineralogy of Arizona. Tucson: The University of Arizona Press, **1995**. 405 p.
- Bert F., Bono D., Mendels P., Trombe J.-C., Millet P., Amato A., Baines C., Hillier A. Dilution in volborthite  $S = 1/2$  frustrated magnet: a  $\mu$ SR and NMR study // Journ. Phys.: Condensed Matter. **2004**. Vol. 16. №11. P. 829–834.
- Bullock K.C. Minerals and mineral localities of Utah. Utah Department of Natural Resources, Bull. 117. Salt Lake City: Utah Geological & Mineral Survey, **1981**. 177 p.
- Eckel E.B., Cobban R.R., Mosburg S.K. Friends of Mineralogy, Denver Museum of Natural History. Minerals of Colorado. Golden: Fulcrum Publishing, **1997**. 665 p.
- Holmgren J., Bem D., Bricker M., Gillespie R., Lewis G., Akporiaye D., Dahl I., Karlsson A., Plassen M., Wendelbo R. Application of combinatorial tools to the discovery and commercialization of microporous solids: facts and fiction // Studies in Surface Science and Catalysis, 135. Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21<sup>st</sup> Century / Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Zeolite Conference, Montpellier, France, 8–13 July 2001 / Eds.: Galarneau, Di Renzo F., Fajula F., Vedrine J. Amsterdam: Elsevier, **2001**. P. 113–122.
- Ishikawa H., Yamaura J., Okamoto Y., Yoshida H., Nilsen G.J., Hiroi Z. A novel crystal polymorph of volborthite,  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // Acta Cryst. **2012**. C68. P. i41–i44.
- Kampf A.R., Steel I.M. Martyite, a new mineral species, related to volborthite: description and crystal structure // Canad. Mineral. **2008**. Vol. 46. P. 687–692.
- Lovell M., Lynn J., Helton J. Synthesis and characterization of a spin-1 kagome-lattice. Ni-volborthite and Ni-vesignieite frustrated antiferromagnets // Univ. at Albany. **2010**. URL: <https://www.ncnr.nist.gov/programs/CHRNS/pdf/SURF/2010Lovell.pdf>
- Volborth A., Hess H. Über (das Volborthit), ein neues Vanadinhaltiges Mineral // Bul. Sci. publ. Acad. Imper. Sci. St.-Petersbourg. **1838**. 4. S. 21–23 (на нем. яз.).