

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.6

© В. Ю. КАРПЕНКО,* Л. А. ПАУТОВ,* Е. В. СОКОЛОВА,** Ф. ХАВТОРН,** А. А. АГАХАНОВ,*
Т. В. ДИКАЯ,* Г. К. БЕКЕНОВА ***

АНКИНОВИЧИТ — НИКЕЛЕВЫЙ АНАЛОГ АЛЬВАНИТА — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ КУРУМСАКА (КАЗАХСТАН) И КАРА-ЧАГЫРА (КИРГИЗИЯ) ¹

V. Y. KARPENKO, L. A. PAUTOV, E. V. SOKOLOVA, F.G. HAWTHORNE, A. A. AGAKHANOV, T. V. DIKAYA,
G. K. BEKENOVA. ANKINOVICHITE — THE NICKEL ANALOGUE OF ALVANITE — A NEW MINERAL
FROM KURUMSAK (KAZAKHSTAN) AND KARA-CHAGYR (KYRGYZSTAN)

* Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, 117071, Москва, Ленинский пр-т, 18,
корп. 2; e-mail: pla@fmm.ru

** Геологическое отделение, университет Манитобы, Виннипег, Манитоба R3T 2N2, Канада

*** Геологический институт им. Сатпаева АН Казахстана, 480100, Алматы,
ул. Кабанбай Батыра, 69а

Ankinovichite, ideally $(\text{Ni,Zn})\text{Al}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$ (mon., sp. gr. $P2_1/n$, $a = 17.8098(8)$, $b = 5.1228(2)$, $c = 8.8665(4)$ Å, $\beta = 92.141(1)^\circ$, $V = 808.4(2)$ Å³, $Z = 2$), the nickel analogue of alvanite, is a newly identified mineral from vanadium-bearing schists of the Kara-Tau ridge, Kazakhstan (Kurumsak) and S. Fergana, Kyrgyzstan (Kara-Chagyr). The mineral occurs as tabular elongated crystals, up to 0.5 mm in size, overgrown on alvanite in association with volborthite, goethite and carnotite (Kurumsak), crystal crusts (individuals 0.05—0.2 mm) and V-shape twins (up to 0.1—0.5 mm) in cavities of quartziferous breccia with nickelalumite, kolovratite, volborthite, allophane, metatyuyamunite, roscoelite, gypsum and tangeite (Kara-Chagyr). Cleavage is perfect on (010). Mohs' hardness 2.5—3, microhardness $VHN = 68(57—88)$ kgs/mm², $D_{\text{meas}} = 2.48(2)$ g/cm³, $D_{\text{calc}} = 2.476$ g/cm³. Ankinovichite is transparent, bluish light green to colourless, vitreous luster. Biaxial negative, $\alpha = 1.653()$, $\beta = 1.677(2)$, $\gamma = 1.706(3)$, $2V_{\text{meas}} = 86(2)^\circ$, $2V_{\text{calc}} = 86^\circ$, dispersion strong, $r < v$. No pleochroism and no fluorescence in ultraviolet light. Microprobe analyses (Kara-Chagyr/ Kurumsak) show (wt %): Al₂O₃ 33.82/33.79, SiO₂ 0.59/0.67, V₂O₅ 28.41/27.98, FeO 0.14/0.35, NiO 8.43/7.19, CuO 0.27/0.20, ZnO 2.24/4.20, H₂O 23.30 (Penfield method)/25.65 (by difference), total 97.20/100.00. According to empirical formulae, derived from crystal-structure and microprobe analyses, on the basis of 4 Al atoms per formula unit, the simplified formula is $(\text{Ni,Zn})\text{Al}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$. Structure of the mineral was studied. The strongest powder-diffraction lines [d/n] (Å); [I/I_0](hkl) are: 8.89(100)(200), 7.83(100)(101), 3.354(40)(012), 3.266(50)(501), 1.970(80)(422), 1.904(70)(-621), 1.680(40)(820), 1.481(80)(-615). Monocrystal study of ankinovichite (Kara-Chagyr) confirmed that it is isostructural with alvanite. The mineral is named after E. A. Ankinovich (1911—1991) and S. G. Ankinovich (1912—1985), prominent investigators of geology and mineralogy of vanadium-bearing schists of Middle Asia and Kazakhstan. Type material is in A. E. Fersman Mineralogical Museum (Moscow).

История изучения минералогии ванадиеносных сланцев хребта Каратау (Южный Казахстан) охватывает почти полувекковой период. За это время Е. А. Анкинович с соавторами здесь был найден целый ряд новых и редких минералов. Одним из них является альванит, открытый на участках Курумсака и Баласаускандык (северо-западная

¹ Рассмотрено и утверждено КНМНМ ММА 3 марта 2003 г.

часть хребта Каратау), водный ванадат алюминия с формулой $Al_3(VO_4)(OH)_6 \cdot 2.5H_2O$, названный по химическому составу (Е. А. Анкинович, 1959). Спустя 30 лет был переизучен типовый образец альванита, хранящийся в Смитсоновском институте (обр. № 138831) (Dunn e. a., 1990; Pertlik and Dunn, 1990). Было установлено, что основными компонентами этого минерала являются также цинк и никель (ZnO 7.6 и NiO 4.2 % против ZnO 0.5 и NiO 2.7 %, приведенных Е. А. Анкинович, 1959). Этот факт подтвержден также структурными исследованиями, которые показали, что альванит представляет уникальную структуру sdвоенных метаванадатных цепочек, связанных слабыми водородными связями с бруситоподобными слоями $[Al(OH)_6]^{3-}$ и октаэдрами $[(Zn,Ni)(OH)_6]^{4-}$. Согласно F. Pertlik и P. Dunn (1990), формула этого минерала $(Zn,Ni)Al_4(VO_3)_2(OH)_{12} \cdot 2H_2O$. Следует отметить, что содержания алюминия, приведенные Е. А. Анкинович (39.6 % Al_2O_3), более высокие по сравнению с поздними данными P. Dunn e. a (1990) (34.2 % Al_2O_3). Расхождения, по всей видимости, могут быть связаны либо с ошибками анализа, либо с загрязнением пробы. К сожалению, Е. А. Анкинович не указывает метод, которым первоначально был проанализирован альванит.

С целью получения новых данных о свойствах и составе минералов ванадиеносных сланцев нами (Л. А. П., Г. К. Б., В. Ю. К., Т. В. Д.) летом 2001 г. в Северо-Западном Каратау были проведены полевые работы на наиболее богатых ванадиевой минерализацией участках Курумсак и Баласаускандык. В отвалах одного из шурфов на Курумсаке нами были обнаружены сферолиты альванита с нарастающей на них коркой, которая впоследствии оказалась практически идентичной по рентгеновским данным альваниту, но содержала существенно больше никеля, чем альванит.

Обнаружение нового минерала побудило нас к проверке образцов из зоны окисления других ванадиеносных пород, хранящихся в фондах Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана (Москва). Наше внимание привлекли образцы кремнистых брекчий с коловратитом, происходящие с Кара-Чагыра, одного из наиболее богатых ванадиевых проявлений южной части Ферганской долины (Ошская обл., Киргизия). В обр. № 6798 из коллекции, собранной В. И. Крыжановским в 1926 г. (в этикетке местонахождение записано как «Туркестан, Фергана, Скобелевский уезд, Кара-Чагыр»), в пустотках и трещинах брекчий были встречены кристаллы, которые также оказались никелевым аналогом альванита.

Осенью 2002 г. мы посетили старые выработки, пройденные в черных ванадиеносных сланцах в долине р. Исфайрамсай, которые, судя по описаниям и ассоциации, и являются Кара-Чагыром. Среди пестрой гаммы ванадиевых минералов здесь также был обнаружен никелевый аналог альванита. Таким образом, этим мы еще раз подтвердили второе местонахождение нового минерала.

Минерал назван *анкиновичит* (*ankinovichite*) в память о супругах Екатерине Александровне Анкинович (1911—1991) и Степане Герасимовиче Анкинович (1912—1985). Е. А. Анкинович — известный минералог, автор 11 новых минералов, внесла фундаментальный вклад в изучение ванадиеносных сланцев Средней Азии и Казахстана. С. Г. Анкинович — видный геолог, известен трудами по геологии хр. Каратау и других районов бывшего СССР.

Нахождение, парагенезис. Участок Курумсак находится в 15 км юго-восточнее пос. Аксумбе (Чимкентская обл., Казахстан) в Северо-Западном Каратау. Здесь развиты в основном породы нижнего и среднего кембрия [углеродисто-глинистые, углеродисто-кремнистые сланцы, переслаивающиеся с доломитами (курумсакская свита)] (Анкинович, 1961). Мощность свиты в районе участка до 250 м. Рудный ванадиеносный горизонт (саускандыкская серия в составе курумсакской свиты) мощностью до 12 м сложен фтанитами — темно-серыми, черными породами, содержащими высокие количества углеродистого вещества. Пласты этих пород крутопадающие и образуют в рельефе характерные «гривки», которые протягиваются параллельно осевой части хребта.

Анкиновичит обнаружен в отвале одного из шурфов, пройденном в плотных углеродисто-глинистых сланцах. В породе имеются многочисленные пустотки и трещины, выполненные сферолитовыми агрегатами альванита диаметром до 1 мм, — оди-

ночными и в виде сростков, образующих сплошные кристаллические корки голубого, зеленоватого цветов. Анкиновичит изредка встречается в виде корки призматических кристаллов, нарастающих на альванит. Кристаллы анкиновичита уплощенно-вытянутые, что сразу делает их отличными от толстотаблитчатых кристаллов альванита. Длина кристалла анкиновичита не более 0.5 мм. В этой же породе встречены: фольбортит, образующий темно-зеленые почки диаметром до 3 мм, состоящие из вееро-видных расщепленных пластинчатых кристаллов; мелкие, канареечно-желтые кристаллы карнотита, темно-красные корки гётита, а также неназванный ванадиевый оксид темно-оранжевого цвета, близкий по химическому составу к существенно алюминиевому коловратиту.

Гора Кара-Чагыр находится в правом борту среднего течения р. Исфайрамсай (Ошская обл., Киргизия). Это место является одним из проявлений коловратита, приуроченных к полосе распространения ураноносных углеродисто-кремнистых слан-

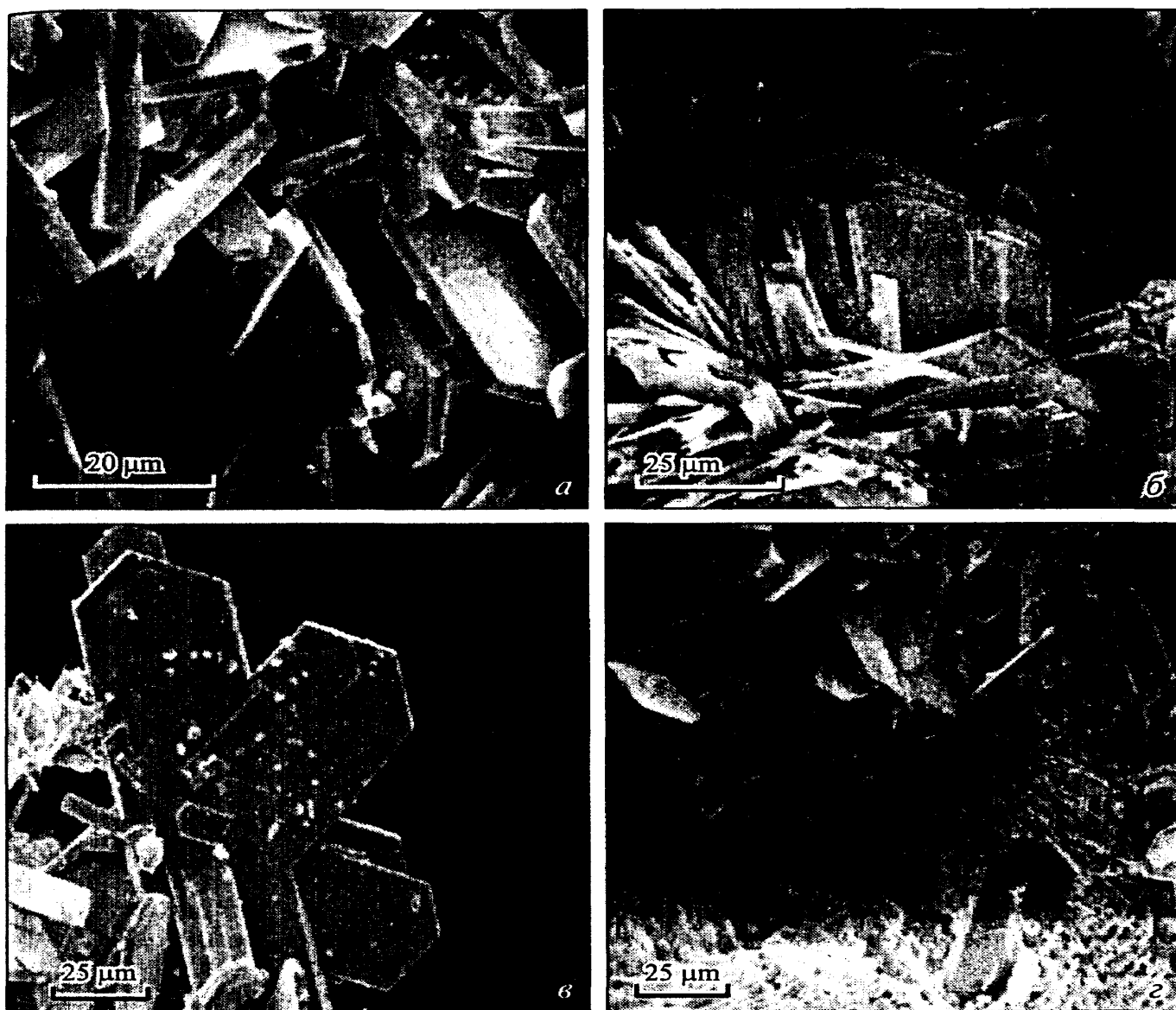


Рис. 1. Кристаллы анкиновичита, Кара-Чагыр; РЭМ-фото.

a — щетка кристаллов, увел. $\times 2000$; *b* — группа расщепленных тонкопластинчатых и призматических кристаллов, увел. $\times 1500$; *v* — тройниковый сросток, увел. $\times 1000$; *z* — таблитчатые кристаллы на сферолите никельалюмита, увел. $\times 1000$.

Fig. 1. Ankinovichite crystals, Kara-Chagyr; SEM-photo.

цев, протягивающихся на несколько сот километров вдоль предгорий Алайского хребта. Они относятся к раннекаменноугольному южно-ферганскому меланжевому комплексу, серпентинитовая матрица которого включает в себя крупные блоки углеродисто-кремнистых пород раннепалеозойского возраста, несущих ванадиевую минерализацию.

Анкиновичит на Кара-Чагыре представлен в виде кристаллических щеток, расщепленных кристаллов и отдельных индивидов, часто сдвойникованных, в трещинах и пустотках кремнистой брекчированной породы (рис. 1, *a, б*). Кристаллы по морфологии таблитчатые, нередко удлинённые, размерами 0.05—0.2 мм. Цвет анкиновичита от зеленоватого до нежно-голубого; минерал прозрачен. Новый минерал тесно ассоциирует здесь с почковидными обособлениями коловратита желтого цвета, которые нарастают на одну из модификаций гидроксида Al. Обычные минералы ассоциации — аллофан, образующий прозрачные бесцветные, иногда коричневатые, стекловатые, очень хрупкие корки; фольбортит в виде розеток темно-зеленых пластинок, а также в виде ватоподобных агрегатов игольчатых кристаллов, выстилающих пустотки брекчии. Кроме того, в образцах с анкиновичитом встречены никельальюмит в виде сферолитовых корок бесцветных тонкоигольчатых кристаллов; метатюамунит в виде желтых пластинчатых кристаллов; роскоэлит и отдельные кристаллики недиагностированного уран-ванадиевого минерала с отношением U/V = 1. Изредка встречаются оливково-зеленые пластинчатые обособления тангеита. Кристаллические корки анкиновичита часто нарастают на аллофан, а также на сферолитовые корки никельальюмита (рис. 1, *з*). Анкиновичит нарастает на обломке сланцев и частично даже выполняет роль цемента. Многие кристаллы анкиновичита образуют V-образные двойники, реже тройники (рис. 1, *е*), причем размер двойников оказывается в 1.5—2 раза больше одиночных кристаллов.

Физические, оптические свойства. Измерения выполнены на материале с Кара-Чагыра, поскольку на Курумсаке анкиновичит очень тесно сростается с альванитом, и отобрать однородный материал не представлялось возможным. Кроме того, ан-

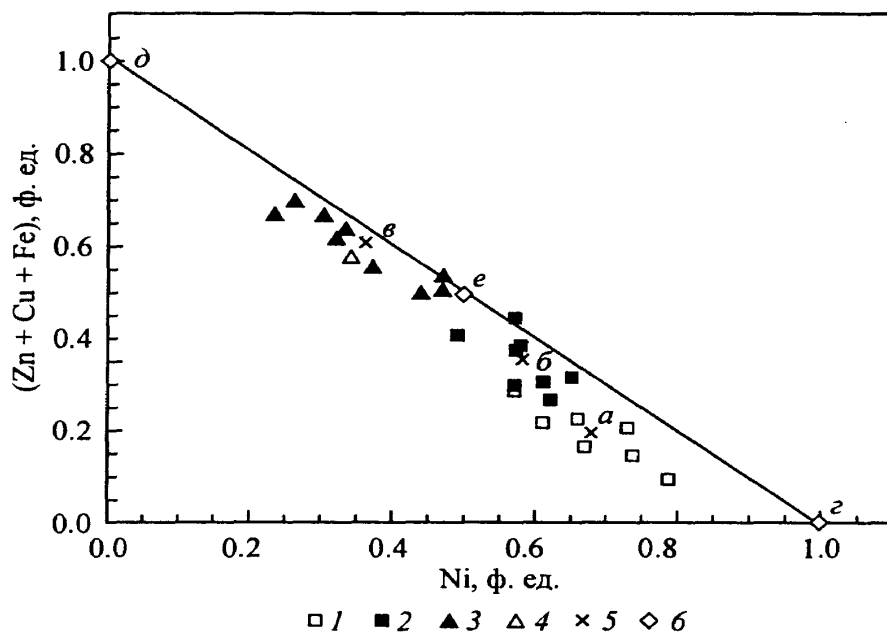


Рис. 2. Зависимость содержания Ni—(Zn + Cu + Fe) в изоморфном ряду альванит—анкиновичит.

1 — анкиновичит, Кара-Чагыр; 2 — анкиновичит, Курумсак; 3 — альванит, Курумсак; 4 — альванит, Курумсак (Dunn e. a., 1990); 5 — средние значения для анкиновичита с Кара-Чагыра (*a*), Курумсака (*б*) и альванита с Курумсака (*в*); 6 — теоретические составы анкиновичита (*з*), альванита (*д*) и промежуточного соединения с Ni/(Σ2-валентных катионов) = 1 (*е*).

Fig. 2. Ni apfu versus (Zn + Cu + Fe) apfu for the alvanite-ankinovichite series.

Сравнительные данные для анкиновичита и альванита
Comparison data for ankinovichite and alvanite

Характеристика	Анкиновичит	Альванит*
Формула	$(\text{Ni,Zn})\text{Al}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Zn,Ni})\text{Al}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a , Å	17.813	17.808
b , Å	5.122	5.132
c , Å	8.862	8.881
β , град	92.174	92.11
Z	2	2
Сильные линии рентгенограммы, d/n , Å (I)	8.89(100) 7.83(100) 5.01 (30) 3.354(40) 3.266(50) 2.944(30) 2.378(30) 2.351(30) 2.323(30) 1.970(80) 1.904(70) 1.680(40) 1.481(80)	8.91 (90) 7.85 (80) 5.02 (50) 4.32 (30) 3.88 (35) 3.363(30) 3.287(45) 3.118(30) 2.957(45) 2.353(30) 1.973(40) 1.910(35) 1.682(30) 1.481(50)
Цвет	Светло-зеленый, голубовато-зеленый до бесцветного	Голубовато-зеленый, серовато-голубой
Плотность, г/см ³	2.48	2.49
Осность, знак	Двуосный, (-)	Двуосный, (-)
n_p	1.653	1.623
n_m	1.677	Не опр.
n_g	1.706	1.735
2V, град	-86	-(80—85)

Примечание. * Оптические свойства и твердость приведены по Е. А. Анкинович (1959), все другие данные для альванита — по Р. J. Dunn e. a. (1990).

киновичит с Кара-Чагыра по составу более близок к конечному, бесцинковому члену ряда анкиновичит—альванит (рис. 2). Сравнительная характеристика свойств и состава двух минералов приведена в табл. 1. .

Анкиновичит хрупок. Спайность совершенная, вероятнее всего, по (010) (по аналогии с альванитом). Твердость по Моосу 2.5—3. Твердость микровдавливания $VHN = 68$ кг/мм² (ПМТ-3, разброс значений 57—88 кг/мм², нагрузка 5 г, тарировка по NaCl).

Плотность минерала, измеренная методом уравнивания в растворах жидкости Клеричи, 2.48(2) г/см³, расчетная плотность 2.476 г/см³.

Цвет анкиновичита из Курумсака бледно-зеленый с салатным оттенком, с Кара-Чагыра — от светло-зеленого до нежно-голубого. Блеск стеклянный. Минерал прозрачен, особенно кристалл с Кара-Чагыра. Оптические свойства анкиновичита изучены иммерсионным методом с применением вращающейся иглы Колотушкина в стан-

дартных иммерсионных жидкостях с контролем показателей преломления жидкостей на рефрактометре, а также на однокружном гониометре методом полного внутреннего отражения (для $n > 1.700$). Все измерения проводились с применением интерференционного светофильтра с максимумом пропускания 589 нм. Минерал двуосный, оптически отрицательный; $n_g = 1.706(3)$, $n_m = 1.677(2)$, $n_p = 1.653(2)$, угол $2V$, измеренный на столике Фёдорова, $-86^\circ(2)$, вычисленный -86° . Угасание прямое, удлинение положительное.

Как в длинноволновом, так и в коротковолновом ультрафиолетовом излучении анкиновичит не люминесцирует.

Химический состав. Состав нового минерала был изучен в полированных препаратах на электронном микроанализаторе JXA-50A с энергодисперсионным спектрометром Link (табл. 2). Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 3×10^{-9} А. В качестве стандартов использовались: микролин USNM 143966 (Si,Al), ильменит USNM 96189 (Fe), ганит USNM 145883 (Zn), металлические V и Cu (V,Cu), а

Таблица 2

Химический состав анкиновичита и альванита
Chemical composition of ankinovichite and alvanite

Компонент	Анализ минерала					
	1 (7 точек)	2 (8 точек)	3	4 (9 точек)	5	6
CaO						0.5
MgO						0.5
Al ₂ O ₃	33.82 (31.92—35.94)	33.79 (33.18—34.78)	33.73	33.50 (32.70—34.26)	34.20	39.6
SiO ₂	0.59 (0.45—0.84)	0.67 (0.39—1.35)		0.81 (0.48—1.01)	0.00	1.8
V ₂ O ₄	He опр.	He опр.		He опр.		3.7
V ₂ O ₅	28.41 (27.04—29.56)	27.98 (27.00—28.62)	30.08	28.53 (26.69—30.23)	27.50	24.1
FeO	0.14 (0.06—0.26)	0.35 (0.28—0.41)		0.33 (0.27—0.38)	0.30	
NiO	8.43 (7.11—9.68)	7.19 (6.01—7.85)	12.36	4.37 (2.75—5.64)	4.20	2.7
CuO	0.27 (0.03—0.42)	0.20 (0.00—0.36)		0.20 (0.09—0.37)	0.00	
ZnO	2.24 (0.88—3.47)	4.20 (3.24—5.24)		7.48 (6.19—8.99)	7.60	0.5
H ₂ O	He опр.	25.65	23.86	24.78	26.20	
H ₂ O ⁻	» »	He опр.		He опр.		0.4
H ₂ O ⁺	23.30*	» »		» »		25.6
Сумма	97.20	100.00	100.00	100.00	100.00	99.40
Метод анализа	Микрозондовый анализ, * мокрая химия		Теоретический состав	Микрозондовый анализ		Мокрая химия

Кристаллохимические формулы, Al = 4

Ан. 1 — (Ni_{0.68}Zn_{0.17}Cu_{0.02}Fe_{0.01})_{0.88}Al₄(VO₃)_{1.88}Si_{0.06}(OH)_{12.12}(H₂O)_{2.67}

Ан. 2 — (Ni_{0.58}Zn_{0.31}Cu_{0.02}Fe_{0.03})_{0.94}Al₄(VO₃)_{1.85}Si_{0.06}(OH)_{12.27}(H₂O)_{2.46}

Ан. 3 — NiAl₄(VO₃)₂(OH)₁₂(H₂O)₂

Ан. 4 — (Zn_{0.56}Ni_{0.36}Cu_{0.02}Fe_{0.01})_{0.95}Al₄(VO₃)_{1.91}Si_{0.08}(OH)_{12.31}(H₂O)_{2.22}

Ан. 5 — (Zn_{0.56}Ni_{0.34}Fe_{0.02})_{0.92}Al_{4.00}(VO₃)_{1.80}(OH)_{12.04}(H₂O)_{2.65}

Примечание. Ан. 1—3 — анкиновичит: ан. 1 — Кара-Чагыр, ан. 2 — Курумсак, ан. 3 — идеализированный состав; ан. 4 и 5 — альванит, Курумсак; ан. 1, 2, 4 — наши данные (аналитики Л. А. Паутов, В. Ю. Карпенко) (в скобках приводится диапазон значений содержания); вода принята по разности; Са и Mg не обнаружены; ан. 5 — данные Р. J. Dunn и др. (1990); ан. 6 — данные Е. А. Анкинович (1959) (аналитик Т. Л. Вилешина, Ин-т геологических наук АН КазССР); пробелы в ан. 5 и 6 означают отсутствие данных по этим компонентам у авторов.

также NiO (Ni). Расчет концентраций проводился с использованием ZAF-коррекции. Вода в анкиновичите с Кара-Чагыра определена методом Пенфильда из навески 70 мг (одно определение). Формула рассчитывалась на 4 атома Al. Количество гидроксильной воды вычислено по балансу зарядов. Упрощенная формула $(\text{Ni,Zn,Cu})\text{Al}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т. е. минерал является никелевым аналогом альванита. Наиболее близким к бесцинковому анкиновичиту является минерал с Кара-Чагыра (рис. 2). Содержание ZnO в отдельных зернах снижается до 0.8 %, в среднем составляет 2.2—2.4 %. На Курумсаке же минерал более обогащен цинком. Кристаллическая корка, нарастающая на альванит, содержит участки, соответствующие промежуточным составам между цинковым анкиновичитом и существенно никелевым альванитом. Наличие обратной зависимости между содержаниями никеля и цинка в анкиновичите и альваните (рис. 2) позволяет говорить о наличии изоморфного ряда анкиновичит — альванит.

Кристаллография, структура. Из-за малых размеров кристаллы анкиновичита измерить на гониометре не удалось. Под микроскопом кристаллы минерала представ-

Таблица 3

Результаты расчета порошкограмм анкиновичита и альванита
X-ray powder diffraction data for ankinovichite and alvanite

Анкиновичит			Альванит (Dunn e. a., 1990)		h k l	Анкиновичит			Альванит (Dunn e. a., 1990)		h k l
I _{изм}	d _{изм} , Å	d _{выч} , Å	I _{изм}	d _{изм} , Å		I _{изм}	d _{изм} , Å	d _{выч} , Å	I _{изм}	d _{изм} , Å	
100	8.89	8.899	90	8.91	200	30	2.323	2.322	20	2.327	313
100	7.83	7.816	80	7.85	101				20	2.283	321
30	5.01	5.017	50	5.02	301	10	2.276	2.277			710
20	4.91	4.923			110				20	2.223	420, 022
10	4.45	4.449	100	4.46	400	10	2.184	2.188	20	2.194	612, 413
				4.32	$\bar{1}11, 111$				10	2.110	513
10	4.01	3.999	25	4.01	211				10	2.050	712, 513
5	3.85	3.877	35	3.88	310	10	2.003	2.004			811
			3	3.60	311	80	1.970	1.970	40	1.973	613, 422
			5	3.524	311				30	1.940	620
40	3.354	3.351	30	3.363	012	20	1.935	1.935			023
			45	3.287	112				35	1.910	613
50	3.266	3.261			501	70	1.904	1.904			621
			3	3.195	$\bar{4}02, \bar{4}11$				10	1.833	713
			30	3.118	212				10	1.806	720
5	3.117	3.112			411	5	1.775	1.775	10	1.777	721, 713
5	3.042	3.082			402				10	1.707	813
30	2.944	2.954	45	2.957	312	40	1.680	1.680	30	1.682	820
			20	2.901	103				5	1.655	813
10	2.719	2.714			412				5	1.615	505
10	2.680	2.684	15	2.692	303	50	1.605	1.603			623
20	2.631	2.641	25	2.648	412				5	1.589	132
			3	2.557	020, 013	10	1.571	1.572			232
10	2.526	2.521	5	2.5522	113, 602	30	1.539	1.540	10	1.538	804, 332
			25	2.485	213	10w	1.518	1.521			531
20	2.463	2.461	5	2.468	701, 220				3	1.517	531
			10	2.442	213				3	1.501	524, 515
			2	2.411	512				50	1.481	033, 006
30	2.378	2.378	10	2.381	313, 221	80w	1.481	1.481			653
30	2.351	2.352	30	2.353	320	10	1.414	1.413			1004

Примечание. Условия съемки: УРС-50, РДК-114, FeK_α-излучение, Mn-фильтр, внутренний стандарт — NaCl. Препарат — резиновый столбик с порошком, d = 0.15 мм; аналитик В. Ю. Карпенко.

ляют собой лежащие в плоскости спайности (010) прямоугольные пластинки со скошенными углами, образованными, по всей видимости, поясом граней с общими индексами $\{h0l\}$. Часто встречаются *V*-образные двойники, имеющие входящие углы $53^\circ(\pm 2)$ и $65^\circ(\pm 4)$, реже встречаются тройники (рис. 1, в).

Порошкограмма нового минерала приведена в табл. 3. Параметры ячейки, уточненные по порошкограмме, следующие (Å): $a = 17.813$, $b = 5.122$, $c = 8.862$, $\beta = 92.174^\circ$.

Экспериментальный набор интенсивностей, 1143 независимых ненулевых ($IF_\sigma I > 4\sigma F$) рефлексов, получен от монокристалла анкиновичита в виде тонкой чешуйки с размерами $0.06 \times 0.004 \times 0.006$ мм на монокристалльном дифрактометре Siemens P4 с детектором 1К CCD, λMoK_α , графитовым монохроматором, $\max 2\theta \leq 60.00^\circ$. Параметры элементарной ячейки анкиновичита определены по 1325 рефлексам ($I > 10\sigma I$): $a = 17.8098(8)$, $b = 5.1228(8)$, $c = 8.8665(4)$ Å, $\beta = 92.141(1)^\circ$, $V = 808.4(2)$ Å³. В набор интенсивностей введена эмпирическая поправка на поглощение (Sheldrick, 1998). Первичная обработка массива интенсивностей и все остальные расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL 5.1 (Sheldrick, 1997). Уточнение структуры анкиновичита проводилось в пространственной группе $P2_1/n$. За исходные координаты при уточнении были приняты таковые альванита, идеальная формула $\text{ZnAl}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$, $a = 17.808(8)$, $b = 5.132(3)$, $c = 8.881(4)$ Å, $\beta = 92.1(3)^\circ$, $V = 811.1$ Å³, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 2$ (Pertlik, Dunn, 1990). Уточнялись заселенность атомами *V* тетраэдрической позиции и заселенность атомами Ni и Zn октаэдрической позиции *M* (к. ч. = 6). Минимальный R_1 -фактор 12.8 % и наиболее удовлетворительные значения температурных факторов соответствовали следующему заполнению позиций: октаэдрической *M* — $(\text{Ni}_{0.72}\text{Zn}_{0.20}\square_{0.08})$, тетраэдрической — $(\text{V}_{0.94}\square_{0.06})$. Преобладание Ni в позиции *M* позволило выделить анкиновичит в качестве самостоятельного минерального вида. Высокое значение R_1 -фактора, вероятно, обусловлено двойникованием кристаллов анкиновичита. Несмотря на это, полученные заселенности позиций хорошо согласуются с данными микронзондового анализа (табл. 2). Координаты, эквивалентные температурные факторы атомов и избранные межатомные расстояния (табл. 4 и 5) соответствуют R_1 -фактору 12.8 %. Баланс валентностей приведен в табл. 6.

Монокристалльное исследование анкиновичита подтвердило его принадлежность к структурному типу альванита.

Таблица 4

Заключительные атомные координаты и эквивалентные температурные факторы (Å²) анкиновичита
Atom positions and equivalent-displacement factors (Å²) for ankinovichite

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{ср}
<i>M</i>	0	1/2	1/2	0.0059(11)
<i>V</i>	0.24260(15)	0.1170(5)	0.1359(3)	0.0064(8)
Al(1)	0.9987(3)	0.9979(10)	0.3264(5)	0.0092(10)
Al(2)	0.0021(3)	0.5011(12)	0.8393(5)	0.0093(11)
O(1)	0.2912(6)	0.845(2)	0.2247(16)	0.022(3)
O(2)	0.1713(6)	0.014(2)	0.0317(13)	0.016(3)
O(3)	0.2994(6)	0.267(2)	0.0255(15)	0.021(3)
O(4)(OH)	0.0562(6)	0.3204(18)	0.6806(11)	0.006(2)
O(5)(OH)	0.4473(6)	0.3552(18)	0.9932(11)	0.005(2)
O(6)(OH)	0.9455(6)	0.6803(18)	0.6746(11)	0.006(2)
O(7)(OH)	0.0573(5)	0.3913(19)	0.0061(11)	0.006(2)
O(8)(OH)	0.0570(6)	0.8060(19)	0.8107(11)	0.007(2)
O(9)(OH)	0.9447(6)	0.199(2)	0.7995(13)	0.010(2)
O(10)(H ₂ O)	0.2078(8)	0.218(3)	0.6956(18)	0.039(4)
H(1)	0.234(11)	0.170(44)	0.786(13)	
H(2)	0.223(12)	0.143(43)	0.613(14)	

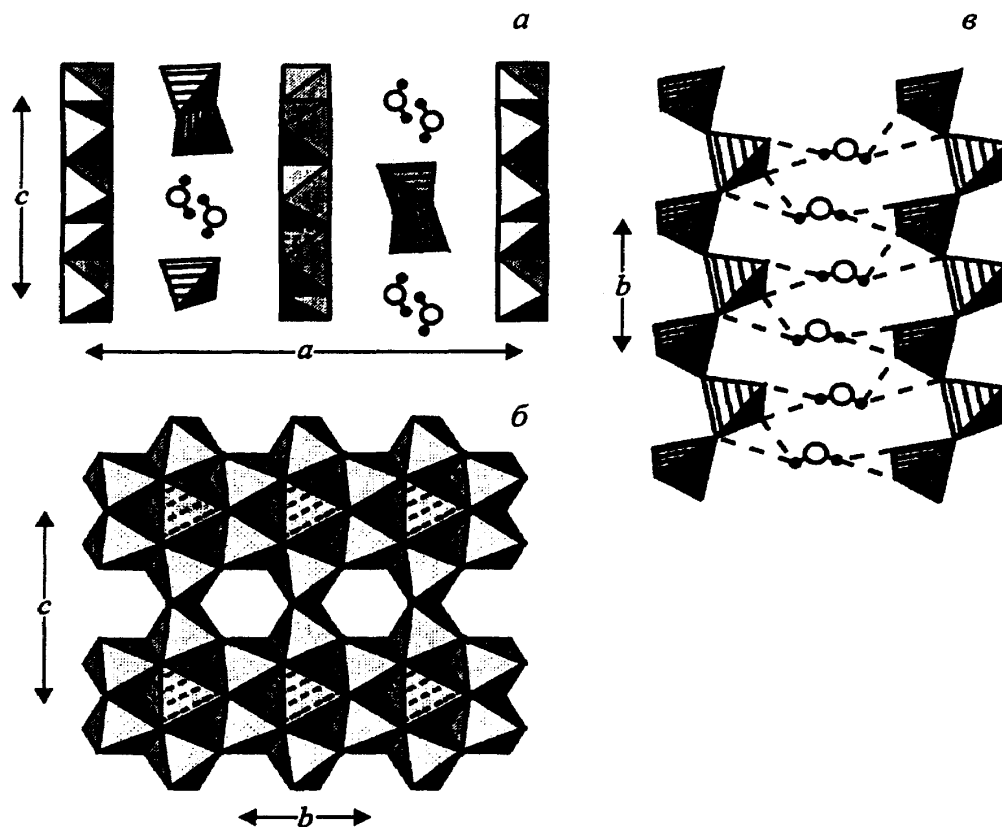


Рис. 3. Кристаллическая структура анкиновичита.

a — вид структуры вдоль направления [100]; *б* — слой из октаэдров Al и M; *в* — две цепочки из тетраэдров (VO₄), соединенные водородными связями; (VO₄)-тетраэдры выделены полосками; (AlO₆)-октаэдры показаны белым; (MO₆)-октаэдры показаны штрихом; атомы O и атомы H (H₂O) групп показаны белыми и черными кружками соответственно.

Fig. 3. Crystal structure of ankinovichite: *a*) view along [100]; *б*) layer of Al and M octahedra; *в*) two chains of (VO₄) tetrahedra linked by hydrogen bonds.

группами (рис. 3, *a*). Слой из октаэдров Al и M показан на рис. 3, *б*. В этом слое октаэдры Al соединяются по общим ребрам и образуют шестичленные кольца, в центрах половины колец послойно вдоль оси *c* располагаются M октаэдры. Каждый M октаэдр имеет шесть общих ребер с прилежащими октаэдрами Al. Анкиновичит — второй после альванита минерал с цепочками из V тетраэдров. Период повторяемости данной цепочки — звено из двух тетраэдров, поэтому она называется двухзвенной (рис. 3, *в*). Известен еще один минерал, роннебургит, с идеальной формулой K₂MnV₄O₁₂, с цепочками из V тетраэдров (Witzke e. a., 2001). В структуре роннебургита период повторяемости цепочки — 4 тетраэдра. В структуре анкиновичита V—O цепочки соединяются друг с другом через водородные связи и молекулы воды. Обширная сеть водородных связей соединяет V цепочки и Al—M октаэдрические слои. Нам удалось локализовать только 2 атома водорода, входящих в группу (H₂O) (табл. 4). Каждый атом водорода образует бифуркированную водородную связь с атомами O(2) и O(3). Рис. 4 показывает вероятные водородные связи между (OH) группами, принадлежащими Al—M слою, и атомами O, входящими в координацию V и группу (H₂O). Все расстояния, рассматриваемые как вероятные водородные связи, лежат в пределах 2.5—3.2 Å.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры анкиновичита и альванита были получены на приборе Spesord 75IR с микроприставкой, препарат — таблетка KBr. Спектры двух минералов достаточно близки (рис. 5). В диапазоне 3440—3460 см⁻¹ наблюдается интенсивная полоса водной области. Характерным является наличие плеча в интервале 1020—1025 см⁻¹. По аналогии с близким по структуре роннебургитом (Witzle e. a., 2001), эта полоса интерпретируется как симметричные вибрационные колебания VO₄-тетраэдров.

Избранные межатомные расстояния (Å) и углы (град) в анкиновичите

Selected interatomic distances (Å) and angles (°) for ankinovichite

Al(1)—O(4)		1.902(11)	Al(2)—O(4)	1.966(11)
Al(1)—O(5) <i>a</i>		1.921(11)	Al(2)—O(6)	1.970(11)
Al(1)—O(5) <i>b</i>		1.975(10)	Al(2)—O(7) <i>c</i>	1.834(11)
Al(1)—O(6)		1.925(11)	Al(2)—O(7) <i>d</i>	1.848(12)
Al(1)—O(8)		1.833(13)	Al(2)—O(8)	1.866(12)
Al(1)—O(9)		<u>1.839(11)</u>	Al(2)—O(9)	<u>1.883(12)</u>
<Al(1)—O>		1.899	<Al(2)—O>	1.895
<i>M</i> —O(4)	×2	2.072(10)	V—O(1) <i>e</i>	18.06(12)
<i>M</i> —O(5)	×2	2.047(9)	V—O(1) <i>f</i>	1.819(13)
<i>M</i> —O(6)	×2	<u>2.075(10)</u>	V—O(2)	1.630(11)
< <i>M</i> —O>		2.065	V—O(3)	<u>1.627(12)</u>
			<V—O>	1.721
V _g —O(1)—V _h		128.81(68)		

a: $x+0.5, -y+1.5, z-0.5$; *b*: $-x+1.5, y+0.5, -z+1.5$; *c*: $x, y, z+1$; *d*: $-x, -y+1, -z+1$; *e*: $x, y-1, z$; *f*: $-x+0.5, y-0.5, -z+0.5$; *g*: $x, y+1, z$; *h*: $-x+0.5, y+0.5, -z+0.5$

Баланс валентностей* для структуры анкиновичита

Bond-valence* table for ankinovichite

	<i>M</i>	V	Al(1)	Al(2)	Σ	Σ**
O(1)		0.90			1.77	1.74
		0.87				
O(2)		1.52			1.52	1.41
O(3)		1.53			1.53	1.54
O(4)	0.29×2↓		0.53	0.46	1.28	1.23
O(5)	0.31×2↓		0.51		1.28	1.26
			0.46			
O(6)	0.29×2↓		0.51	0.46	1.26	1.26
O(7)				0.63	1.24	1.22
				0.61		
O(8)			0.63	0.58	1.21	1.18
O(9)			0.62	0.56	1.18	1.24
O(10)					—	—
Σ	1.78	4.57	3.26	3.30		

Примечание. * Параметры валентных усилий (Brown, 1981); ** сумма валентных усилий на атомах кислорода в структуре альванита, рассчитана по структурным данным F. Pertlik, P. J. Dunn (1990) и химическому составу, приведенному в работе P. J. Dunn e. a. (1990).

В кристаллической структуре анкиновичита Ni превалирует в октаэдрической позиции *M* с расстояниями <*M*—O> 2.065 Å. Две октаэдрические позиции заняты атомами Al с расстояниями <Al(1)—O> 1.899 Å и <Al(2)—O> 1.895 Å. Одна тетраэдрическая позиция заселена атомами V на 94 % с расстояниями <V—O> 1.721 Å. В кристаллической структуре анкиновичита имеется 10 независимых анионных позиций: три представлены атомами O, составляющими тетраэдрическое окружение атома V, шесть позиций заняты гидроксильными группами, одна позиция занята молекулой воды. Табл. 4 подтверждает правильность разделения анионов на атомы O, гидроксильные группы и молекулы воды. В структуре анкиновичита параллельные (100) слои из октаэдров Al и *M* чередуются с вытянутыми вдоль оси *b* цепочками из тетраэдров V и (H₂O)

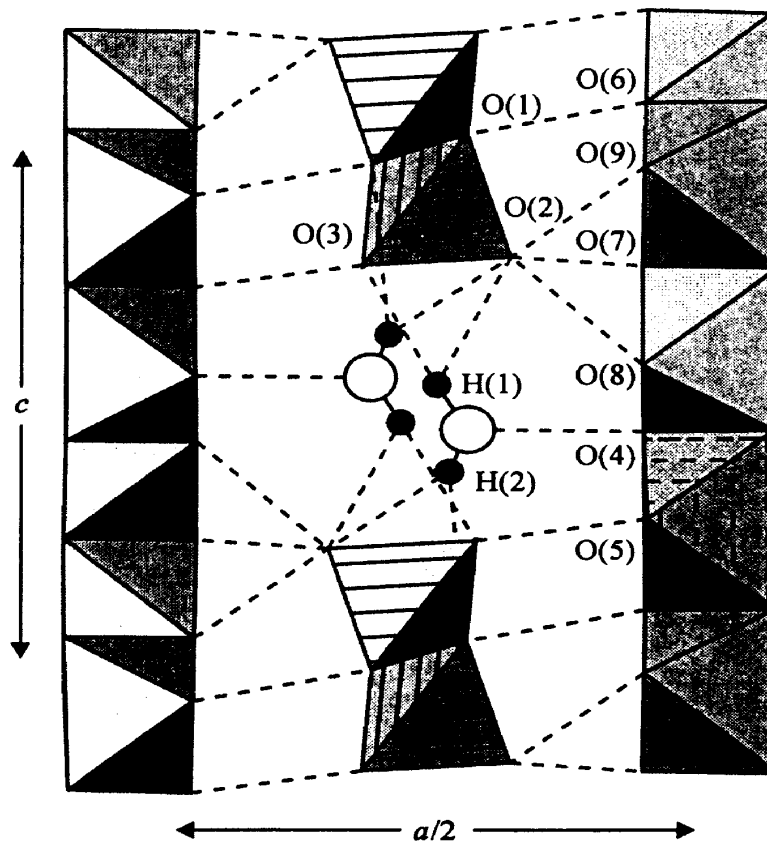


Рис. 4. Фрагмент структуры анкиновичита, показывающий расположение вероятных водородных связей, которые обозначены пунктирными линиями; легенда та же, что и для рис. 3.

Fig. 4. Fragment of the ankinovichite crystal structure showing details of hydrogen bonding.

Генезис. Генезис ванадиевых минералов в сланцах хр. Каратау рассмотрен в ряде работ Е. А. Анкинович (например, Анкинович, 1959). Ванадиеносные сланцы содержат сульфиды Cu, Zn, V, которые находятся в тонкодисперсном рассеянном состоянии. Эти минералы и служат, по всей видимости, источниками Zn (сфалерит и тетраэдрит), V (сульванит и патронит) и в меньшей мере Ni (брейтгауптит) при образовании альванита и анкиновичита. По сравнению с альванитом анкиновичит на Курумсаке более редок. По данным Е. А. Анкинович, в первичных ванадиевых рудах содержания цинка 0.06 %, в то время как примесь никеля на порядок меньше (0.002—0.005 %).

В генезисе Кара-Чагырского анкиновичита также немалую роль играли, видимо, низкотемпературные гидротермальные процессы. О минералообразовании на Кара-Чагыре А. Е. Ферсман писал следующее: «Полоса оруденения... представляет зону термальной переработки кремнистых углистых пород, с сильным их обесцвечиванием и отложением различных продуктов по плоскостям многочисленных и разнообразных кливажей и трещин... Процесс выщелачивания шел настолько энергично, что местами сохранилась только нежная кварцевая сеточка, а самый сланец подвергся выносу...» (Ферсман, 1928). В отличие от Каратау для Кара-Чагыра характерна четко выраженная геохимическая специализация на никель. Результатом этого является возникновение здесь целого ряда никелевых и никельсодержащих минералов: анкиновичита, никельальюмита, коловратита, а также асболаноподобного рентгеноаморфного минерала с содержанием NiO 11.8 % (Сауков, 1926).

Образец эталонного анкиновичита хранится в коллекции Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана под № 6798.

Благодарности. В заключение авторы приносят благодарность геологам Южно-Киргизской ГРЭ В. Н. Бобылеву, В. С. Гурскому, а также главному геологу АО

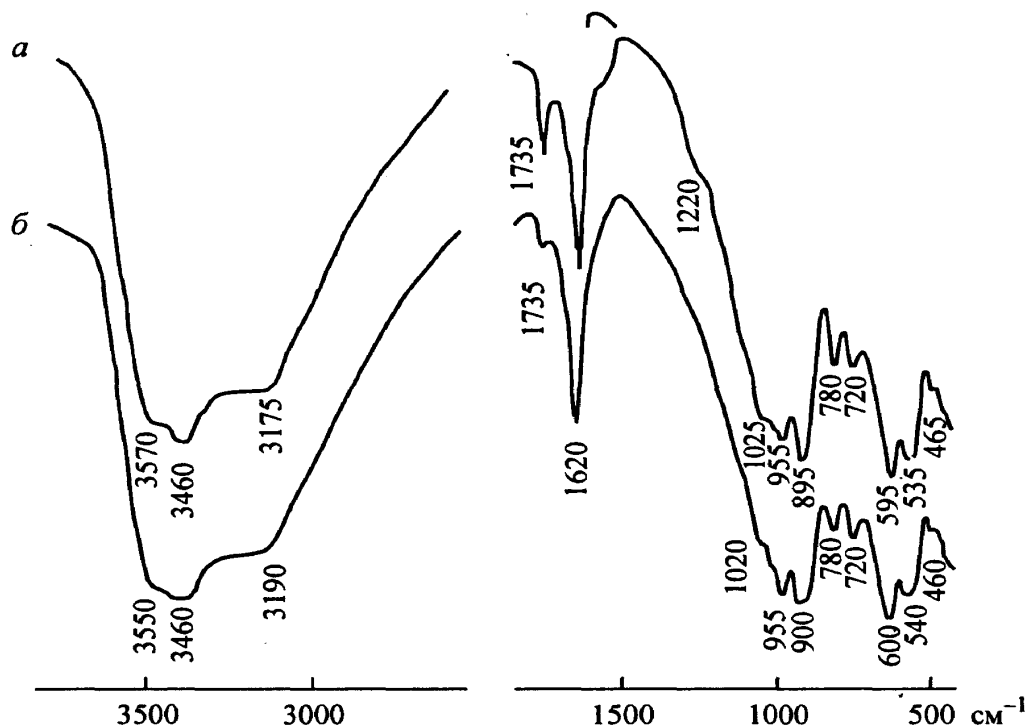


Рис. 5. ИК-спектры анкиновичита, Кара-Чагыр (а) и альванита, Курумсаг (б).

Fig. 5. IR spectra of ankinovichite from Kara-Chagyr (a) and alvanite from Kurumsak (b).

«Алаурум» (г. Ош, Киргизия) В. Смирнову за содействие в полевых работах; главному хранителю Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана РАН (г. Москва, Россия), М. Е. Генералову за предоставленные для исследования образцы с Кара-Чагыра, а также И. В. Пекову и Д. И. Белаковскому за ценные замечания и консультацию. Структурное исследование анкиновичита проведено при финансовой поддержке Канадского Совета по естественным и инженерным наукам (NSERC).

Список литературы

- Анкинович Е. А. Новые ванадиевые минералы — сатпаевит и альванит // ЗВМО. 1959. Вып. 2. С. 157—164.
- Анкинович С. Г. Нижний палеозой ванадиеносного бассейна Северного Тянь-Шаня и западной окраины Центрального Казахстана. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1961. 125 с.
- Сауков А. А. Исследование марганцевого минерала с Кара-Чагыра из Ферганской области. ГРИ 23 II 1926 // ДАН СССР. 1926. Сер. А. Апрель. С. 77—79.
- Ферсман А. Е. К морфологии и геохимии Тюя-Муяна // Тр. по изучению радия и радиоактивных руд. 1928. Вып. 3. С. 1—90.
- Brown I. D. The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding. In Structure and Bonding in Crystals. New York: Academic Press, 1981. P. 1—30.
- Dunn P. J., Roberts A. C., Pertlik F. Alvanite from Kazakhstan, U. S. S. R.: new crystallographic and chemical data // Miner. Mag. 1990. Vol. 54. P. 609—611.
- Pertlik F., Dunn P. J. Crystal structure of alvanite, $(\text{Zn,Ni})\text{Al}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the first example of an unbranched zweier-single chain vanadate in nature // Neues Jahrb. Miner. Mh. 1990. P. 385—392.
- Sheldrick G. M. SHELX-97: Program for the solution and refinement of crystal structures. Siemens Energy and Automation, Madison, WI, 1997.
- Sheldrick G. M. SADABS User Guide University of Göttingen, Germany. 1998.
- Witzke T., Zhen S., Seff K., Doering K., Nasdala L., Kolitsch U. Ronneburgite, $\text{K}_2\text{MnV}_4\text{O}_{12}$, a new mineral from Ronneburg, Turingia, Germany: description and crystal structure // Amer. Miner. 2001. Vol. 86. P. 1081—1086.

Поступила в редакцию
9 июня 2003 г.