

В. Г. Кориневский, Е. В. Кориневский, В. А. Котляров,
Е. И. Чурин

Необычные ванадиевые минералы с Урала

V. G. Korinevsky, E. V. Korinevsky, V. A. Kotlyarov, E. I. Churin

UNUSUAL VANADIUM MINERALS FROM URALS

Graphitic quartzites near Kluchevka-2 village (Chelyabinsk district, Southern Urals) contain 4 vanadium minerals. The first of them (A) has composition (weight %): V_2O_3 – 46, FeO – 10–11, TiO_2 – 36, Cr_2O_3 – 2.6, the second (B): V_2O_3 – 46, FeO – 32, TiO_2 – <2, Cr_2O_3 – near 3 %. Probably, they may be new mineral species. Two other vanadium minerals are micas. Vanadium muscovite (roscoelite) contain 4.28 % V_2O_3 . On Urals it be found for the first time. Vanadium biotite contain 5.06 % V_2O_3 . It is unknown formerly variety of micas what is proposed to call segedinite in honour of famous geologist R. A. Segegin.

В 1994 г. В. Г. Кориневским в Чебаркульском районе Челябинской области (Восточно-Уральское поднятие Южного Урала) в 3 км к северо-западу от дер. Ключевка-2я вдоль шоссе на дер. Половинка (рис. 1) обнаружены необычные по составу кварциты. На геологических картах они отнесены к нижнесилурийским (лландовери) отложениям, которые располагаются в западном обрамлении Ключевского массива крупнозернистых мусковит-биотитовых плагиогранитов. Кварциты вскрыты придорожными бульдозерными зачистками и прослежены по отдельным выходам на 200 м к северу. В одной из зачисток полосчатость кварцитов падает к западу под углом 40°. Среднезернистые породы имеют темно-серую, нередко пятнисто-черную окраску, полосчатую текстуру. Последняя подчеркивается послойными тонкими светлыми кварцевыми зернистыми прожилками.

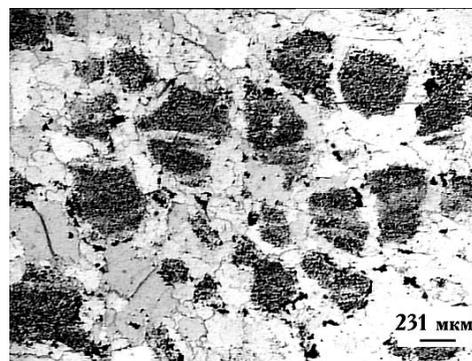
Необычность состава кварцитов заключается в наличии множества черных изометричных зерен с шелковистым блеском поперечником 0.5–1.5 мм (рис. 2). Они отделяются друг от друга каймой белого мелкозернистого агрегата кварцевых зерен, среди которых нередки изогнутые чешуйки графита, мелкие пластинки светло-зеленой слюды, отдельные кристаллики сульфидов железа

Рис. 1. Схема местонахождения кварцитоподобных пород с минералами ванадия в Чебаркульском районе Челябинской области России.



(часть из них представлена пирротином). Здесь же часты неправильной формы межзерновые пустотки, заполненные светлым тонкозернистым желтовато-белым рыхлым материалом. По данным дебаеграммы и измеренному показателю преломления ($n_m = 1.56$) В. А. Попов диагностировал этот минерал как каолинит. Изучение шлифов и аншлифов описываемых кварцитов показало, что черный цвет зерен кварца и их шелковистый блеск обусловлены наличием в них огромного количества весьма мелких и тонких пластинчатых (диаметром 1–15 мкм и толщиной 0.7–2 мкм) выделений изометричных или гексагональных в плане очертаний (рис. 3). Этот минерал в проходящем свете совершенно непрозрачен, в отраженном – яркий соломенно-желтый, обладает заметной анизотропией, признаками спайности по пинакоиду, не растворяется в плавиковой кислоте, немагнитен. По микротвердости (200–400 кг/мм²) минерал в десятки раз превышает микротвердость графита, за который его можно принять по морфологии выделений. Полученная дифрактограмма и наличие на энерго-дисперсионных спектрах интенсивных линий Si, Ca, S, Cl позволяет предполагать, что указанный минерал может оказаться новым минеральным видом. Зерна кварца, в которых присутствуют включения этого минерала, оптически однородны. Их периферия, почти не

Рис. 2. Темные ядра зерен кварца в кварцевом метасоматите, в которых встречается рассеянная вкрапленность ванадиевых минералов. Проба ИК-38-2. Придорожная выемка в 3 км к северо-западу от дер. Ключевка-2я.



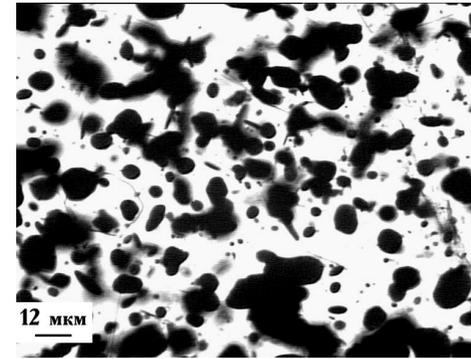


Рис. 3. Скопление мельчайших пластинчатых зерен неизвестного кремний-кальций-сера-хлор-железосодержащего минерала в темных ядрах зерен кварца. Шлиф ИК-38-2. Снято в проходящем свете на микроскопе Axiolab.

содержащая включений, окаймляет темное ядро, насыщенное ими, и срезает торцы полос, в которые черные пластинки группируются. В пределах таких полос можно наблюдать несколько систем ориентировки непрозрачных пластинок. В процессе этих исследований были обнаружены единичные столь же мелкие (обычно 3–15 мкм) изометричные пластинчатые выделения других черных непрозрачных минералов. Среди этих мельчайших зерен по энерго-дисперсионным спектрам на РЭММА-202 установлено заметное количество изометричных выделений железистого сфалерита, пирита, никелистого пирротина, высокомарганцевого ильменита, единичные кристаллики фторapatита, пентландита, редкоземельного существенно иттриевого минерала, а также непрозрачные изометричные в плане зерна с высокими содержаниями ванадия, переменными количествами титана и железа. Более часто встречаются мелкие пластинки светло-зеленой и светло-коричневой слюд. Их качественный анализ на сканирующем микроскопе РЭММА-202 выявил в них наличие ванадия.

Существенно Fe-Ti-V по составу зерна минералов были обнаружены в центральной части темных ядер кварцевых зерен. Встречены они всего в нескольких случаях, не обнаруживая скоплений и приуроченности к каким-либо слоям, трещинкам и т. п. Состав этих зерен был изучен в аншлифах как на РЭММА-202, так и на микроанализаторе JXA-733. В качестве стандартов на Si, Ca использовался диопсид, Ti – рутил, Al – дистен, Cr – соединение Cr_2O_3 , V – соединение V_2O_5 , Fe – гематит, Mg – соединение MgO, Mn – родонит, Na – альбит, K – ортоклаз. Очень маленькие размеры зерен затрудняют количественное определение их состава. Сделанные в пределах поперечника зерен замеры (от 1 до 12) показали довольно стабильные значения содержаний для всех определявшихся элементов. Следует отметить, что данные энерго-дисперсионных спектров ванадийсодержащих минералов (рис. 4, 5) нашли полное подтверждение при исследовании их состава на микрозонде JXA-733 (табл. 1, 2).

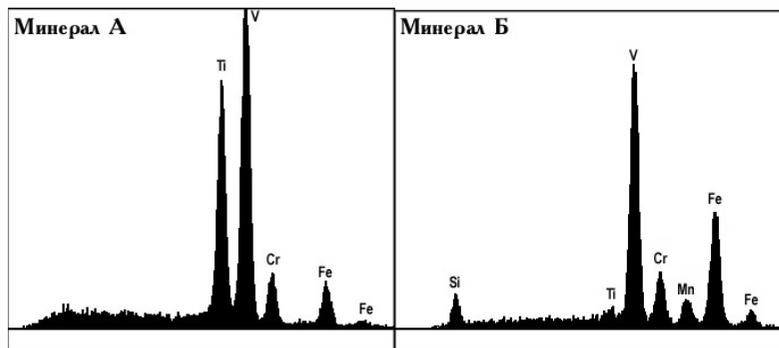


Рис. 4. Энерго-дисперсионные спектры железо-титан-ванадиевых минералов из графитистых кварцевых метасоматитов. Сняты В. А. Котляровым в ИМин УрО РАН на РЭММА-202.

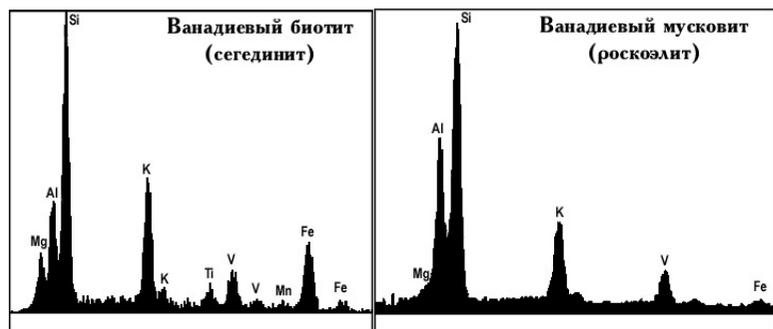


Рис. 5. Энерго-дисперсионные спектры ванадиевых слюд из графитистых кварцевых метасоматитов. Сняты В. А. Котляровым в ИМин УрО РАН на РЭММА-202.

По соотношениям количеств V_2O_3 , TiO_2 и FeO описываемые минералы ввиду отсутствия других диагностических данных условно отнесены нами к двум видам: А и Б. Общим для них являются очень высокие количества V_2O_3 (42–47 %), отсутствие CaO , MgO , F , Cl , SO_3 , NiO , P_2O_5 , весьма малые содержания, возможно, и полное отсутствие (равно как и SiO_2) щелочей и Al_2O_3 , заметные количества Cr_2O_3 (около 3–4 %) и FeO (от 10 до 32 %). Суммарное количество определяемых оксидов в обоих минералах не превышает 91–98 %, что, с учетом отсутствия в них F , Cl , S , P , не исключает возможности наличия гидроксильных групп. Если допустить присутствие большой доли атомов Fe^{3+} , то минералы А и Б могут оказаться неизвестными оксидами V , Ti , Fe , Cr .

Таблица 1

**Химический состав (мас. %) железо-титан-ванадиевых минералов
из включений в зернах кварца (проба ИК-38-4)**

Компонент	Минерал А		Минерал Б	
	1	2	3	4
SiO ₂	-	-	5.72	2.00
TiO ₂	36.44	36.87	1.60	0.41
Al ₂ O ₃	-	-	0.26	0.69
Cr ₂ O ₃	2.64	2.61	2.97	3.86
V ₂ O ₃	46.96	42.65	46.60	46.91
FeO	10.02	11.66	32.71	31.20
MnO	0.19	0.12	5.80	4.96
Na ₂ O	-	-	0.20	0.94
K ₂ O	-	-	0.45	-
Сумма	97.25	93.91	97.50	90.77
Число измерений в зерне	12	5	7	1

Примечание: 1 – 4 – номера зерен, где производились измерения. Содержания CaO, F, Cl, SO₃, NiO, P₂O₅ и прочерк – значения, меньше чувствительности прибора (0.03–0.07 мас. %). Анализы выполнил Е. И. Чурин в ИМин УрО РАН на микрозонде JXA-733

Таблица 2

Химический состав (мас. %) ванадиевых слюд (проба ИК-38-4)

Компонент	Ванадиевый мусковит (роскоэлит)	Ванадиевый биотит (сегединит)
SiO ₂	46.88	38.18
TiO ₂	0.83	2.20
Al ₂ O ₃	32.42	13.86
Cr ₂ O ₃	0.17	0.32
V ₂ O ₃	4.28	5.06
FeO	2.06	15.66
MnO	0.08	0.96
MgO	1.29	9.29
CaO	<0.04	0.47
Na ₂ O	0.16	0.10
K ₂ O	9.88	9.48
F	<0.70	0.79
BaO	<0.14	<0.14
Сумма	98.05	95.94
Число измерений	30	20

Примечание: анализы выполнил Е. И. Чурин в ИМин УрО РАН на микрозонде JXA-733.

Эти ванадиевые минералы резко отличаются по содержаниям TiO_2 и FeO . В минерале А очень велико количество TiO_2 (около 37 %) и заметно меньше – FeO (около 10–11%). В минерале Б резко падает количество TiO_2 (0.4–1.6 %) и сильно возрастает содержание FeO (31–32 %). В спектре его отдельных зерен появляются линии Zr. Минералы со столь высокими содержаниями V_2O_3 и переменными количествами TiO_2 известны как акцессории в высокометаморфизованных породах [1, 3, 4], в частности, в кварцитосланцах Прибайкалья [2, 7, 8, 9]. Из оксидов и гидроксидов – это бердисинскиит [V_2TiO_5], кзылкумит и шрейерит [$\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$], ольхонскит [$(\text{Cr}, \text{V})_2\text{Ti}_3\text{O}_9$], тиванит [$\text{VTiO}_3(\text{OH})$] и ноланит [$(\text{V}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti})_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$]. Практически во всех этих ванадиевых минералах (за исключением ноланита) Fe и Cr в заметных количествах отсутствуют [3, 4], что резко отличает их от состава описываемых нами минералов А и Б (табл. 1). А в низкотитанистом ноланите, с которым можно было бы сравнить наш минерал Б, чрезвычайно высоко содержание V и заметно меньше Fe, совсем нет Cr [1]. Из проведенного обзора составов известных природных ванадатов можно заключить, что обнаруженные нами минералы А и Б могут оказаться новыми минеральными видами. Сопоставимым составом с нашим минералом А обладает лишь неназванный оксид из Южного Прибайкалья [6, с. 119], для которого предложена формула $\text{V}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ (предполагается присутствие железа в форме Fe^{3+}): SiO_2 – 0.0 (мас. %), TiO_2 – 26.9, Al_2O_3 – 0.0, Cr_2O_3 – 6.63, V_2O_3 – 52.94, FeO – 14.88, MnO – 0.08.

Высокие содержания ванадия обнаружили и те немногочисленные чешуйки слюд, что встречаются в описываемых кварцитах. Светло-зеленые слабо плеохроирующие мелкие листочки мусковита располагаются между зернами кварца (рис. 6), имеют прямое погасание, зазубренные извилистые ограничения. Рассчитанная (на 6 катионов) по данным табл. 2 кристаллохимическая формула мусковита имеет вид: $(\text{K}_{0.81}\text{Na}_{0.02})_{0.83}(\text{Al}_{1.49}^{\text{VI}}\text{V}_{0.22}^{3+}\text{Mg}_{0.12}\text{Fe}_{0.11}^{2+}\text{Ti}_{0.04})_{1.98}[(\text{Si}_{3.02}\text{Al}_{0.98}^{\text{IV}})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. По высокому содержанию ванадия (0.22 ф. е.)

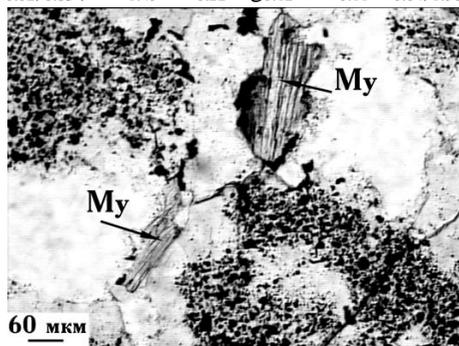


Рис. 6. Чешуйки ванадиевого мусковита (роскоэлита) между зернами кварца. Шлиф ИК-38-4. Снято в проходящем свете на микроскопе AxioLab.

мусковиты можно отнести к ванадиевой разновидности – роско-элиту [5], который на Урале до сих пор не отмечался [10].

В пределах темных «ядер» кварцевых зерен спорадически встречаются светло-коричневые мелкие (до 25 мкм) тонкие пластинки биотита изометричных очертаний (рис. 7). Их выделения ориентированы согласно с общей полосчатостью породы. Химический состав биотита (табл. 2) хорошо рассчитывается (на 7 катионов) на кристаллохимическую формулу: $(K_{0.96}Ca_{0.04}Na_{0.01})_{1.01}(Mg_{1.10}Fe^{2+}_{1.04}Al^{VI}_{0.39}V^{3+}_{0.32}Ti_{0.13}Mn_{0.06})_{2.97}[(Si_{3.02}Al^{IV}_{0.98})_4O_{10}](F_{0.20}OH)_2$. Привлекают внимание большие (в пределах 3.24–5.88 %) количества V_2O_3 в биотите. В известных сводках [5, 9] указывается, что примесь ванадия в биотитах обычно не превышает 0.05–0.2 %, и существенно ванадиевые их разновидности оставались неизвестными. По этой причине можно считать выявленные нами на Урале ванадиевые биотиты новой минеральной разновидностью, которую предлагается назвать **сегединитом** в честь известного исследователя недр казахстанской части Урала Ростислава Александровича Сегедина.

Таким образом, обнаруженные в экзоконтактовой зоне Ключевского массива плагиигранитов графитистые кварцито-подобные породы содержат, по крайней мере, 4 разновидности ванадиевых минералов, дотоле на Урале неизвестных. Два из них (т. н. «минерал А и минерал Б») могут оказаться новыми минеральными видами, а один (ванадиевый биотит) – новой минеральной разновидностью (сегединит). Вмещающие эти минералы существенно кварцевые среднезернистые породы несут явные признаки кварцевого метасоматоза. Контуры новообразованных зерен кварца срезают первичную полосчатость породы, подчеркнутую линейным распределением мельчайших пластинок неизвестного пока кремний-кальций-сера-хлор-железосодержащего минерала и чешуек сегединита (рис. 8). В промежутках между зернами кварца наблюдаются изогнутые чешуйки графита,



Рис. 7. Микроскопические изометричные в плане пластинки ванадиевого биотита (сегединита) в темных ядрах зерен кварца. Шлиф ИК-38-4. Снято в проходящем свете на микроскопе AxioLab.

Рис. 8. Лишенная включений кайма зерен кварца срезает полосчатость темных ядер этих зерен. Шлиф ИК-38-2. Снято в проходящем свете на микроскопе AxioLab.



разрозненные пластинки роскоэлиты, мелкие зерна пирита. Вероятно следует считать описываемые породы своеобразными роговиками по углисто-кремнистым осадкам, возникшим в экзоконтактовом ореоле гранитного интрузива. По данным рентгено-флюоресцентного анализа (аналитик Т. В. Батуева) средние содержания некоторых элементов-примесей (г/т) в них составляют (проба ИК-38; 15 измерений; в скобках – разброс содержаний): Ti – 476 (292–623), V – 83 (31–160), Cr – 51 (34–79), Mn – 73 (63–84).

Подобную метасоматическую природу имеют и ванадийсодержащие кварц-графитовые роговики на контакте с гранитами в Каратау (Узбекистан) [5, с. 355]. В Западном Прибайкалье многочисленные ванадиевые минералы обнаружены в прослоях графитовых кварцитов, кварцитосланцев и кальцифирах ольхонской метаморфической серии [2], а также в полосчатых безграфитовых кварц-диопсидовых и кальцифировых породах слюдянской серии Южного Прибайкалья [7, 8]. Примечательно, что в большинстве случаев ванадиевые минералы из этих районов, также как и на Урале, имеют микроскопические размеры. Выявленные нами кварцевые роговики в окрестностях дер. Ключевка могут содержать еще ряд новых минеральных видов, о чем уже говорят результаты микрозондовых определений состава других мелких включений в кварце.

Авторы очень благодарны проф. В. А. Попову за большую помощь в проведении исследований и подготовке статьи к публикации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 01-05-65446).

Литература

1. *Бонштедт-Куллетская Э. М.* Новые минералы. VII. Ноланит // ЗВМО, 1958. № 4. С. 477.

2. *Конева А. А., Суворова Л. Ф.* Редкие оксиды хрома и ванадия в метаморфических породах Приольхонья (Западное Прибайкалье) // ЗВМО, 1995. № 4. С. 52–61.
3. *Кудряшова В. И.* Новые минералы. XXXII. Шрейерит // ЗВМО, 1978. № 3. С. 329.
4. *Кудряшова В. И.* Новые минералы. XXXVII. Кызылкумит. Бердесинскиит. Тиванит // ЗВМО, 1983. № 6. С. 690.
5. Минералы. Справочник / Под ред. В. Ф. Чухрова. М.: Наука, 1992. Т. IV. Вып. 1. 599 с.
6. Минералогия Восточной Сибири на пороге XXI века (новые и редкие минералы). М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 240 с.
7. *Резницкий Л. З., Скляров Е. В., Уцаповская З. Ф.* Минералы хрома и ванадия в слюдяном кристаллическом комплексе (Южное Прибайкалье) // *Метаморфические образования докембрия Восточной Сибири.* Новосибирск: Наука, 1988. С. 64–74.
8. *Резницкий Л. З., Скляров Е. В., Уцаповская З. Ф. и др.* Ваннадидравит $\text{NaMg}_3\text{V}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{VO}_3]_3(\text{OH})_4$ – новый минерал из группы турмалина // ЗВМО, 2001. № 2. С. 59–72.
9. *Флейшер М.* Словарь минеральных видов. М.: Мир, 1990. 206 с.
10. *Юшкин Н. П., Иванов О. К., Попов В. А.* Введение в топоминералогии Урала. М.: Наука, 1986. 294 с.