

Т. Б. ФИЛИППОВСКАЯ, А. Н. ШЕВНИН, Л. С. ДУБАКИНА

**ВАНАДИЕВЫЕ ГРАНАТЫ И ГИДРОГРАНАТЫ
ИЗ НИЖНЕПАЛЕОЗОЙСКИХ УГЛИСТО-КРЕМНИСТЫХ СЛАНЦЕВ
ИШИМСКОЙ ЛУКИ (СЕВЕРНЫЙ КАЗАХСТАН)**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 12 I 1971)

Возможность образования ванадиевых гранатов акад. В. И. Вернадский предполагал еще в 1909 г. ⁽⁶⁾. Однако в природных условиях они были обнаружены лишь в 60-е годы в отдельных пунктах земного шара и в частности в Лагуна, Нью-Мексико, США ⁽¹³⁾ и на руднике Ямато, о. Амама, Япония ⁽¹²⁾. В СССР ванадиевые гранаты до сих пор обнаружены не были. Только в одном случае С. Т. Бадалов изучил алюминиевый гранат, содержащий 45,2% V_2O_5 и 1,01% Cr_2O_3 , пайденный на контакте кварцевых жпл с черными ванадиеносными кварц-графитовыми рогами ⁽³⁾.

Искусственные ванадиевые гранаты были синтезированы Б. В. Милль при температуре 550° и давлении 1300 ат. ⁽¹¹⁾. Авторами в районе Ишимской Луки ванадиевые гранаты и гидрогранаты встречены в углисто-кремнистых сланцах * Шинсайской свиты (Sm_{1-2}), имеющих своеобразный химический состав характеризующийся высоким содержанием кремнезема (55—65%) ** и органического вещества — антраксолита (25—30%), пониженными — Al (0,8%), Mg, Ca ($n \cdot 10^{-1}\%$), Mn ($n \cdot 10^{-2}\%$) Na и K ($n \cdot 10^{-3}\%$) и вышекларковым обогащением ряда малых элементов — V (1%), Cr (1%), Mo (0,03%), Pb (0,03%), Zn (0,1%), Ag (10—30 г/т), As (до 0,1%), Sb (до 0,01%), Se (до 0,1%), Y (0,01%), La (0,01%). Содержания Fe (3—10%) и P (0,1—1,0%) близки к кларковым.

Содержание металлических элементов в породе находится в прямой корреляционной зависимости от количества органического вещества.

Ванадиевые гранаты были обнаружены в кернах буровых скважин ниже зоны коры выветривания на глубинах 150—200 м в брекчированных породах, рассеченных дайками основного и кислого состава. Они видны только при десятикратном и больших увеличениях в виде бледно-зеленого цвета округлых зерен и кристаллов формы ромбического додекаэдра размером 0,01—0,1 мм, образующих местами гнездообразные скопления (рис. 1 — 3 см. вклейку к стр. 1161).

В проходящем свете обнаруживается радиально-лучистое, секториальное строение зерен гранатов и их концентрическая зональность, выражающаяся прежде всего в изменении окраски от темно-зеленой в центральных частях зерен до белесой, светло-зеленой в периферийной кайме, обычно очень тонкой с неровной, проникающей внутрь зерна зубчатой границей (см. рис. 3).

* Эти породы правильнее называть антраксолитовыми кварцитами. Мы пользуемся термином «углисто-кремнистые сланцы», поскольку он в настоящее время является общепотребительным.

** Округленные средние данные по 112 полуколичественным спектральным анализам, уточненные для SiO_2 , Fe, породообразующих элементов, V, Cr химическими анализами; органическое вещество — по данным элементарного анализа.

Детальным изучением устанавливается отличие этих двух разновидностей по ряду других физических особенностей (табл. 1).

По совокупности физических свойств, характерного парагенезиса и морфологических особенностей минерал, образующий белесые каемки вокруг кристаллов граната, можно достаточно уверенно считать гидрогранатом (¹, ²).

Таблица 1

Физические свойства ванадиевых гранатов и гидрогранатов Ишимской Луки

Физические свойства	Темно-зеленый гранат в центральных частях зерен	Светло-зеленый гидрогранат из периферийной каемки
Агрегатное состояние	Плотный, трещиноватый	Мелкоагрегатный, иногда волокнистый
Блеск	Стеклянный	Матовый
Твердость	5,4—4,6*	<4
Удельный вес	>3,45	~3,0
Оптические свойства	Анизотропный	Изотропный
Показатели преломления	1,802—1,792	1,675
α_0, A	12,02±0,01	12,03±0,02

* 458—282 кг/мм².

В отраженном свете ванадиевые гранаты серого цвета. Внутри зерен и между секторами наблюдаются микроскопические включения пирита, сфалерита, органического вещества (рис. 2 и 3). В дефектах зерен и на краях в измененных участках наблюдаются зеленовато-желтые рефлексy, хорошо заметные с поляризатором при увел. 300—400×. Рентгенофазовым анализом темно-зеленых зерен обнаруживается их принадлежность к кубической сингонии с дебаеграммой, типичной для группы гранатов.

Таблица 2

Сопоставление химического состава (вес. %) и физических свойств ванадиевых гранатов

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	34,90	35,46	39,16	35,76	—	36
TiO ₂	0,66	0,55	—	0,11	—	—
Al ₂ O ₃	2,58	7,66	16,39	1,96	—	—
Fe ₂ O ₃	0,15	0,36	3,13	1,13	—	—
Cr ₂ O ₃	3,39	2,31	1,01	—	—	—
V ₂ O ₃	19,60	15,12	4,52	24,90	21,0—14,0	30
CaO	32,73	32,40	31,96	19,28	Много	34
MgO	Сл.	Сл.	3,30	0,08	—	—
MnO	—	—	—	15,92	—	—
K ₂ O + Na ₂ O	—	—	—	0,29	—	—
H ₂ O ⁺	—	—	—	0,54	—	—
H ₂ O ⁻	—	—	—	0,10	—	—
Сумма	94,01	93,86	99,48	100,07	—	—
Цвет	Темно-зел.	Темно-зел.	Темно-зел.	Желтов.-зел.	—	—
Плотность	3,82	3,72	3,53	3,91	—	3,73
Показатель преломления	1,800	1,792	1,741	1,855	—	1,85
α_0, A	12,02±0,01	—	—	11,977	—	12,09

Примечание. 1, 2 — гранат, Ишимская Лука, Северный Казахстан (по данным авторов); 3 — гранат, обогащенный ванадием (³); 4 — гранат, Ямато, Япония (¹²); 5 — гранат, Лагуна, Нью-Мексико, США (¹³); 6 — ванадиевый гранат, синтезированный В. В. Милль (¹⁰).

Параметры кристаллической решетки и физические свойства анализируемых ванадиевых гранатов (табл. 2) наиболее близки к таковым для ванадиевого граната, синтезированного Б. В. Милль⁽¹⁰⁾, и для ванадиевого граната из Ямато⁽¹²⁾.

Определения химического состава ванадиевого граната проводились на рентгеновском микроанализаторе УХА-3А фирмы УЕОЛ (Япония) при напряжении 20 кв. Для исключения образования электростатического заряда на поверхность неэлектропроводящего образца наносилась пленка чистого углерода $\approx 200\text{--}300 \text{ \AA}$.

Характер распределения, корреляцию основных элементов определяли по записи характеристического спектра этих элементов на диаграммной ленте самопишущего потенциометра.

При расчете состава исследуемого минерала вводились поправки на атомный номер и на поглощение^(5, 11). Анализировались участки плотного темно-зеленого граната из центральной части зерен и реликты ванадиевого граната в более измененных зернах. В приведенных результатах анализов сумма весовых процентов окислов порядка 94 (табл. 2).

Таблица 3

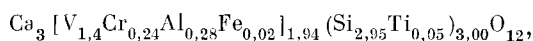
Сопоставление рентгенограмм граната и гидрогранатов

Ишимская Лука (Н. И. Чернова *)				Гипсизит (В. И. Михеев (*))		Гипсизит с Побужья (С. П. Соколова (*))	
зеленый ванадиевый гранат из центр. ядра		гранат мелкоагрегатный					
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
		4,99	3	4,90	2		
4,21	4	4,21	6				
(3,67)	3	(3,69)	3				
3,31	6	3,33	10				
2,975	8	2,99	9	3,007	8	3,01	6
(2,83)	1	(2,83)	1				
2,679	10	2,69	10	2,691	10	2,70	10
2,553	4	2,56	1	2,568	4	2,58	2
2,429	7	2,45	8	2,456	6	2,47	4
2,336	5	2,36	3	2,357	5	2,37	5
2,25	1	2,29	1			2,20	7
2,179	5	2,21	4—3	2,194	6	2,16	2
1,937	6	1,955	4	1,949	7	1,953	9
1,828	2	1,818	2	—	—	1,911	1
1,760	5	1,774	2	—	—		
1,728	4	1,737	2	1,732	6	1,736	6
1,656	7	1,668	6	1,665	5	1,666	9
1,621	4	1,636	3	—	—	1,636	
1,598	9	1,606	9	1,605	8	1,606	10
—	—	1,570	1	—	—		
—	—	1,539	1	—	—		
1,498	4	1,507	3	—	—	1,503	4
(1,445)	3	(1,450)	2				
		1,375	3				
1,340	5	1,347	4	1,346	6	1,344	7
1,308	6	1,314	5	1,310	6	1,311	8
1,280	5	1,285	4	1,277	4	1,281	5
1,229	2	1,231	2				
1,213	3	1,213	3	1,210	2	1,214	4
		1,182	2				
		1,155	1				
1,116	5—6	1,118	7	1,117	4	1,119	9
1,098	5	1,098	7	1,097	4	1,099	8
1076	1	1,082	1	—	—		
1063	5	1,062	7	1058	4	1,064	7
1,045	3	1,045	7				
				0,969	4		
$a = 12,02 \pm 0,01 \text{ \AA}$		$a = 12,03 \pm 0,02 \text{ \AA}$		$a = 12,00 \pm 0,002 \text{ \AA}$		$a = 12,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$	

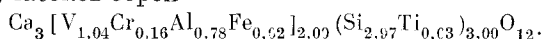
* Всесоюзный институт минерального сырья.

Недостающее до 100% количество относится прежде всего к примесям органического вещества, может быть воды, и ошибкам метода, зависящим, в частности, от состояния полированной поверхности минерала.

По данным микросондирования, формула неизменного ванадиевого граната из центральных участков зерен представляется как



из реликтовых участков зерен —



Химический анализ вещества гидрогранатовой каемки выполнить не удалось, так как после насыщения углеродом поверхность этих участков не просматривается в микроскопе.

Параметры кристаллической решетки и межплоскостные расстояния минерала из периферической каймы (табл. 3) почти идентичны таковым для гибшита с Побужья⁽⁹⁾ и эталонного гибшита Михеева⁽⁹⁾. Данные рентгенофазовых исследований, по ряду авторов^(7, 8, 4), являются решающими для диагностики гидрогранатов.

Находка в Северном Казахстане ванадиевых гранатов и гидрогранатов расширяет перспективы их нахождения в породах подобного типа, подвергшихся региональному метаморфизму в условиях весьма высоких давлений и температур. Решающим условием для их образования явился специфический вещественный состав вмещающих пород, характеризующихся повышенными содержаниями V и Cr и низкими — Al и Fe (последнее в процессе диагенеза было связано в устойчивую сульфидную форму).

Ванадиевые гранаты в породах нижнелазеозойской углеродисто-кремнистой формации, по-видимому, имеют широкое распространение и не были обнаружены лишь вследствие их чрезвычайно мелких выделений и быстрого разрушения в окислительной обстановке зоны гипергенеза, чему способствует неустойчивость в присутствии кислорода соединений трехвалентного ванадия.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья
Москва

Поступило
10 IX 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Белянкин, В. П. Петров, ДАН, 24, № 4 (1939). ² Д. С. Белянкин, В. П. Петров, ДАН, 32, № 1 (1941). ³ С. Т. Бадалов, Зап. Всесоюзн. мин. общ., 80, в. 3 (1951). ⁴ В. З. Блисковский, Тр. Минералогич. музея им. А. Е. Фермана, в. 16, «Наука», 1968. ⁵ И. Б. Боровский, Физические основы рентгено-спектральных исследований, М., 1956. ⁶ В. И. Вернадский, Дневник XII съезда русск. естествоисп. и врачей, отд. I, М., 1910, стр. 73. ⁷ Жабильский, Зап. Всесоюзн. мин. общ., № 1 (1966). ⁸ У. А. Дир, Р. А. Хауи и др., Породообразующие минералы, 1965. ⁹ З. Б. Наливкина, Зап. Всесоюзн. мин. общ., 89, в. 7 (1960). ¹⁰ Б. В. Милль, ДАН, 196, № 4 (1964). ¹¹ В. И. Рыдник, И. Б. Боровский, Зав. лаб., № 8 (1967). ¹² H. Momoi, Fac. Sci. Kyuska Univ., Ser. D, 15, № 4 (1964). ¹³ R. H. Moench, U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 1962.