

Г. А. АННЕНКОВА, Н. И. ОРГАНОВА, Е. С. РУДНИЦКАЯ,
А. Н. ПЛАТОНОВ, М. Г. ДОБРОВОЛЬСКАЯ, А. Л. ДМИТРИК

АЛАИТ ИЗ ФОНДОВ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ АН СССР

В Минералогическом музее имени Ферсмана АН СССР на экспозиции «Минералы, открытые на территории России и СССР» в запарафинированном стеклянном сосуде хранится единственный образец алаита, описанный К. А. Ненадкевичем в 1909 г. (Ненадкевич К. А., 1909). Минерал был найден на месторождении Тюя—Муюн в предгорьях Алайского хребта, от которого и получил свое название. По описанию К. А. Ненадкевича алаит «представляет очень красивые и необычные в минеральном царстве формы густого мягкого мха, темно-красно-красного цвета с шелковистым блеском». В статье приведена формула $V_2O_5 \cdot H_2O$, выведенная К. А. Ненадкевичем по результатам химического анализа. Исследования физических, оптических и других свойств алаита до сих пор не проводились. Только в 1965 г. был сделан спектральный анализ и обнаружен кальций (Минералы, 1965).

В 1974 г. запарафинированный образец был вскрыт, и часть его взята для исследований. Окраска минерала, по-видимому, с течением времени изменилась, поскольку цвет волокон сейчас правильнее определить как лилово-коричневый. Размер волоконца 2—3 мк в поперечнике и до 3 мм в длину. Волокна легко переплетаются в войлокоподобную массу и тогда с трудом отделяются друг от друга. В таких уплотненных агрегатах окраска с внешней стороны кажется более светлой. Способность волоконца образовывать рыхлую войлокоподобную массу не позволила определить плотность минерала.

В иммерсионном препарате в проходящем свете наблюдались сильные внутренние рефлексии красного цвета. В скрещенных николях волокна обнаруживают четкое прямое погасание, положительное удлинение, $n \sim 1,714$. Плеохроизм слабый в коричневых тонах, причем по удлинению параллельно наибольшей оси — коричневый, параллельном наименьшей оси — светло-коричневый $n_g > n_p$.

Малое количество материала не позволило, к сожалению, повторить химический анализ. Микроспектральный лазерный анализ показал очень сильные линии ванадия, средние — кальция, следы Fe, Mg, Cu, Si, что свидетельствует о присутствии в исследуемом образце незначительной примеси Са-содержащего минерала.

ИК-спектр (рис. 1) характеризуется интенсивной полосой в области $700\text{—}400\text{ см}^{-1}$ с 2 четкими максимумами 535 и 480 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям связей V—O в октаэдрах, а также двумя ступенями около 600 и 670 см^{-1} . В области $1700\text{—}700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются слабые четкие максимумы 770 и 980 см^{-1} , отнесение кото-

рых осталось невыясненным. Сильная полоса $1130\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ является обычной для многих окислов. Наблюдаются также слабые полосы 1470 и 1630 см^{-1} . В области валентных колебаний ОН ($3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$) проявляется слабая полоса 3420 см^{-1} . Наличие двух максимумов — 3420 и 1630 см^{-1} — свидетельствует о присутствии в минерале молекулярной воды. Максимум около 1470 см^{-1} принадлежит, вероятнее всего, кальциту, что соотносится с результатом спектрального анализа.

Прогревание образца при 160°C в течение 30 мин приводит практически к исчезновению в ИК-спектре полос молекулярной воды ($3420\text{--}1630\text{ см}^{-1}$). По-видимому, вода слабо связана со структурой минерала.

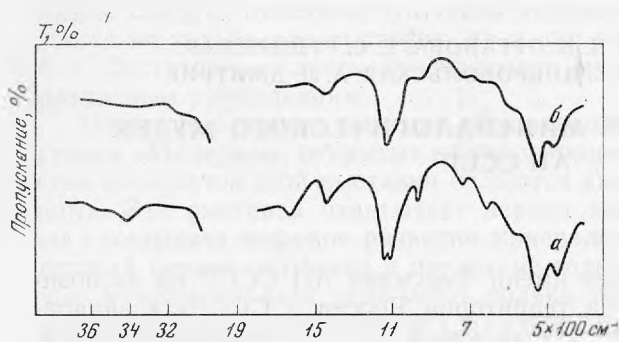


Рис. 1. ИК-спектр алаита: а — до, б — после нагревания

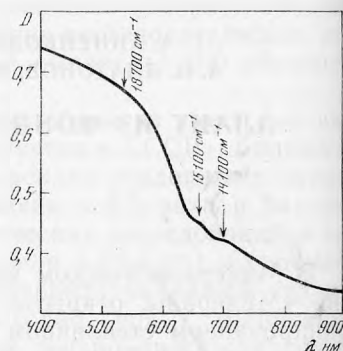


Рис. 2. Оптический спектр поглощения алаита

Сильное ослабление максимума 670 см^{-1} после нагревания показывает, что он был связан с либрационными колебаниями группы ОН в молекуле воды. Это указывает на возможное размещение воды в структурных полостях.

Для решения вопроса о возможных валентностях ванадия был получен оптический спектр поглощения алаита на микроспектрофотометре. Оптический спектр поглощения (рис. 2) снимался методом диффузного отражения при комнатной температуре в области $300\text{--}1000\text{ нм}$. Спектр алаита характеризуется широкой интенсивной полосой поглощения с максимумом $\sim 1870\text{ см}^{-1}$, весьма характерной для спектров минералов и соединений, содержащих ионы V^{5+} в пятерной или шестерной координации (Платонов А. Н., 1972). Интенсивная полоса поглощения в спектре алаита связана с поглощением V-радикалов и обусловлена электронными переходами с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow V^{5+}$. На длинноволновом крыле этой полосы с трудом фиксируются слабые полосы 15100 и 14100 см^{-1} , которые можно связать с поглощением ионов V^{4+} . Подобные, но несколько отличающиеся по энергии, полосы поглощения наблюдаются в спектрах пухерита, хаммерита, хьюэттита и вообще характерны для соединений V^{4+} (Платонов А. Н., 1973).

Таким образом, исследования инфракрасного и оптического спектров поглощения дали сопоставимые результаты и позволили предположить, что анализируемый образец относится к группе окислов со слабо связанной молекулярной водой и содержит в основном V^{5+} , а V^{4+} составляет очень незначительную примесь.

Структурное изучение алаита производилось методами порошковой рентгенографии и микродифракции. Получение дебаеграммы оказалось не простой задачей, поскольку было трудно уплотнить войлокоподобный агрегат в капилляре для съемки. Рентгеновские снимки ряда полученных столбиков содержали в области малых углов широкие максимумы, что связано, по-видимому, с вхождением воды в сложную струк-

Таблица 1
Порошкограмма алаита

<i>I</i>	<i>d</i> _{изм.}	<i>d</i> _{выч.}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{изм.}	<i>d</i> _{выч.}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{изм.}	<i>d</i> _{выч.}	<i>hkl</i>
10	8,22	8,22	001	5	3,04	3,04	302	3	2,23	2,25	403
2	5,42	5,36	201	4	2,84	2,86	211			2,21	411
4	4,18	4,18	300	1	2,63	2,71	402	2	2,049	2,045	313
1	3,63	3,63	202			2,67	311			2,044	113
7	3,47	3,47	110	4	2,30	2,32	402	7	1,805	1,805	004
		3,51	301			2,34	411	2	1,563	1,570	020
8	3,12	3,10	401				203				800
		3,15	111								

Условия съемки: Сг-излучение, камера РКГ, $D = 86$ мм, диаметр образца 0,3 мм.

Таблица 2
Кристаллографические характеристики некоторых ванадиевых минералов
и искусственных соединений ванадия

Название	Формула	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	прост. гр.	<i>z</i>
Хьюэттит	$\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	12,56	3,61	11,47	97°	$P2_1/m$	1
Na-Ca-разность метахьюэттита	$\text{NaCa}_{0,5}\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,26	3,58	8,11	92,5°	$P2_1/m$	1
Na-Ca-разность метахьюэттита дегидратированная	$\text{NaCa}_{0,5}\text{V}_6\text{O}_{16}$	12,28	3,60	8,00	96,3°	$P2_1/m$	1
Искусственный окисел	V_2O_5	11,51	3,53	4,37	90°	$Pmmn$	2
Li-ванадиевая бронза	$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$	12,03	3,60	6,63	107°50'	$P2_1/m$	2
Корвусит	$\text{V}^{4+}\text{V}^{5+}_{12}\text{O}_{34} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	11,60	3,65	?			
Алаит	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,63	3,61	8,30	93°	$P2_1/m, P2_1$	3
Щербинаит *	V_2O_5	11,53	3,57	4,35	—	—	—

* Борсенко, 1970.

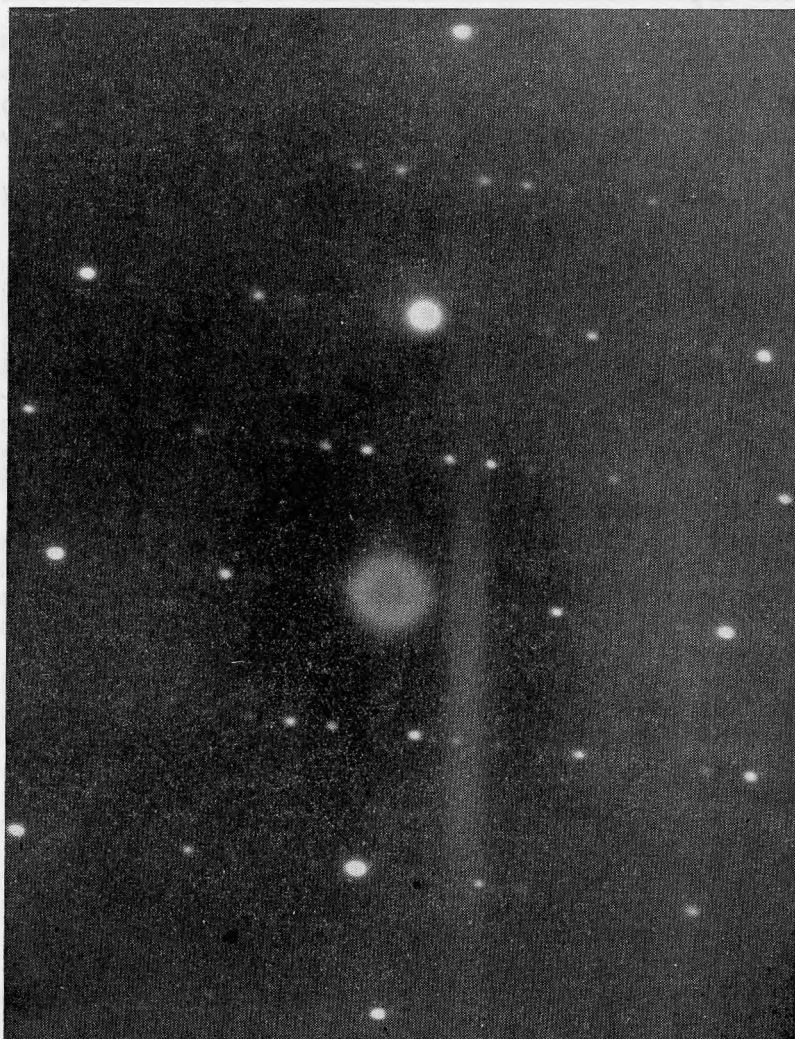
туру минерала. В табл. 1 помещены результаты расчета дебаеграммы, в которой малоугловое отражение было достаточно острым. Все линии имеют малую интенсивность и число их невелико. Сопоставление с эталонными порошкограммами известных ванадиевых минералов, а также искусственных соединений подходящего состава не привело к идентификации алаита с одной из них. Вместе с тем из литературы известно (Bachmann, 1962; Qirgaschi, 1961), что при изменении степени гидратации в минералах — хьюэттите и метахьюэттите, содержащих воду (табл. 2), образуется несколько полиморфных разновидностей не только с разными параметрами *c*, но и с разными значениями углов моноклинности, а в нашем распоряжении не было дебаеграмм всех промежуточных членов.

Изучение минерала в электронном микроскопе показало, что его частицы, диспергированные ультразвуком, укладываются на подложку гранью, которая условно обозначена (001), и имеют так же, как и их макрoаналоги, форму вытянутых в направлении оси иголок или волокон. В образце присутствует также ничтожное количество примеси со своей дифракционной картиной. Точечные электронограммы от микро-

монокристаллов алаита (рис. 3) богаты отражениями. Рефлексы располагаются по ромбическому мотиву.

Погашенными оказываются отражения типа ОКО с $K=2n+1$, что соответствует плоским группам симметрии pgm или $pg1$. Измерения привели к следующим параметрам элементарной ячейки: $a=12,7$ Å и $b=3,61$ Å. Зная два периода в плоскости (001) и приняв самую сильную линию порошкограммы с $d=8,22$ Å за отражение от плоскости (001) (ее принадлежность к типу (001) подтверждается текстурированностью), удалось проиндцировать все линии дебаеграммы (табл. 1) в моноклинной ячейке с параметрами $a=12,66$, $b=3,61$, $c=8,30$ Å, $\beta=98^\circ$. Из ранее указанных погасаний в плоскости $hk0$ возможными оказываются пространственные группы $P2_1/m$ или $P2_1$. В табл. 2 сведены кристаллографические характеристики и формулы тех соединений ванадия, которые имеют сходные с алаитом размеры элементарных ячеек. Для большинства из них структура известна. Как правило, пятивалентный атом ванадия в них имеет в своем окружении пять кислородов, располагающихся по углам искаженной дипирамиды. Исключение составляет ванадиевая бронза (Wadsley, 1957), в которой большая часть атомов

Рис. 3. Точечная электронограмма алаита



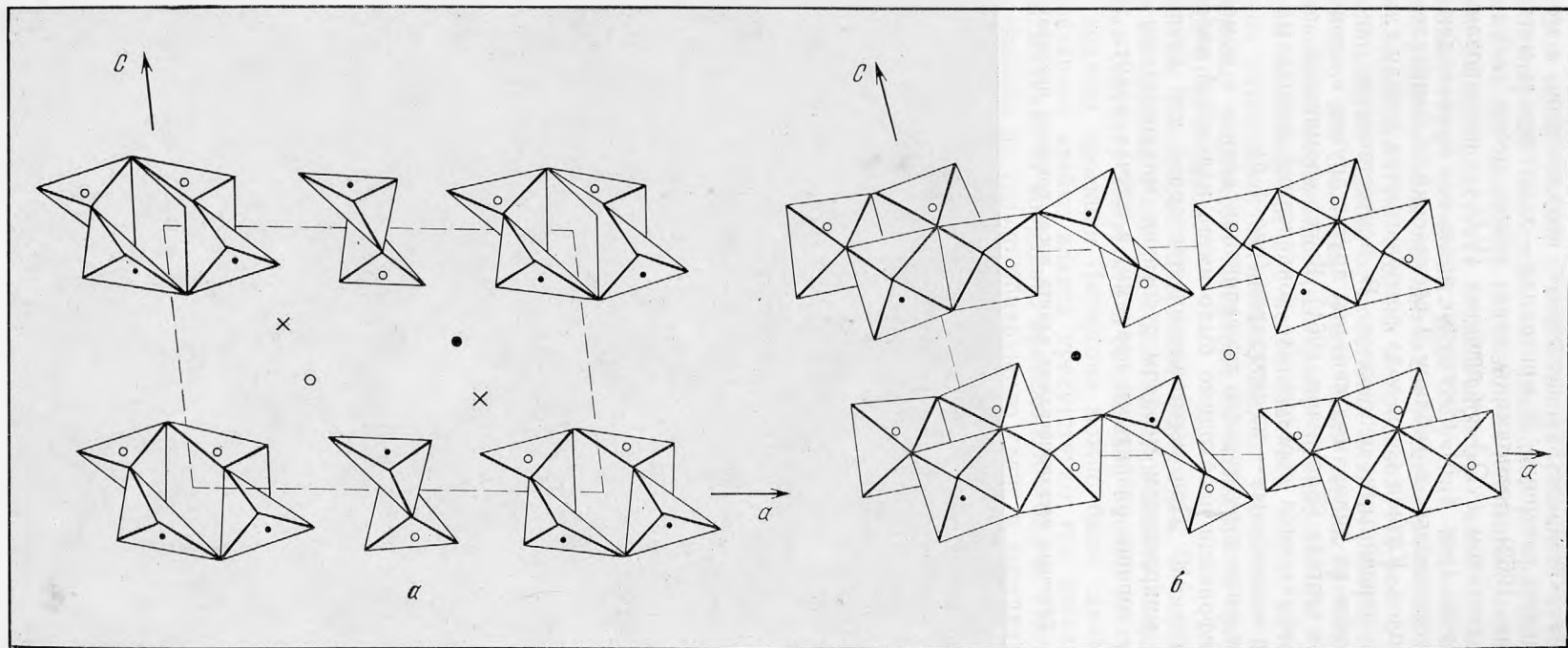


Рис. 4. Проекция структур: a —хьюэтита вдоль b , b —ванадиевой бронзы вдоль b

ванадия имеет октаэдрическую шестерную координацию, а меньшая — дипирамидальную пятерную. В минералах — хьюэттите и метяхьюэттите (Vachmann, 1962) дипирамиды через общие ребра связываются в одинарные с составом $(VO_3)_\infty$ и двойные $(V_2O_5)_\infty$, изолированные друг от друга цепочки (рис. 4, а), вытянутые вдоль оси *b*, совпадающей, как и для всех помещенных в таблицу 2 соединений, с направлением вытянутости иголок. Катион Са и вода располагаются между слоями, составленными описанными цепочками. В искусственном окисле V_2O_5 двойные цепочки из дипирамид связаны друг с другом в слои с разделением общих вершин (Vachmann, 1961). В уже упомянутой ванадиевой бронзе слои образуются в результате конденсации одинарных цепочек из дипирамид и сдвоенных — из октаэдров (рис. 4, б).

Для проведения структурного исследования алаита с помощью метода микродифракции необходимо было иметь надежный набор интенсивностей типа $hk0$. При изготовлении препарата для изучения под электронным микроскопом методом суспензии микрочастицы ложатся на подложку хорошо развитыми гранями, в случае алаита это грань

Рис. 5. Точечная электронограмма алаита после поворота препарата



(001). Для таких частиц с моноклинной решеткой пучок электронов, перпендикулярный подложке, не совпадает с кристаллографической осью, если только плоскость спайности не перпендикулярна грани. Фиксируемые на фотопластинке интенсивности в таком случае искажаются и не соответствуют истинным. Для получения истинного сечения $hk0$ обратной решетки была использована гониометрическая головка, смонтированная в держатель столика микроскопа. На рис. 5 приведен микродифракционный снимок от кристалла алаита, повернутого на угол 8° относительно оси волокна. Всего было зафиксировано и измерено 46 независимых отражений (измерения производились путем съемки с кратными экспозициями и с использованием марок почернения). При получении интенсивностей использовалось усреднение интенсивностей симметричных рефлексов. Поправки на мозаичность кристалла (Вайнштейн, 1956) не вводились.

Проекция Патерсона содержала максимумы, в основном расположенные на уровнях $V=0$ и $V=0,5$. Попытки задать координаты атомов известных структур хьюэттита и ванадиевой бронзы не привели к успеху. Из анализа проекции Патерсона можно было сделать вывод, что в элементарной ячейке алаита присутствуют три независимых атома ванадия. Задание их координат привело к $R=53,2\%$. Построение проекции потенциала не только обнаружило сдвиг в координатах заданных атомов, но и появление кислородных пиков. Учет их координат позволил добиться резкого улучшения согласия с экспериментальными интенсивностями.

В настоящее время структура не расшифрована полностью, однако несомненно присутствие цепочек двух типов: одинарной цепочки из связанных по ребрам пятивершинников ванадия, аналогичных ранее обсуждавшимся в хьюэттите, а также двояной цепочки, характер связей в которой остался невыясненным. Вода располагается, вероятно, между описанными слоями.

Проведенные исследования подтвердили, что алаит является самостоятельным минеральным видом. Использование методов ИК-спектроскопии и рентгено-структурного анализа позволили отнести его к окислам пятивалентного ванадия, содержащим воду.

ЛИТЕРАТУРА

- Борисенко Л. Ф., Серафимова Е. К., Казакова М. Е., Шумяцкая Н. Г. Первая находка кристаллической V_2O_5 в продуктах вулканических извержений Камчатки.— ДАН СССР, 193, № 3, 1970.
- Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. Изд-во АН СССР. 1956. Минералы. т. 2, вып. 2. Изд-во «Наука», 1965.
- Ненадкевич К. А. Алаит и туранит — два новых ванадиевых минерала.— Изв. АН ССР., № 3, 1909.
- Платонов А. Н. Оптическая спектроскопия ванадия в природных минералах. II. Спектры оптического поглощения ванадатов со сложными радикалами.— Сб. «Конституция и свойства минералов», вып. 6, 1979.
- Платонов А. Н., Таращан А. Н. Оптическая спектроскопия ванадия в природных минералах. III. Спектры поглощения комплексов V^{4+} и V^{3+} — Сб. «Конституция и свойства минералов», вып. 7, 1973.
- Bachmann H. Y., Ahmed F. R., Barnes W. H. The crystal structure of vanadium pentoxide.—Zeitschr., t. Krist., 115, 1961.
- Bachmann H. Y., Barnes W. H. The crystal structure of a sodium-calcium variety of meta-hewettite. Canadian Mineral, 7, p. 2, 1962.
- Bachmann H. Y. Kristallchemische Beziehungen zwischen natürlichen Faser—Polyvanadaten (Hewettiten) und Vanadiumbronzan.— Beiträge zur Mineralogie und Petrographie. 8, 1962.
- Quraschi M. M. The polymorphism and hydration characteristics of hewettite and meta-hewettite.— Canadian miner, 6, p. 5, 1961.
- Wadsley A. D. Crystal chemistry of non-stoichiometric pentavalent vanadium oxides: crystal structure of $Li_{1+x}V_2O_8$.— Acta crystall., 10, 1957.