

Л. Ф. БОРИСЕНКО, Ю. А. ПОЛКАНОВ

**ВАНАДИЙ В ИЛЬМЕНИТЕ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 3 VI 1974)

Систематическое исследование ильменита из пород и руд эндогенного и экзогенного происхождения показало, что V является в нем постоянной примесью: в ильмените эндогенных образований 200—1400, экзогенных 180—1100 г/т; преобладают концентрации 500—700 г/т. Все определения выполнены методом количественного спектрального анализа. Чувствительность определения 2 г/т; аналитики Л. Яланская и Л. Масленкова (табл. 1, 3, 4). Материал собран авторами.

В группе эндогенных образований (табл. 1) концентрации V больше в ильмените из пород основного состава. В ильмените из горнблендитов содержится до 1400 г/т V, из габбро и габбро-амфиболитов — до 1300 г/т. Меньшие концентрации установлены в ильмените из пироксенитов (до 580 г/т). Повышенные содержания (до 1600 г/т, в среднем 930) отмечались для ильменита из габбро-анортозитов Индии (1).

Более низкими содержаниями V характеризуется ильменит кислых (380—550 г/т) и щелочных (200—340 г/т) пород.

В основных и ультраосновных породах ильменит, как правило, находится в тесной ассоциации с титаномагнетитом. Характерно, что в этой паре минералов V всегда в 5—10 раз меньше в ильмените по сравнению с титаномагнетитом. В равной степени это касается магматических пород (пироксениты, габбро) и метаморфических (габбро-амфиболиты) (рис. 1). Ильменит и магнетит содержатся в руде в виде отдельных зерен. Кроме того, часть ильменита находится в титаномагнетите в виде мелких пластинчатых включений (структуры распада твердых растворов). Эти включения ильменита также содержат мень-

Таблица 1  
Содержание V в ильмените эндогенных образований

Вмещающая порода	Месторождение, массив (район)	n	Содерж. V, г/т
Пироксенит	Гусевогорское (Урал)	2	430(280—580)
	Висимское (Урал) (6)	1	450
Габбро	Волковское (Урал)	1	870
	Копанское (Урал) (7)	3	690(390—900)
	Медведевское (Урал)	1	800
	Вольнский (УССР)	1	700
	Корсунь-Новомиргородский (УССР)	2	900(850—950)
Габбро-амфиболит	Куспинское (Урал)	2	1250(1200—1300)
	Новоселковское (БССР)	3	710(620—800)
Горнблендит	Первоуральское (Урал)	2	1090(780—1400)
Траппы	Сибирская платформа	1	750
Кимберлит	То же	2	1025(950—1100)
	Фениты	Ильменские горы (Урал)	2
Сиепит	Октябрьский массив (УССР)	2	250(200—300)
Нефелин-полевошп. пегматит	Вишневые горы (Урал) (8)	1	340
Нефелиновый сиепит	То же	1	300
Гранит	Глуховцы (УССР)	1	550
	Турбово (УССР)	1	550
	Катериновский (УССР, Приазовье)	1	380

ше V по сравнению с основной массой вмещающего их магнетита: 1400 и 6700 г/т ванадия соответственно для Первоуральского месторождения (2).

При метаморфизме титаномагматитовых руд, в которых первоначально ильменит находился в виде мельчайших включений, образуется агрегат обособленных зерен ильменита и магнетита. Такие подвергшиеся метаморфизму руды характерны для Кусинского месторождения (3), а также для Новоселковского рудопроявления в Белоруссии (4), Цагинского месторождения на Кольском полуострове (5). В этих рудах содержание V в ильмените также меньше, чем в магнетите. Например, в ильмените Кусинского месторождения содержится до 1300 г/т, а в магнетите до 6200 г/т V. Таким образом, распределение V в паре ильменит — магнетит идентично для магматических и метаморфических руд.

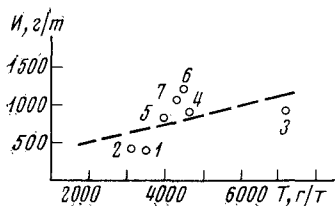


Рис. 1. Распределение V в ильмените и титаномагнетите эндогенных месторождений. 1 — Гусевогорское (пироксенит); 2 — Висимское (то же); 3 — Волковское (габбро); 4 — Копанское (то же); 5 — Медведевское (то же); 6 — Кусинское (габбро-амфиболит); 7 — Первоуральское (горнблендит)

Коэффициент распределения ванадия ( $K_D^V$ ), под которым подразумевается отношение его содержания в ильмените и магнетите, равен 0,1—0,5, что близко к данным (9). Как было показано (10), коэффициент распределения элементов-примесей ( $K_D$ ) в сосуществующих парах минералов в основном зависит от главных элементов. При формировании титаномагнетитовых руд эндогенных месторождений  $V^{3+}$  преимущественно следовал за  $Fe^{3+}$ , чему способствовали близость значений ионных радиусов, электроотрицательности и потенциалов ионизации этих катионов (табл. 2).

Важное влияние на распределение ванадия в минералах оказала чрезвычайная близость потенциалов ионизации  $V^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . Показатель анионного сродства  $I_{V^{3+}}/I_{Fe^{3+}}$  равен 0,97, т. е. около 1, что, согласно Л. Аренсу, объясняет геохимическое сходство этих катионов.

Магнетит, обладающий по сравнению с ильменитом большими возможностями для замещения типа  $V^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ , охотнее «захватывает» V, оставляя на долю ильменита меньшую часть этого элемента (количество  $Fe_2O_3$  в магнетите в 7—30 раз больше, чем в ильмените). Кроме того, на различную степень накопления V в ильмените и магнетите может влиять время выделения этих минералов в твердую фазу. Считается, что ильменит большей частью кристаллизуется немного позже магнетита (11). Это согласуется с температурами плавления: магнетит 1591—1597 и ильменит 1365°. Таким образом, разная изоморфная емкость минералов и последовательность их образования способствуют накоплению V преимущественно в магнетите, а не в ильмените.

Следует отметить, что Sc, так же как и V, относящийся к первой группе переходных элементов (или семейству железа, по В. М. Гольдшмидту), в паре ильменит — магнетит всегда концентрируется в первом минерале (12). Этому, вероятнее всего, способствует значительное количество  $Fe^{2+}$  (6-ная координация), содержащегося в ильмените (до 36,8%), а также

Таблица 2

Значения ионных радиусов и электроотрицательности

Катион	Ионный радиус по Н. В. Белову и Г. Б. Боквию (А)	Электроотрицательность		Потенциал ионизации по Дж. Грин (эВ)
		по С. С. Бацапову	по А. С. Поварешных (ккал/г-ат)	
$Mg^{2+}$	0,74	1,2	175	15,0
$Fe^{2+}$	0,80	1,7	185	16,2
$Fe^{3+}$	0,67	1,8	235	30,6
$V^{3+}$	0,67	1,9	230	29,6
$Sc^{3+}$	0,83	1,3	190	24,6

присутствие в нем магния Mg (часто до 1—2, а в пикроильмените до 12%). Соотношение содержаний Sc в паре ильменит — магнетит составляет 10 : 1 (и более), т. е. как раз обратно соотношению содержаний в них V. В рассмотренной паре минералов V и Sc ведут себя как антиподы.

В экзогенных образованиях (табл. 3) уровень содержащий V в ильмените в общем соответствует его концентрациям в том же минерале из эндогенных образований.

Относительно высокие и устойчивые содержания V (ср. 860 г/т) характерны для ильменита остаточных и аллювиальных россыпей, приуроченных к породам основного состава. Достаточно высокие концентрации V (ср. 570 г/т) установлены также в ильмените древних (преимущественно палеоген—неоген) прибрежно-морских россыпей. Однако пределы содержания V в них несколько шире (200—1000 г/т), чем в ильмените предыдущей группы экзогенных месторождений (500—1100 г/т). Вероятно, это вызвано различным составом материнских пород, за счет которых шло образование прибрежно-морских россыпей. Предполагается, что одним из наиболее важных первоисточников ильменита прибрежно-морских россыпей были метаморфические парасланцы (13). Широкие пределы содержаний V (180—1000 г/т) установлены также в ильмените современных прибрежно-морских россыпей (см. табл. 3).

Разнообразие источников сноса ильменита, накапливающегося в россыпных месторождениях, подтверждает уровень содержания в нем Ta. Проанализированные методом нейтральной активации образцы ильменита (аналитик С. М. Ляпунов) из прибрежно-морских россыпей содержат примерно на порядок больше Ta (56,8 г/т) по сравнению с ильменитом из магматических пород основного и ультраосновного состава (4,4 г/т). Разный уровень содержания Ta в ильмените указывает на то, что в фор-

Таблица 3  
Содержание V в ильмените экзогенных образований

Положение россыпи	n	Содерж. V, г/т
Остаточные россыпи коры выветривания основных пород		
Вольный (УССР)		
Россыпь 1	4	637(550—750)
» 2	3	750
» 3	5	650(450—950)
» 5	1	950
» 4	1	750
» 6	1	950
Аллювиально-делювиальные россыпи, приурочен. к породам основного состава		
Вольный (УССР)		
Россыпь 1	10	900(750—950)
» 2	1	500
» 3	2	900(850—950)
» 4	2	1025(950—1100)
Корсунь-Новомиргородский район (УССР)	1	950
Прибрежно-морские россыпи (древние)		
Приднепровье		
Бассейн р. Самогтань	4	550
Бассейн р. Волчьей	3	860(680—950)
Бассейн р. Рось, россыпь 1	6	579(530—800)
Бассейн р. Рось, россыпь 2	2	630(530—730)
Днепроовско-Донецкая впадина	4	562(550—600)
Копьско-Ялынская впадина (Приазовье)	4	402(380—450)
Центральная часть Русской платформы		
Россыпь 1	2	290(200—480)
» 2	1	300
Центральное Предкавказье	1	500
Кокчетавское поднятие (КазССР)	3	500(450—550)
Тургайский прогиб	1	500
Павлодарское Прииртышье	1	450
Приаралье	2	525(500—550)
Томский вал (Западная Сибирь)	2	775(550—1000)
Прибайкалье	1	550
Прибрежно-морские россыпи (современные)		
Прибалтика	2	190(180—200)
Приазовье	2	205(200—210)
Причерноморье, район г. Очаково	2	800(600—1000)
Район дельты р. Нил (Северная Африка)	1	550
Шри Ланка	1	730
Индия, Орисса	1	950

Содержание V и Fe в ильмените в зависимости от степени его изменения

№№ п.п.	Прибрежно-морская россыпь			Аллювиальная россыпь		
	$\delta$ , г/см <sup>3</sup>	V, г/т	Fe, %	$\delta$ , г/см <sup>3</sup>	V, г/т	Fe, %
1	4,3—4,2	550	22,8	4,9—4,7	575	34,9
2	4,2—4,1	530	20,6	4,7—4,5	1100	33,5
3	4,0—3,9	800	19,6	4,5—4,3	575	28,0

мировании россыпей большую роль играли породы, состав которых заметно отличается от базитов и гипербазитов. Как известно, для основных и ультраосновных пород Та не характерен (<sup>14</sup>). Концентрации V в ильмените изученных россыпей не дают такой отчетливой картины, как у Та. Однако можно утверждать, что ильменит с повышенными содержаниями V, в особенности более 800 г/т, генетически связан с кристаллическими породами основного состава.

Ильменит большинства экзогенных образований изменен: обеднен Fe, обогащен Ti, имеет пониженную плотность. Несмотря на эти изменения, в ильмените сохраняется общая тенденция распределения V, зависящая от основности материнских пород. Так, в лейкоксенизированном ильмените из коры выветривания габброидов Вольши содержится 950 г/т V, а в ильмените с близкой степенью изменения из первичных каолинов екатериновских гранитов Приазовья 360 г/т.

В образцах ильменита с различной степенью лейкоксенизации, отобранных из одной россыпи, строгих закономерностей распределения V не установлено. В одних образцах наблюдалось повышение его содержания в наиболее измененном ильмените, в других — в ильмените с промежуточной степенью изменения (табл. 4).

Проведенные исследования показали, что V относится к числу постоянных элементов-примесей, содержащихся в ильмените самого различного генезиса. V, особенно в сочетании с Та и Sc, также содержащимися в ильмените, обладает индикаторными свойствами, которые проявляются как в эндогенных, так и в экзогенных образованиях. В эндогенных образованиях уровень концентрации V в ильмените, так и Та и Sc, зависит от основности пород. При изучении экзогенных образований характер распределения этих элементов в ильмените может служить еще одним критерием для определения источников его сноса. Данные по V могут дополнить сведения об условиях формирования россыпных месторождений.

Институт минералогии, геохимии и  
кристаллохимии редких элементов  
Москва

Поступило  
31 V 1974

Институт минеральных ресурсов  
Симферополь

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. И. Тугаринов и др., Геохимия, № 12 (1973). <sup>2</sup> Л. Ф. Борисенко, Ванадий, 1973. <sup>3</sup> В. С. Мясников, Геол. рудн. месторожд., № 2 (1959). <sup>4</sup> Л. Ф. Борисенко и др., ДАН, т. 205, № 5 (1972). <sup>5</sup> Б. А. Юдин, С. И. Заж., Сов. геол., № 9 (1970). <sup>6</sup> Д. М. Фоминых, Геол. рудн. месторожд., т. 11, № 2 (1969). <sup>7</sup> О. В. Карпова, Т. А. Бурова, В сб.: Минералы базитов в связи с вопросами петрогенезиса, «Наука», 1970. <sup>8</sup> Е. М. Еськова, А. Г. Жабин, Г. Н. Музигдинов, Минералогия и геохимия редких элементов Вишневых гор, «Наука», 1964. <sup>9</sup> Н. С. Dasgupta, J. Geol., v. 78, № 2 (1970). <sup>10</sup> Д. М. Шоу, Геохимия микроэлементов кристаллических пород, 1969. <sup>11</sup> П. Рамдор, Рудные минералы и их сростания, ИЛ, 1962. <sup>12</sup> Л. Ф. Борисенко и др., Геохимия, № 5 (1974). <sup>13</sup> Л. В. Маллаев, Н. И. Коробова, Геология и геофизика, № 11 (1972). <sup>14</sup> Ф. Г. Смит, Физическая геохимия, 1968.