

Е. А. АНКИНОВИЧ

## НОВЫЙ ВАНАДИЕВЫЙ МИНЕРАЛ — ВАНАЛИТ

При рассмотрении справочной минералогической литературы по классу ванадатов и оксисолей ванадия бросается в глаза скудность перечня минералов, содержащих в своем составе такие элементы, как алюминий и железо. До 1950 г. он ограничивался лишь двумя минеральными видами: ферванитом ( $\text{Fe}_4\text{V}_4\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) и штейгеритом [ $\text{Al}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ ].

Однако значительные работы по исследованию вещественного состава урано-ванадиевых месторождений, проводимые в настоящее время главным образом в США и Канаде, дают нам право ожидать в дальнейшем достаточно широкий ряд таких минералов, где железо и алюминий входят или в качестве катионной группы, или как элементы, изоморфно замещающие трех- и четырехвалентный ванадий.

С 1951 г. количество минералов рассматриваемого состава пополнилось монтрозитом —  $[(\text{Fe}^{+2}, \text{V}^{+4}) \text{V}^{+3}] \text{O}(\text{OH})$  (Weeks и др. 1953), поланитом —  $\text{Fe}_{2.8}^{+2}\text{V}_{1.5}^{+3}\text{V}_{5.5}^{+4}\text{O}_{16}$  (Robinson и др. 1957), шодеритом —  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \times \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  и меташодеритом —  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \times 12\text{H}_2\text{O}$  (Hausen, 1960), которые впервые были установлены в штате Колорадо.

Минералогические исследования окисленной части ванадиеносных сланцев, широко развитых в районе северных отрогов Тянь-Шаня и сопредельных с ним территорий, также привели к установлению таких своеобразных минералов, как: русаковит —  $(\text{Al}, \text{Fe})_5(\text{OH})_9[(\text{V}, \text{P})\text{O}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , гуцевичит —  $\text{Al}_3(\text{OH})_3[(\text{P}, \text{V})\text{O}_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , альванит —  $\text{Al}_3(\text{OH})_6(\text{VO}_4) \times 2.5\text{H}_2\text{O}$ , сатпаевит —  $\text{Al}_{12}\text{V}_2^{+4}\text{V}_6^{+5}\text{O}_{34} \cdot 3\text{OH}_2\text{O}$  (Анкинович, 1959а, 1959б, 1960).

Перечень рассмотренных минералов, по-видимому, далеко не исчерпывает всего многообразия сочетаний данных элементов, и, несомненно, как в месторождениях штата Колорадо, так и в коре выветривания ванадиеносных сланцев Казахстана могут быть встречены еще новые минеральные виды. Это, в частности, находит свое подтверждение в установлении нового ванадиевого минерала в северо-западном Каратау (Южный Казахстан), названного автором настоящей статьи по составу — ванацитом (ванадий—алюминий).

Ниже даем краткое описание его. Минерал встречен в ряде участков северо-западного Каратау в верхних частях зоны выветривания, почти непосредственно под почвенным слоем, в сланцах с полностью окисленным органическим веществом.

Минерал обычно образует тонкие налеты, небольшие мучнистые корочки по плоскостям отдельности пород, а также короткие прожилки линзовидной формы и небольшие по величине стяжения. Иногда устанавливается выполнение пустот. В последнем случае минерал создает более плотные образования, не рассыпающиеся при легком надавливании, как это наблюдается для большинства перечисленных выше агрегатов. Размеры образований, как правило, незначительны, причем минерал в них находится в тесном переплетении с галлуазитом, монотермитом и другими глинистыми минералами зоны окисления. И только на правом берегу

сая Курумсак, в одной из старых горных выработок, среди своеобразных стекловидных минералов типа аллофаноидов, содержащих в значительном количестве ванадий, нами было установлено крупное, совершенно чистое от примесей скопление минерала размером  $2 \times 2 \times 1$  см (рис. 1). Здесь же по стенкам пустот наблюдаются и значительные по мощности корочки, представленные более рыхлым агрегатом.

Макроскопически зернистость минерала не устанавливается, и только под биноклем можно наблюдать слабо улавливаемое кристаллическое сложение агрегата.

Внешне минерал почти не отличим от тонкозернистых агрегатов сатпаевита и поэтому при полевых работах обычно принимался за последний.

Ваналит имеет яркий яично-желтый цвет, отличающийся от цвета сатпаевита оранжевым оттенком. Цвет черты аналогичен цвету минерала. Блеск в плотных скоплениях восковой до стеклянного, в рыхлых — ма-

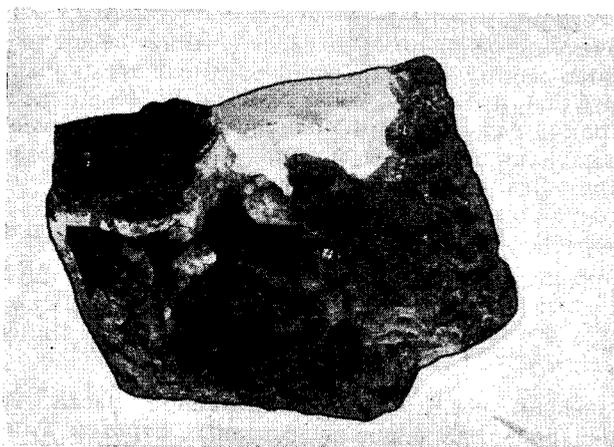


Рис. 1. Ваналит (белое), выполняющий пустоты и трещины в коллоидных образованиях (черное). (Увел. 2).

товый. Твердость минерала установить не удалось в связи с мелкозернистым сложением агрегата. Удельный вес минерала, определенный гидростатическим взвешиванием в спирте, 2.3—2.4.

Под микроскопом минерал представлен скоплением клиновидных зерен, размеры которых в среднем 0.025 мм с колебаниями в пределах от 0.004 до 0.04 мм. Отношение длины к ширине кристаллов 3 : 1.

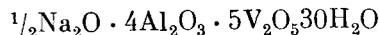
Исследованиями минерала под электронным микроскопом в лаборатории электронной микроскопии Института геологических наук АН КазССР (Е. И. Соболева, З. Г. Зламанова) установлены аналогичные формы кристаллов (рис. 2).

В связи с малыми размерами зерен знак и осьность минерала не определены. Показатели преломления минерала: по  $N_g$   $1.735 \pm 0.006$ , по  $N_p$   $1.710 \pm 0.006$ . Удлинение минерала отрицательное, погасание прямое по отношению к удлинению зерна. Минерал слегка плеохроирует в светложелтых тонах по схеме  $N_g > N_e$ .

Ваналит легко растворяется в разведенных кислотах на холоду. В запаянной трубке выделяет воду, имеющую кислую реакцию, и при этом становится буро-коричневым. При температуре  $850^\circ$  расплавляется, становится летучим, выделяя бурые пары.

Химический анализ минерала по двум навескам с последующими контрольными проверками проведен в химической лаборатории Института геологических наук АН КазССР аналитиком Т. Л. Вилешиной; результаты его приведены в табл. 1.

Согласно молекулярным отношениям, эмпирическая формула минерала будет



или

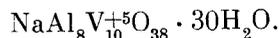


Рис. 2. Электронная микрофотография ваналита. (Увел. 15 000).

По своему составу рассматриваемый нами минерал не может быть отнесен ни к ортованадатам, ни к метаванадатам. Сочетание элементов, входящих в его состав, по-видимому, связано с наличием в структуре сложного комплексного аниона, характер которого уяснить в настоящее время без специальных работ не представляется возможным. Как показали исследования В. Х. Беренса и М. М. Кьюреси (Вагенса а. Qurashi, 1952), Х. Г. Эванса (Evans, 1959) и др., сложность состава многих ванадиевых соединений обусловлена их кристаллохимическими особенностями. По данным указанных исследователей, кристаллохимическая структура некоторых ванадатов, особенно соединений, которые в настоящее время в справочной литературе отнесены к классу оксисолей ванадия, обязана различному сочетанию ванадий-кислородных тетраэдров, октаэдров и пр., с образованием сложных пространственных форм анионных комплексных радикалов.

Для весьма значительного количества минералов ванадия устанавливаются комплексные анионы с непрерывными сложно построенными координационными цепочками, где ванадий находится в четверной,

Таблица 1

Химический состав ваналита

Компоненты	Весовые %	Молекулярные количества	Молекулярные отношения
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1.40	23	1/2
MgO . . . . .	Следы	—	—
CaO . . . . .	Следы	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	21.00	206	4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.20	1	—
SiO <sub>2</sub> . . . . .	Следы	—	—
V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	1.80	11	} 5
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	47.10	258	
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . . . .	27.10	} 1600	30
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> . . . . .	1.70		
Сумма . . . . .	100.20		

или в пятерной координации ( $KVO_3$ ,  $KVO_3 \cdot H_2O$ ,  $Ca(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$  и т. д.), создающими анионную группу состава  $(VO_3)_n^{-n}$ . Нередки и комплексные соединения, представленные

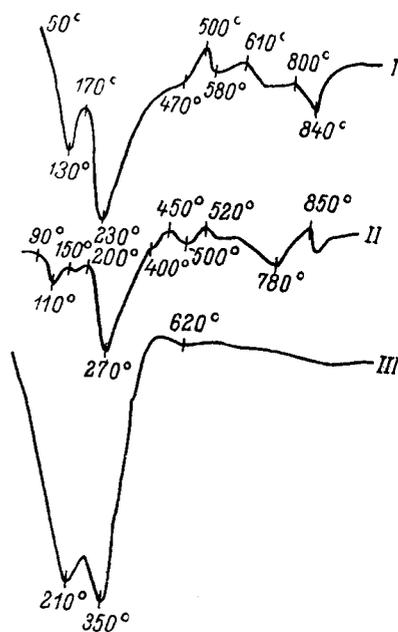


Рис. 3. Кривые нагревания ванадата (I), хромштейгерита (II), селенита (III).

двумерными слоями, образующие анионный радикал состава  $(V_3O_8)_n^{-h}$  ( $KV_3O_8$ ,  $CaV_6O_{16} \cdot 9H_2O$  и т. д.). Причем, как выяснено рядом лабораторных работ указанных выше авторов, характер полимеризации обязан в основном физико-химической обстановке кристаллизации, где pH раствора играет главенствующую роль. Правда, пределы границ значений pH для тех или иных комплексных анионных групп в настоящее время довольно спорны и недостаточно изучены, что можно отметить и в отношении исследований структур ванадиевых соединений, которые находятся еще в стадии изучения.

Указанное выше заставляет минералогов, занимающихся изучением минералов ванадия, с большой осторожностью относиться к написанию структурных формул. Этого же мнения придерживается и автор настоящей статьи, учитывающий, что изучение структуры столь мелкозернистого агрегата представляет значительную сложность и являет собой следующий этап исследования минерала более компетентными в этом вопросе специалистами.

Термическое исследование минерала методом кривых нагревания и обезвоживания проведено в Лаборатории комплексных методов Волковской экспедиции Министерства геологии (А. Д. Дара).

Дифференциальная кривая нагревания имеет довольно сложный профиль с двумя резкими эндотермическими эффектами. Первый глубокий эндотермический эффект, имеющий максимум при температуре  $130^\circ$ , переходит во второй с максимумом при  $230^\circ$ , причем, как показали исследования методом обезвоживания, и тот и другой обязаны интенсивному выделению воды из минерала (табл. 2). Значительный эндотермический эффект в температурных интервалах  $800-840^\circ$  связан с разрушением кристаллической структуры и расплавлением минерала.

Два сравнительно небольших экзотермических эффекта ( $500-610^\circ$ ) обусловлены перестройкой структуры минерала и дополнительным выделением более прочно связанной воды.

Таблица 2

Изменение веса ванадата при нагревании

Температура (в $^\circ C$ )	Потеря веса (в вес. %)	Температура (в $^\circ C$ )	Потеря веса (в вес. %)
20°	—	500°	—
50	3,00	550	1,00
100	4,00	600	—
150	9,00	650	—
200	4,00	700	—
250	2,00	750	—
300	2,00	750	—
350	3,00	850	Минерал расплавился
400	—	900	
450	—		
Итого . . .			28

На рис. 3 дано сравнение дифференциальной кривой нагревания ваналита с таковыми хромштейгерита, сатпаевита, весьма сходными по внешнему виду с рассматриваемым нами новым минералом.

В табл. 2 приводятся результаты исследования минерала методом обезвоживания на торсионных весах. Отметки температур производились визуально по пирометрическому милливольтметру. Продолжительность нагрева 25—30 мин.

Таблица 3

Сравнение рентгенограмм ваналита с другими ванадиевыми минералами									
Штейгерит		Сатпаевит		Альванит		Гуцевичит		Ваналит	
I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$
—	—	—	—	—	—	—	—	2	7.83
—	—	2	(6.55)	—	—	—	—	3	6.65
4	5.86	6	5.86	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	4	5.44
—	—	—	—	4	(4.975)	—	—	2	4.932
—	—	1	(4.857)	5	4.80	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2	(4.631)	—	—
—	—	—	—	10	4.477	—	—	—	—
—	—	4	(4.425)	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	10	4.082	3	4.134
1	(3.929)	7	3.905	3	3.939	—	—	—	—
2	3.652	—	—	—	—	—	—	1	(3.772)
—	—	—	—	—	—	5	3.510	—	—
2	(3.290)	—	—	4	(3.271)	1	3.234	10	3.313
4	(3.050)	—	—	1	3.123	—	—	—	—
10	2.929	—	—	4	2.967	1	2.901	2	(2.947)
6	2.729	—	—	1	(2.729)	—	—	—	—
—	—	—	—	2	(2.673)	5	2.681	4	2.642
3	2.569	—	—	3	2.534	—	—	—	—
—	—	3	(2.506)	—	—	9	2.506	2	(2.472)
3	(2.348)	9	2.330	4	2.362	—	—	—	—
3	(2.229)	—	—	—	—	—	—	8	2.262
—	—	—	—	5	(2.203)	4	2.218	2	2.208
9	2.177	3	(2.123)	1	(2.124)	4	(2.138)	1	(2.115)
7	2.032	—	—	1	2.046	—	—	—	—
—	—	—	—	8	1.982	3	(1.953)	2	1.974
—	—	10	1.918	6	1.911	—	—	5	1.904
4	(1.888)	—	—	1	(1.855)	4	1.899	—	—
8	1.748	—	—	2	(1.783)	8	1.820	2	1.838
—	—	3	(1.721)	—	—	2	(1.773)	1	1.746
—	—	—	—	5	1.686	1	(1.727)	2	1.710
—	—	—	—	—	—	4	1.638	1	(1.672)
1	(1.616)	—	—	3	(1.614)	2	1.606	2	1.610
2	(1.578)	—	—	—	—	1	(1.571)	1	(1.565)
—	—	5	1.554	4	1.542	3	1.529	—	—
3	1.471	8	1.471	9	1.484	2	(1.475)	6	1.518
—	—	—	—	1	1.461	—	—	—	—
4	1.426	1	1.432	3	1.440	7	1.446	—	—
—	—	—	—	2	(1.404)	3	1.404	5	1.414
2	1.378	1	(1.376)	—	—	1	(1.367)	1	1.375
—	—	—	—	2	(1.340)	3	1.336	2	1.339
—	—	—	—	1	(1.303)	—	—	—	—
—	—	3	1.275	4	1.284	3	1.271	—	—
—	—	1	(1.252)	1	(1.266)	—	—	—	—
—	—	—	—	3	1.219	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2	(1.192)	—	—
3	1.719	4	1.166	2	1.179	—	—	—	—
—	—	—	—	3	1.152	2	1.130	—	—
—	—	4	(1.102)	2	1.110	3	1.109	—	—
—	—	—	—	—	—	3	1.076	—	—
—	—	—	—	—	—	1	(1.007)	—	—
—	—	—	—	—	—	1	0.953	—	—
—	—	3	0.916	—	—	—	—	—	—
—	—	2	0.867	—	—	—	—	—	—

Таблица 4

## Физические свойства ванадиевых минералов

Название	Сингония	Характер агрегата	Габитус минерала	Спайность	Цвет	Блеск	Твердость	Удельный вес	Оптические свойства		
									основность и знак	<i>N<sub>g</sub></i>	<i>N<sub>p</sub></i>
Штейгерит $Al_2(VO_4)_2 \cdot 6.5 H_2O$	Моноклинная, $a=12.92 \pm 0.03 \text{ \AA}$ , $c=10.98 \pm 0.04 \text{ \AA}$ , $\beta = 121^\circ 13'$ .	Почковидные корочки с внутренним сферолитовым или параллельно-шестоватым сложением.	Слюдистые пластинки с ромбовидными очертаниями.	Совершенная, параллельно развиту пинокиду.	От зеленовато-желтого до оливково-зеленого.	Стеклообразный, на плоскостях спайности перламутровый.	?	2.58	-2V 30—40°	1.750 1.735	1.730 1.715
Альванит $Al_3(OH)_6(VO_4) \cdot 2.5 H_2O$	Моноклинная $\beta = 115^\circ$ .	Почковидные корочки с внутренним сферолитовым строением, агрегаты типа одиночных роз.	Вытянутые пластинки шестиугольного очертания.	Совершенная по {010}.	Светло-голубовато-зеленый до голубовато-серого.	То же.	3.0—3.5	2.41	-2V 80—85°	1.714	1.658
Сатпаевит $Al_{12}V_2^{+4}V_6^{+5}O_{37} \cdot 30 H_2O$	Ромбическая?	Мучнистые налеты, заполнение пустот выделения. Корки с внутренним сферолитовым строением.	Пластинки гексагональной формы.	Совершенная, параллельно развиту пинокиду.	Канареечно-желтый до шафраново-желтого.	То же.	1.5—2.0	2.40	-2V 70°	1.690	1.676

В рентгеноструктурной лаборатории Института геологических наук АН КазССР получена дебаеграмма минерала (П. Г. Тажибаева, В.Б.Марков, Г.И. Лукьянцев). Условия съемки: Си-излучение,  $D=57.52$  мм,  $d=0.7$  мм, сила тока 8 мА, напряжение 30 кV, время экспозиции 5 час. Интенсивность линий дана визуально в десятибалльной шкале. Точность определения межплоскостных расстояний: для  $6-3$   $kX \pm 1\%$ , ниже  $3 kX \pm 0.5\%$ .

В табл. 3 приводим расчеты полученной дебаеграммы и сравнение ее с дебаеграммами штейгерита, сатшаевита, альванита, гучевичита, т. е. ванадатов, весьма сходных с ваналитом.

Как видно из табл. 3, минерал имеет свои характерные интенсивные линии с  $\frac{da}{n} - 3.313, 2.262, 1.904, 1.518$ , не свойственные другим приведенным здесь ванадиевым минералам.

По рассмотренным выше данным исследований физических и химических свойств минерала, последний является новым своеобразным водным соединением натрия, алюминия и ванадия.

Сопоставление физических свойств известных к настоящему времени ванадатов и оксисолей ванадия, содержащих в своем составе алюминий, приводится в табл. 4.

Минерал встречается в зоне окисления в участках сланцев, значительно переработанных поверхностными агентами выветривания, в тесной ассоциации с гипсом, алуни-том, метахьюэггитом, гал-

Таблица 4 (продолжение)

Название	Сингония	Характер агрегата	Габитус минерала	Спайность	Цвет	Блеск	Твердость	Удельный вес	Оптические свойства		
									основность и знак	Ng	Np
Гучевичит $Al_3(OH)_3(P, V)O_4 \cdot 2H_2O$	?	Коллоидные натежные агрегаты, стяжения.	?	?	От светлого оливкового до темно-коричневого.	Восковой.	2.5—3.0	1.93	?	От 1.560 до 1.606	
Ваналит $NaAl_8V_{10}^{+5}O_{38} \cdot 30H_2O$	?	Мучнистые налеты, корочки, заполнение пустот.	Зерна клиновидной формы.	?	Ярко-желтый до оранжево-желтого.	Матовый до воскового и стекляного.	?	2.30	?	1.735 1.710	
Шодерит $2Al_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot F_2O_5 \cdot 16H_2O$	Моноклиная $a=11.4 \text{ \AA}$ , $b=15.8 \text{ \AA}$ , $c=9.2 \text{ \AA}$ , $\beta=79^\circ$ .	Микрорристаллические корочки.	Чешуйки и таблитчатые кристаллы с уплощением по {010}.	?	Желто-оранжевый.	?	?	?	+2V 60°	1.566 1.542	

луазитом, гуцевичитом, штейгеритом, коллоидами состава  $8(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \times 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ ,  $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.5\text{P}_2\text{O}_3 \times 38\text{H}_2\text{O}$ , являясь наиболее поздним в данной ассоциации.

Образец ваналита находится в Геологическом музее АН КазССР и в Минералогическом музее Казахского политехнического института.

#### Литература

- Анкинович Е. А. (1959a). Новые ванадиевые минералы — сатпаевит и альванит. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 88, вып. 2.
- Анкинович Е. А. (1959б). Новый минерал — гуцевичит. Сб. тр. КазГМИ «Геология, горное дело, металлургия», № 18.
- Анкинович Е. А. (1960). Новый ванадиевый минерал — русаковит. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 89, вып. 4.
- Вагелс W. H. and M. M. Qurashi. (1952). Unit cell and space group data for certain vanadium minerals. Amer. Miner., v. 37, № 5—6, стр. 407—422.
- Еванс Н. Т. (1959). The crystal chemistry and mineralogy of vanadium. Geol. Surv. Profess. Paper., № 320, стр. 91—102.
- Хаусен Д. М. (1960). Schoderite, a new phosphovanadate from Nevada. Bull. Geol. Soc. Amer., v. 71, № 12, p. 2, стр. 1883.
- Хендерсон Е. Р. (1935). Steigerite, a new vanadium mineral. Amer. Miner., v. 20, № 5, стр. 769.
- Робинсон С. С., Н. Т. Еванс, W. T. Schaler and S. S. Fanly. (1957). Nolanite, a new iron-vanadium mineral from Beaverlodge Saskatchewan. Amer. Miner., v. 42, № 9—10, стр. 619—628.
- Росс М. (1959). Mineralogical application of electron diffraction. Amer. Miner., v. 44, № 3—4.
- Уикс А. Д., Е. А. Цисней and А. М. Шервуд. (1953). Montroseite, a new vanadium oxide from Colorado plateaus. Amer. Miner. v. 38, № 11—12, стр. 1235—1242.

Институт геологических наук  
АН КазССР.