

Е. А. АНКИНОВИЧ

НОВЫЕ ВАНАДИЕВЫЕ МИНЕРАЛЫ — САТПАЕВИТ И АЛЬВАНИТ

В 1954 г., при минералогическом изучении зоны окисления глинисто-антраксолитового ванадиеносного горизонта северо-западного Каратау, в Курумсацком и Баласаускандыкском рудных полях, в ряде горных выработок были обнаружены два своеобразных минерала, по своим физическим свойствам и составу отличающиеся от известных к настоящему времени ванадиевых минералов.

Как показали дальнейшие исследования в лабораторных условиях, указанные минералы являются новыми и названы нами сатпаевитом и альванитом.

Ниже приводится краткое описание физических и химических свойств характера зерен и агрегатов, форм нахождения и условий образования этих минералов.

Сатпаевит ($6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$)

По своему внешнему виду минерал весьма похож на мучнистые метаколлоидные разности тьюмунита. Так же как и слабо раскристаллизованные разности последнего, минерал чаще всего представлен рыхловатым, мажущим руки агрегатом, неразличимозернистого сложения, и только в отдельных случаях можно наблюдать тонкочешуйчатый агрегат с совершенной спайностью по пинакоиду.

Цвет минерала канареечно-желтый до шафраново-желтого. Цвет черты несколько ярче цвета минерала. Блеск для неразличимозернистых разностей матовый; для кристаллических на плоскостях спайности перламутровый. Удельный вес 2.4. Твердость в связи с неразличимозернистым сложением минерала не ясна. В агрегатах более плотного сложения твердость 1.5—2.0.

Под микроскопом в проходящем свете минерал зеленовато-желтый до светло-оливкового цвета. Иногда минерал слабо реагирует на поляризованный свет и представлен изотропным агрегатом, на фоне которого наблюдаются раскристаллизованные участки без резкого ограничения. Показатели преломления последних несколько отличаются от изотропной разности минерала. Чаще же всего он представлен метаколлоидным агрегатом, состоящим из ряда вытянутых чешуек, листочков или прямоугольных пластинок, образующих решетчатую перекрещивающуюся структуру. Размеры отдельных индивидов не превышают 0.1—0.05 мм.

В связи с мелкими размерами кристаллических индивидов изучение оптических констант минерала на столике Федорова оказалось невозможным. Определение оности и измерение угла $2V$ проведено в коноскопии. По данным этих исследований, минерал двусный положительный. Угол оптических осей, определенный приближенно по диаграмме Райта, близок к 70° . Погасание минерала прямое, соответственно минерал, очевидно, ромбический. Показатели преломления минерала по N_g' 1.690, по

N_p' 1.676. Изотропные разности имеют показатели преломления в тех же интервалах, однако чаще всего они дают нижние пределы показателя преломления. Для кристаллических разностей наблюдается слабый плеохроизм от более густой окраски по N_g до более бледных тонов по N_p .

Минерал легко суспендируется в воде, разделяясь на тонкие листочки и чешуйки. При наблюдении препаратов минерала под электронным микроскопом устанавливаются частицы пластинчатой формы, имеющие округлые или шестиугольные очертания. Нередко частицы имеют равные, неправильные края (рис. 1). Данный снимок сделан в Лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ АН СССР Г. С. Грицаенко.

Минерал легко растворяется на холоду в разведенных кислотах с легким вскипанием. В концентрированной соляной кислоте дает характерный для ванадиевых минералов ореол красно-бурого цвета вокруг кусочков минерала. При прокаливании в закрытой трубке вначале резко темнеет до темно-пепельного цвета, затем становится буровато-серым, при этом выделяется значительное количество воды, имеющей кислую реакцию.

Химический анализ минерала, выполненный в Химической лаборатории Института геологических наук АН КазССР (аналитик Т. Л. Валешина, научный руководитель И. И. Гехт), дал результаты, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

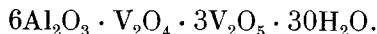
Химический анализ сатпаевита

Компоненты	Данные анализа (в %)		Молекулярные количества ¹	Молекулярные отношения
	основной	контрольный		
CaO	1.70	—	0.033	—
MgO	1.20	—	0.029	—
Al ₂ O ₃	32.00	30.80	0.313	6
Fe ₂ O ₃	0.25	—	0.001	—
SiO ₄	1.40	—	0.023	—
V ₂ O ₄	7.40	7.30	0.045	1
V ₂ O ₅	27.70	27.66	0.152	3
H ₂ O ⁻	4.10	—	} 1.498	30
H ₂ O ⁺	22.80	—		
Сумма	98.55			

В последней приводятся и выборочные контрольные анализы по отдельным элементам.

Кроме указанных в табл. 1 элементов, спектральным анализом в минерале установлены (в %): Zn 0.5, Cu 0.2, Ni 0.1, Cr 0.03, Ba 0.01.

Согласно молекулярному пересчету формула минерала будет:



До настоящего времени в литературе известен только один алюмованадат — штейгерит состава $\text{Al}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, встреченный всего лишь в двух местах: в округе Сан-Мигель (Колорадо) и в северо-западном Каратау на месторождении Курумсак (Анкинович, 1956). От последнего изученный минерал отличается, как видно из приведенной формулы, по химическому составу, а равно и по физическим свойствам. Это отличие заключается, во-первых, в том, что исследуемый минерал имеет значительное двупреломление, выражающееся величинами 0.013—0.014, тогда

¹ Расчеты молекулярных количеств проведены по основному химическому анализу.

как у штейгерита оно не превышает 0.005—0.007; во-вторых, дифференциальная кривая нагревания исследуемого минерала имеет две резкие и одну неотчетливую эндотермическую реакции: в интервале 90—210°, обусловленную, по-видимому, выделением воды коллоида и частично кристаллизационной воды; в интервале 290—350°, обязанную, очевидно, выделению конституционной воды, и очень слабую в интервале 600—620°. К сожалению, в связи с очень ограниченным количеством материала, провести исследования методом кривых обезвоживания не удалось.

Дифференциальная же кривая нагревания штейгерита имеет один резкий и два неотчетливых эндотермических эффекта, а именно:

1) слабый эндотермический эффект в интервале от 10—15 до 100°, связанный с выделением воды коллоида;

2) наиболее отчетливый и характерный эндотермический эффект в интервале температур 150—290°, обусловленный выделением кристаллизационной воды минерала;

3) неотчетливая эндотермическая реакция в пределах 650—730°.

Ниже приводится сравнение дифференциальных кривых штейгерита и нового исследуемого минерала (рис. 2).

Рентгенометрические исследования двух образцов описываемого минерала (М-92, М-343) дали совершенно идентичные дебаграммы, отличные от таковых штейгерита северо-западного Каратау. В табл. 2 приводятся данные порошкограмм штейгерита и изученного нами нового алюмованадата. Исследование образцов М-92, М-343 и М-85 проведено в рентгеноструктурной лаборатории АН КазССР (П. Т. Тажибаева, Е. М. Байгулов, Г. И. Лукьянцев), образца 104 — в рентгеноструктурной лаборатории ВСЕГЕИ (А. Г. Ковалев).

Как видно из табл. 2, межплоскостные расстояния штейгерита резко отличны от таковых исследуемого минерала. Наблюдающиеся совпадения некоторых межплоскостных расстояний отличаются по интенсивности.

Минерал встречается в зоне окисления месторождений Курумсак и Баласаускандык на глубине не более 0.5—1.5 м от поверхности. Чаще всего минерал встречается в тремолито-углистых сланцах, разрушенных до состояния слабо сцементированного углисто-глинистого агрегата, где рыхлый материал сланцев иногда на половину замещен описываемым минералом. Формы агрегатов минерала: прожилки, тонкие корки на плоскостях отдельности сланцев, заполнение пустот. В последнем случае минерал образует округлые стяжения с радиальнолучистым внутренним сложением. Размеры последних не превышают 1—1.5 мм в диаметре; мощность же корочек и прожилков не более 1 мм. При интенсивном замещении сланцев описанным минералом размеры агрегатных образований не увеличиваются, и большее замещение идет за счет количества участков, прожилков, в результате чего наблюдается теснейшее переплетение породы с минералом. Минерал встречается совместно с гипсом, штейгеритом, хьюэтитом, дельвокситом, которые минерал сечет и по которым в отдельных случаях развивается.

Совокупность всех приведенных данных, полученных в итоге оптического, химического, рентгенометрического и термического исследований,

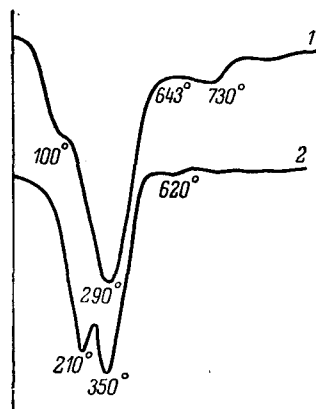


Рис. 2. Дифференциальные кривые штейгерита и сатпаевита.

1 — кривая нагревания штейгерита; 2 — кривая нагревания сатпаевита.

позволяет считать, что описанный алюмованадат является новым минеральным видом.

Минерал назван по имени старейшего геолога Казахстана академика Каныша Имантаевича Сатпаева — сатпаевитом.

Альванит $[Al_3(VO_4)(OH)_6 \cdot 2.5H_2O]$

Минерал обычно встречается в виде отдельных мелких, округлых скоплений, нарастающих на стенки трещин и пустот выщелачивания. Указанные образования, иногда соединяясь между собой, образуют сплошные кристаллические корки. Под бинокляром округлые скопления обнаруживают внутреннюю структуру в форме розочек, где пластин-

Таблица 2

Межплоскостные расстояния штейгерита и сатпаевита

№ п/п	Штейгерит из месторождения Курумсан				Сатпаевит из месторождения Курумсан			
	внешне аморфный обр. 104		метакolloидный обр. М-85		обр. М-92		обр. М-343	
	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
1	—	—	—	—	6.55β	2	6.55β	5
2	—	—	5.86α	4	5.86α	6	5.87α	6
3	—	—	—	—	4.857α	1	—	—
4	—	—	—	—	4.425α	4	4.425α	1
5	—	—	—	—	3.905α	7	3.905α	7
6	—	—	3.652α	2	—	—	—	—
7	—	—	3.929β	1	—	—	—	—
8	—	—	3.050β	4	—	—	—	—
9	3.002α	3	2.929α	10	—	—	2.959α	1
10	2.75α	1	2.729α	6	—	—	2.770β	1
11	2.55α	1	2.569α	3	—	—	—	—
12	—	—	—	—	2.473α	3	2.499α	4
13	—	—	2.348β	3	2.330α	9	2.336α	9
14	2.19α	2	2.229α	3	—	—	—	—
15	2.10α	3	2.177α	9	2.123β	3	2.132β	3
16	2.03α	2	2.032α	7	—	—	—	—
17	1.93α	1	—	—	1.918α	10	1.926α	10
18	1.87β	1	1.888β	4	—	—	—	—
19	1.75α	3	1.748α	8	—	—	—	—
20	—	—	—	—	1.721β	3	1.718β	4
21	—	—	1.616β	1	—	—	1.627β	1
22	1.57β	1	1.578β	2	1.554α	5	1.552α	6
23	—	—	1.471α	3	1.471α	8	1.469α	8
24	—	—	1.426α	4	1.432α	1	1.428α	1
25	1.38β	2	1.378α	1	1.376β	1	1.376β	2
26	—	—	—	—	1.275α	3	1.268α	4
27	—	—	—	—	1.252β	1	—	—
28	—	—	—	—	—	—	1.230α	1
29	—	—	1.1719α	3	1.166α	4	1.166α	2
30	—	—	—	—	1.102β	1	—	—
31	—	—	—	—	0.916α	3	—	—
32	—	—	—	—	0.867α	2	—	—

Примечание. Условия съемки: для обр. 104 — Си-излучение, диаметр камеры 46.0 мм, диаметр столбика минерала 1 мм, напряжение 30 кв, сила тока 30 мА, экспозиция 3 часа, интенсивность линий в 10-балльной шкале с оценкой интенсивности на глаз; для образцов М-85, М-92, М-343 — Си-излучение, диаметр камеры 57.5 мм, диаметр столбика минерала 0.7 мм, напряжение 30 кв, сила тока 10 мА, экспозиция 3—5 часов, интенсивность линий по 10-балльной шкале с промером на компараторе ИЗА-2 и точностью при расчетах: 1) для обр. М-85 от ±0.004 для первых чисел табл. 2 до ±0.0001 для последних; 2) для образцов М-92, М-343 соответственно от ±0.005 до ±0.0001.

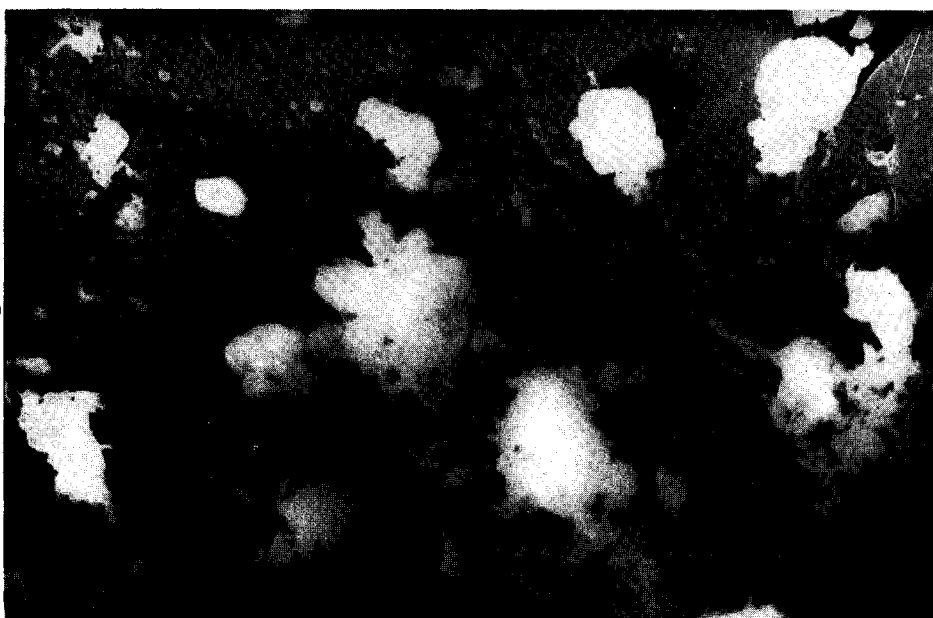


Рис. 1. Электронная микрофотография сапнаевита. (Оттенено хромом; угол 30° ; увел. 16 000).

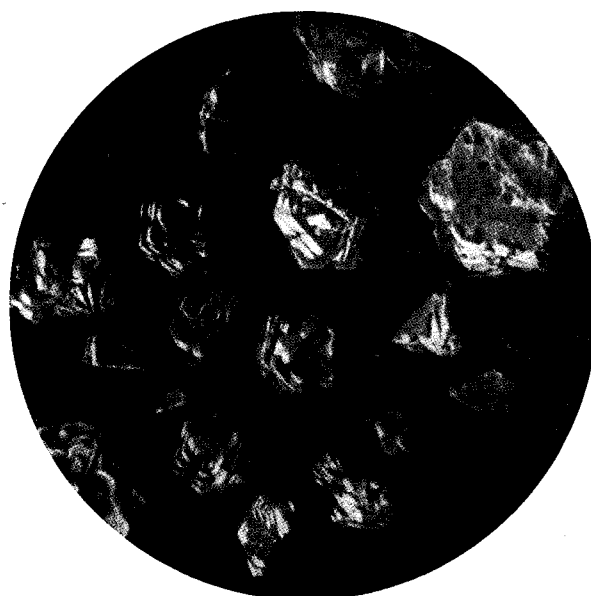


Рис. 3. Строение сростков альванита. (Бинокляр; увел. 24).

чатые зерна минерала поставлены на ребро и часто ориентированы по отношению друг к другу под некоторым углом (рис. 3).

Отдельные зерна минерала представляют собой слюдоподобные пластиночки шестиугольной формы, вытянутые в одном направлении. Иногда в зернах наблюдаются зонки, секущие грани кристаллов, что подчеркивается наличием включений педитового материала, расположенного по границам этих зерен.

Замер кристалла альванита на гониометре позволил сотруднику Института геологических наук АН КазССР В. Ю. Даулеткуловой установить сингонию, вид симметрии, вычислить координаты граней и дать общий вид кристаллов альванита.

По данным В. Ю. Даулеткуловой, минерал относится к моноклинной сингонии, призматическому виду симметрии: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 115^\circ$ (рис. 4). Координаты граней приведены в табл. 3.

Отношение осей не вычислялось за неимением граней общего положения. У минерала наблюдается совершенная спайность, параллельная второму пинакоиду b .

Макроскопически минерал имеет светлый голубовато-зеленый до голубовато-серого цвет. Черта и порошок белые. Блеск на плоскостях спайности перламутровый, в изломе стеклянный. Твердость 3.0—3.5. Удельный вес, определенный гидростатическим взвешиванием в спирте, 2.41.

Минерал растворяется в соляной и азотной кислотах только при нагревании, причем при растворении в соляной кислоте кусочки минерала становятся вишнево-красными.

При прокаливании в закрытой трубке обильно выделяет воду, имеющую кислую реакцию, и становится светло-буроватым.

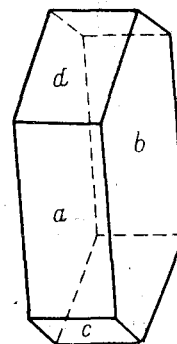


Рис. 4. Форма кристаллов альванита.

Таблица 3

Гониометрические данные альванита

№ п/п	Символы	φ	ρ	Простая форма	Буквенные обозначения
1	001	270°00'	25°00'	Пинакоид	c
2	010	0°00'	90°00'	Пинакоид	b
3	100	90°00'	90°00'	Пинакоид	a
4	101	90°00'	56°30'	Пинакоид	d

Минерал двуосный отрицательный $2V = 80-85^\circ$. Показатели преломления N_g 1.714, N_p 1.658. Минерал обнаруживает сильную дисперсию оптических осей по схеме $r < v$. Удлинение минерала в одних срезах положительное, в других отрицательное, что часто характерно для минералов, имеющих пластинчатую форму зерен. Под микроскопом в проходящем свете водянопрозрачный; в связи со значительным двупреломлением обнаруживает отчетливую псевдоабсорбцию. В скрещенных николях устанавливаются тонкие полисинтетические двойники (до 0.05 мм), причем плоскость двойникового срастания параллельна плоскости спайности (рис. 5). Ось N_p со спайностью составляет угол в 14° .

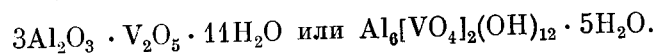
Химический анализ минерала проведен в Химической лаборатории Института геологических наук АН КазССР (аналитик Т. Л. Валешина). Здесь же проведены и контрольные анализы на основные компоненты (анализ № 2). Результаты анализов приводятся в табл. 4.

Таблица 4

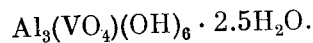
Химический анализ альванита

Компоненты	Данные анализа (в %)		Молекулярные количества ¹	Молекулярные отношения
	анализ № 1	анализ № 2		
CaO	0.5	—	0.008	—
MgO	0.5	—	0.012	—
ZnO	0.5	—	0.006	—
Ni	2.7	—	0.036	—
Al ₂ O ₃	39.6	39.4	0.388	3
Fe ₂ O ₃	Сл.	—	—	—
V ₂ O ₃	Не обнар.	—	—	—
SiO ₂	1.8	—	0.030	—
V ₂ O ₄	3.7	3.8	0.022	—
V ₂ O ₅	24.1	24.3	0.132	1
H ₂ O ⁻	0.4	0.6	} 1.444	11
H ₂ O ⁺	25.6	25.2		
Сумма	99.40			

Согласно пересчета молекулярных количеств формула минерата будет иметь вид:



В упрощенном виде формуле минерала можно придать вид:



Минерал исследовался в рентгеноструктурной лаборатории Института геологических наук АН КазССР методом Дебая—Шерера (П. Т. Тажибаева, Е. М. Байгулов). Полученные данные приведены в табл. 5.

Таблица 5

Межплоскостные расстояния альванита²

№ п/п	d α /n	I	d β /n	I	№ п/п	d α /n	I	d β /n	I
1	4.80	5	4.975	4	12	1.614	3	1.266	1
2	4.477	10	3.271	4	13	1.542	4		
3	3.939	3	2.673	2	14	1.484	9		
4	3.123	1	2.203	5	15	1.461	1		
5	2.967	4	2.124	1	16	1.440	3		
6	2.534	3	1.855	1	17	1.284	4		
7	2.362	4	1.783	2	18	1.219	3		
8	2.046	1	1.614	3	19	1.179	2		
9	1.982	8	1.404	2	20	1.152	3		
10	1.911	6	1.340	2	21	1.110	2		
11	1.686	5	1.303	1					

¹ Расчет молекулярных количеств проведен по анализу 1.

² Условия съемки: Fe-излучение, диаметр камеры 57.5, диаметр столбика минерала 0.7 мм, напряжение 30 кв, сила тока 10 мА, экспозиция 6 часов, интенсивность линий по 10-балльной шкале. Измерение линий проведено на компараторе ИЗА-2 с возможными ошибками при расчетах для первых чисел таблицы ± 0.004 , для последних ± 0.0001 .

Характер порошкограммы подтверждает хорошую раскристаллизованность минерала.

Минерал фиксируется в зоне окисления, вблизи уровня грунтовых вод в породах своеобразного глинисто-антраксолитового горизонта, несущего ванадий. Отлагался, по-видимому, из коллоидных растворов путем осаждения геля вокруг взвешенных обломочков горных пород. Последнее предположение легко доказывается концентрически-скорлуповатой зональностью в агрегатах, которая нередко наблюдается в уже раскристаллизованных зернистых скоплениях минерала. Так, на приводимой нами зарисовке (рис. 6) отчетливо наблюдаются тончайшие концентры отложения геля вокруг участка глинисто-серицитового состава, проходящие через кристаллические индивиды минерала, образовавшиеся позднее, при последующей раскристаллизации вещества. Характерно, что отдельные границы раздела между концентрами послужили поверхностями граней кристаллов, с некоторым их последующим искажением.

Минерал по своим физическим и химическим свойствам является своеобразным и новым. Назван нами по составу — альванитом.

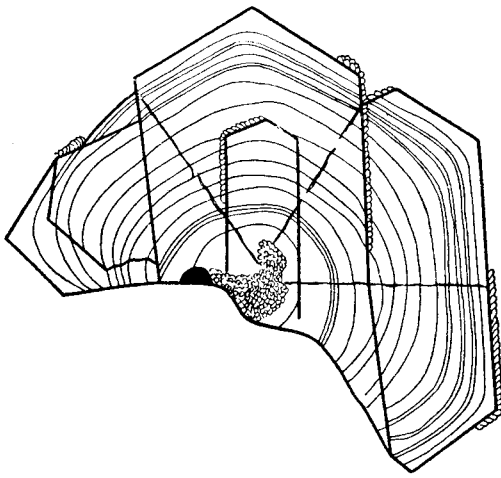


Рис. 6. Характер образования кристаллического сростка альванита из колломорфного натечного агрегата. (Иммерсионный препарат; увел. 220).

сфалерита, патронита, цинкистого тетраэдрита и сульванита.

В поверхностных условиях сульфиды и сульфосоли, интенсивно окисляясь, создают значительное количество серной кислоты, которая совместно с кислородом воздуха интенсивно разрушает антраксолит с об-



Рис. 5. Характер агрегата альванита под микроскопом. Видны полисинтетические двойники. (Николи скрещены; увел. 84).

Образование ряда необычных и новых ванадатов в зоне окисления ванадиеносного горизонта, являющихся, как правило, основными ванадатами алюминия и железа, обусловлено своеобразием геохимических условий этой зоны.

Сланцы ванадиеносного горизонта, состоящие в основном из слоистых силикатов (гидрослюда) и углистого вещества, отвечающего по составу антраксолиту, несут значительное количество пирита и редкую дисперсную сыпь сульфидов и сульфосолей меди, цинка и ванадия: халькопирита, халькозина,

разованием CO и CO_2 . Эти процессы, протекающие в условиях полупустынного сухого климата, не только приводят к глубокой переработке уже всего материала горизонта, но создают в начальный момент и значительную подвижность таких элементов, как ванадий, алюминий, железо и т. д.

Последние фиксируются обычно только при резкой смене значений рН, обильной или выпадению из системы сульфатов, или достижению растворами уровня грунтовых вод (рН 6.7—7.6) и обильному выпадению метеорных вод.

Данные положения отчетливо фиксируются как в приуроченности ванадатов к тем или иным участкам, так и в минеральных ассоциациях. Скопления ванадатов наблюдаются или вблизи горизонта поверхности, или у уровня грунтовых вод, как правило нарастая в виде корочек на сульфаты (гипс, алуниит, алуминит, каратауит), реже на фосфаты (псевдомалахит, дельтаит и др.).

Такой характер последовательности процессов в зоне окисления приводит к тому, что к моменту фиксации ванадия в условиях среды, близкой к нейтральной (после образования в основном всех сульфатов и фосфатов), катионов с крупными размерами и активными свойствами, которыми глинисто-антракосолитовый горизонт не богат, в растворах не остается. Ванадий же, как правило, образует соединения с такими катионами, как Al^{3+} и Fe^{3+} , которые присутствуют в обилии в связи с интенсивным разложением алюмосиликатов ванадиеносного горизонта. Поэтому в отличие от типичных ванадиевых минералов зоны окисления, обычно представленных ванадатами кальция, свинца, меди, цинка, здесь образуются основные соединения с алюминием и железом. Поскольку же при процессах образования ванадатов в растворах зоны окисления в заметных количествах присутствует и фосфор, то последний часто входит в состав ванадатов как изоморфная примесь к ванадию.

Образцы новых минералов сатпаевита и альванита находятся в Геологическом музее АН КазССР и в музее Ленинградского горного института.

Литература

- Анкинович Е. А. (1956). Штейгерит в битуминозных сланцах северо-западного Каратау. Тр. Казахск. горно-металлург. инст., № 13, стр. 77—79.
Varnes W. H. and M. M. Qureshi. (1952). Unit cell and space group data for certain vanadium minerals. Am. Min., v. 37, № 5—6, стр. 407—422.

Институт геологических наук
АН КазССР.