

А. А. КОНЕВА, Л. Ф. ПИСКУНОВА, д. члены З. Ф. УЩАПОВСКАЯ, А. А. КОНЕВ

ОЛЬХОНСКИТ (Cr, V)₂Ti₃O₉ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ПРИОЛЬХОНЬЯ (ЗАПАДНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)^{1, 2}

A. A. KONEVA, L. F. PISKUNOVA, Z. F. USHCHAPOVSKAYA, A. A. KONEV.
OLKHONSKITE (Cr, V)₂Ti₃O₉ — A NEW MINERAL FROM PRIOL'KHONIE

Новый минерал обнаружен в кварцитосланцах ольхонской серии докембрия в скальном выходе на западном берегу озера Байкал в 4.5 км южнее входа в пролив Ольхонские ворота. Эти места относятся к Ольхонскому району Иркутской области, название минерала дано по месту его находки. Метаморфическая толща представлена здесь в основном гнейсами, мраморами и кварцитами. Маломощные горизонты кварцитосланцев обогащены хромом и ванадием и характеризуются сложным минеральным составом. Ранее в этих породах были описаны шрейерит — редкий оксид ванадия и титана, а также манганохромит, вуорелайненит и хромистый кианит (Конева, 1986; Боронихин и др., 1990; Кориковский и др., 1990). Дальнейшее изучение этих пород привело к обнаружению нескольких оксидов хрома, ванадия и титана, в том числе и ольхонскита — хромистого аналога шрейерита.

Силлиманито-кордиеритовые кварцитосланцы, богатые графитом, слагают несколько маломощных пластов (0.5—1 м), переслаивающихся с хромсодержащими магнезиальными кальцифирами. Кварцитосланцы весьма тонкозернистые, часто тонкополосчатые из-за чередования тонких прослоев темного и светлого цвета. В основном они сложены кварцем, средним плагиоклазом, калиевым полевым шпатом, кордиеритом и графитом. В меньших количествах развиты флогопит, силлиманит и хромистый кианит (до 5% Cr₂O₃) синего цвета. Некоторые прослои обогащены пиритом, из-за окисления которого порода с поверхности нередко окрашена в ржаво-бурый цвет. Аксессуары — рутил и зеленый хром- и ванадийсодержащий турмалин.

Зерна рутила прозрачные, красного цвета, до черных и непрозрачных размерами 0.05—1 мм. Шрейерит и ольхонскит образуют пластинчатые включения в рутиле. Вместе со шрейеритом и ольхонским в сростках с рутилом отмечаются эсколаит, карелианит и другие оксиды хрома, ванадия и титана, состав которых представлен на рис. 1. Значительные вариации в содержании хрома и ванадия в минералах изоморфных рядов эсколаит—карелианит и шрейерит—ольхонскит одной пробы объясняются изначальным неравномерным распределением этих элементов в осадках от слоя к слою (вероятно, это были металлоносные или эвксинского типа) (Кориковский и др., 1990) и инертным поведением хрома и ванадия в процессе метаморфизма. Исследованная проба охватывает большое число тончайших слоев с различными соотношениями хрома и ванадия.

Физические свойства. Ольхонскит, как и хромистый шрейерит (Боронихин и др., 1990), встречается лишь в виде сростков с рутилом (рис. 2). В основном это тонкие пластинки, похожие на пластинки ильменита и структуры распада твердого раствора титаномагнетита. Ширина пластинок 1—20 мкм, длина

¹ Рассмотрено и рекомендовано Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества 25 февраля 1992 г. Утверждено комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 26 ноября 1993 г.

² Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 94-05-16434-а).

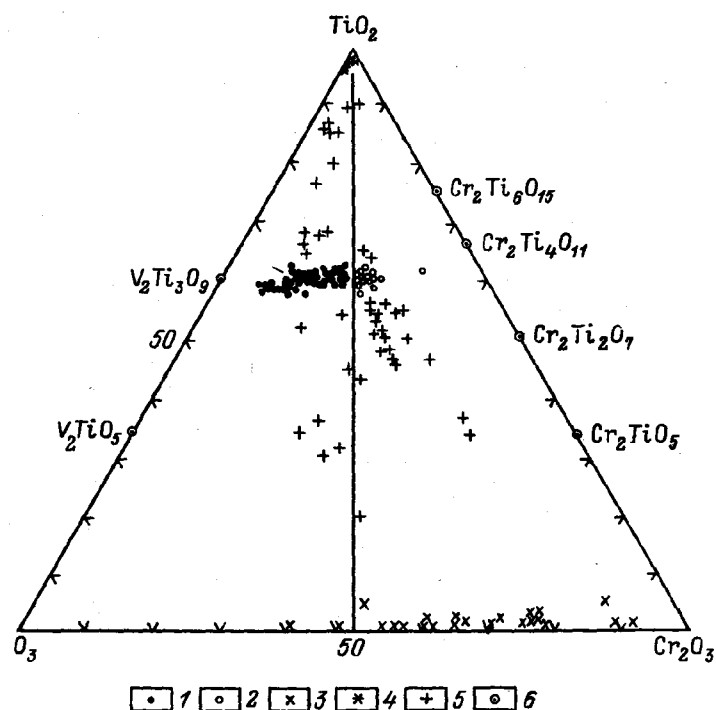


Рис. 1. Фигуративные точки составов оксидов хрома, ванадия и титана из кварцитосланцев Приольхонья на диаграмме $TiO_2-V_2O_5-Cr_2O_3$ (мол. %).

1 — хромистый шрейерит, 2 — ольхонскит, 3 — эсколант-карелианит, 4 — рутил, 5 — недиагностированные минералы, 6 — искусственные соединения (с хромом) и минералы (с ванадием): шрейерит $V_2Ti_3O_9$, бердескианит V_2TiO_5 .

Fig. 1. Cr, V and Ti oxides from quartzite-schists of Priolkhonie on the $TiO_2-V_2O_5-Cr_2O_3$ diagram (% mol).

50—150 мкм. Количество пластинок в сростке может быть от единичных вростков до 20—30 об.%. Изредка зерна ольхонскита имеют изометричную форму, размеры 40×60 мкм, и преобладают в сростке над рутилом.

Микроскопически под биноклем ольхонскит имеет черный цвет, излом неровный, блеск металлический. Минерал непрозрачный, цвет порошка черный. В отраженном свете ольхонскит чуть светлее рутила, наблюдается очень слабый плеохроизм в коричневатых тонах окраски, двуотражение заметное. В скрещенных николях отмечается слабая анизотропия, внутренние рефлексии не наблюдаются.

Коэффициенты отражения ольхонскита приведены в табл. 1. Отражение ольхонскита несколько ниже, чем у шрейерита. Твердость микровдавливания ольхонскита, содержащего 52 мол. % $Cr_2Ti_3O_9$ (1412 кг/мм^2), выше, чем шрейерита (1200 кг/мм^2) (Medenbach, Schmetzer, 1978). Ольхонскит весьма устойчив к органическим кислотам. Плотность ольхонскита измерить не удалось.

Химический состав. Химический состав ольхонскита изучен для 23 зерен на микроанализаторе JSXA-733 (ЭВМ РДР/11 по программе ZEBRA). Образцы сравнения — химически проанализированный рутил (Ti), искусственный $V_2O_5(V)$, химически проанализированные хромшпинелид и хромистый пироп (Al).

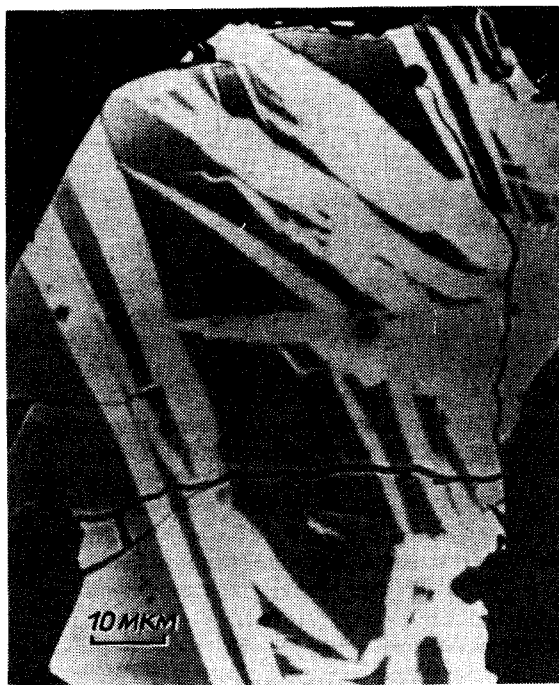


Рис. 2. Изображение сростка ольхонскита (светлое) и рутила в обратнорассеянных электронах.
Fig. 2. Electron back-scattered image of an intergrowth of olkhonskite (light) and rutile.

Результаты анализов 12 зерен приведены в табл. 2 и на рис.1. Изучен также химический состав хромистого шрейерита. Выявлен непрерывный изоморфный ряд от шрейерита до ольхонскита: 11—75 мол.% минала $\text{Cr}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. Следует отметить, что зерна минералов изученного изоморфного ряда не зональны и вариации их химического состава обусловлены различным составом зерен минералов в разных слоях одной пробы, а тем более из разных проб. На диаграмме (рис. 1) приведены также составы других изученных оксидов хрома, ванадия и титана, ассоциирующих с минералами ряда шрейерит-ольхонскит (рис. 1). Среди них определены минералы ряда эсколаит-карелианит, а также минералы промежуточного состава между рутилом и оксидом хрома и ванадия. Часть из них аналогична по составу искусственным соединениям, изученным С. Андерссоном и соавторами (Andersson e. a., 1959; Werner, 1974), определены также бердесинскиит и не имеющие искусственных аналогов минералы.

Рентгенометрические данные. Рентгенометрически исследованы зерна ольхонскита, выделенные из полированного шлифа после изучения химического состава минерала на микрозонде. Размер сростков рутила и нового минерала не превышал 50×50 мкм, причем ольхонскит составлял не более 25—30% объема зерна (рис. 2). Содержание минала $\text{Cr}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ в ольхонските составляло 52 мол.%. Зерна с более высоким содержанием хромистого минала были или слишком малы или содержание вростков ольхонскита в рутиле было низким и линии ольхонскита на рентгенограмме не проявлялись. Так, в рентгенограмме из зерна с 56 мол.% хромистого минала было отмечено только 3 самых сильных отражения ольхонскита, причем они имели те же значения, что и соответствующие линии, приведенные в табл. 3. Данные порошкограммы (табл. 3) позволили рассчитать параметры элементарной ячейки ольхонскита по

аналогии с рентгенограммами хромистого шрейерита и шрейерита (Bernhardt e. a., 1983; Боронихин и др., 1990).

Исходя из структурной аналогии ольхонскита и шрейерита эти минералы относятся к одной пространственной группе.

Среди соединений, изученных С. Андерссоном, нет точных аналогов ольхонскита (рис. 1). Наиболее близко к этому минералу соединение состава $(Cr_{0.85}Fe_{0.15})_2Ti_3O_9$ (Medenbach, Schmetzer, 1978). Его параметры элементарной ячейки ($a = 7.031 \text{ \AA}$, $b = 4.974 \text{ \AA}$, $c = 18.788 \text{ \AA}$, $\beta = 119.72^\circ$, $V = 570.78 \text{ \AA}^3$) очень близки к константам ольхонскита (табл. 3).

Таблица 1

Коэффициенты отражения ольхонскита
Reflection coefficients of olkhonskite

R, нм	Длина волны								
	440	460	470	480	500	520	540	546	560
R_{max}	22.5	21.1	20.1	20.1	20.3	20.1	20.0	19.9	20.3
R_{min}	19.6	18.2	18.1	18.2	18.2	18.4	18.5	18.5	18.5
A, %	13	14	10	9	10	9	8	7	9

Таблица 1 (продолжение)

R, нм	Длина волны								
	580	589	600	620	640	650	660	680	700
R_{max}	20.2	19.8	20.1	20.5	21.0	20.0	21.3	22.4	22.6
R_{min}	18.4	18.4	18.4	18.4	18.5	18.6	19.5	20.7	20.8
A, %	9	7	8	11	12	11	9	7	8

Примечание. Коэффициенты отражения измерены на приборе Neophot-21 с монохроматором МДР-3. Эталон — металлический кремний. Вычисление проведено на IBM PC по программе «ИРА». Изучен образец ольхонскита, содержащий 52 мол.% $Cr_2Ti_3O_9$.

Таблица 2

Химический состав ольхонскита (мас.%)
Chemical composition of olkhonskite (% wt)

Компонент	1	2	3	4	5	6
TiO ₂	59.93	61.02	60.15	61.14	60.70	60.69
Al ₂ O ₃	0.52	0.64	0.48	0.92	0.48	0.49
Cr ₂ O ₃	19.67	19.64	20.51	20.55	21.39	21.08
V ₂ O ₃	18.36	17.74	17.73	17.60	18.25	16.83
FeO	0.13	0.35	0.13	0.26	—	0.17
Сумма	98.61	99.42	99.00	100.47	100.82	99.26
Коэффициенты в формуле (O = 9)						
Ti	2.970	2.996	2.970	2.970	2.946	2.987
Al	0.040	0.049	0.037	0.070	0.037	0.038
Cr	1.025	1.014	1.065	1.049	1.091	1.091
V	0.970	0.930	0.933	0.911	0.944	0.883
Fe	0.007	0.019	0.007	0.014	—	0.009
Cr/(Cr+V) × 100	51.3	52.2	53.3	53.5	53.6	55.2

Таблица 2 (продолжение)

Компонент	7	8	9	10	11	12
TiO ₂	60.83	60.04	61.55	60.00	60.80	63.16
Al ₂ O ₃	0.82	0.60	0.64	0.67	0.67	0.65
Cr ₂ O ₃	21.20	21.63	21.47	22.10	23.81	28.18
V ₂ O ₃	16.17	16.66	15.59	15.04	14.86	9.15
FeO	0.29	0.19	0.28	0.35	0.24	0.12
Сумма	99.31	99.31	99.53	98.16	100.38	101.26
Коэффициенты в формуле (O = 9)						
Ti	2.988	2.956	3.015	2.986	2.962	3.039
Al	0.063	0.048	0.049	0.052	0.051	0.049
Cr	1.095	1.130	1.106	1.156	1.219	1.425
V	0.847	0.875	0.814	0.798	0.772	0.469
Fe	0.016	0.010	0.015	0.019	0.013	0.006
Cr/(Cr+V) × 100	56.4	56.5	57.5	59.2	61.2	75.2

Таблица 3

Результаты расчета дебаеграмм ольхонскита, Cr-шрейерита и шрейерита
X-ray powder analyses data for olkhonskite, Cr-schreyerite and schreyerite

Ольхонскит + рутил		Ольхонскит				Cr-шрейерит (Боронинкин и др., 1990)			Шрейерит (Bernhardt e. a., 1983)	Fe ₂ Ti ₃ O ₉ (Medenbach e. a., 1978)	
I	d (Å)	I	d _{изм} (Å)	d _{выч} (Å)	hkl	I	d (Å)	hkl	d (Å)	d (Å)	hkl
1	3.36	3	3.36	3.38	20 $\bar{4}$	7	4.10	004	4.09	4.10	004
9*	3.26					9	3.38	204	3.39	3.38	204
3	2.88	7	2.88	2.87	21 $\bar{3}$	10	2.87	213	2.883	2.887	213
4	2.75	10	2.75	2.74	015	10	2.734	015	2.743	2.738	015
7*	2.50					7	2.499	020	2.512	2.497	020
3	2.43	7	2.43	2.43	105	8	2.424	211	2.43	2.432	211
									2.310	2.313	208
6**	2.20	2	2.20	2.20	12 $\bar{4}$	7	2.209	124	2.207	2.197	124
2	2.14	5	2.14	2.14	024	7	2.117	017	2.115	2.113	313
1*	2.06					10	2.013	224	2.017	2.008	224
						7	1.705	019	1.710	1.711	019
									1.700	1.796	228
10*	1.690								1.669	1.672	206
2	1.660	5	1.660	1.664	031	6	1.659	031	1.641	1.640	417
4*	1.628								1.512		233
						5	1.486	035	1.491	1.484	035
3*	1.481										
3*	1.452										
3	1.426	7	1.426	1.426	036	9	1.429	305	1.434	1.429	231
4	1.386	10	1.386	1.386	2.1.1 $\bar{3}$	9	1.383	315			
Параметры элементарной ячейки											
a (Å) 7.03(1)						7.055(8)			7.06(1)		7.071
b (Å) 5.02(1)						5.044(1)			5.024(3)		4.997
c (Å) 18.83(1)						18.828(25)			18.84(3)		18.862
β, град 119.60						119.76(11)			119.68(7)		119.56
V (Å) ³ 577.8(2.0)						577.18			580.59		579.69

Примечание. Звездочкой (*) отмечены линии рутила, двумя (**) — наложенные линии рутила и ольхонскита; значения I ольхонскита пересчитаны к 10.

Рентгеновская плотность ольхонскита для $Z = 4$ составляет 4.48 г/см^3 , что согласуется с плотностью сходных искусственных соединений типа $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, равной $4.47\text{—}4.38 \text{ г/см}^3$ (Andersson e. a., 1959). Условия образования шрейерита и ольхонскита сходны: в гнейсах Кении шрейерит развит совместно с кианитом, силлиманитом, турмалином, рутилом, пирротином, графитом и кварцем. Оба минерала являются продуктами распада рутила, обогащенного ванадием и хромом.

Образец ольхонскита (olkhonskite) передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва.

Авторы выражают искреннюю признательность Д. Н. Мурашко, определившему коэффициент отражения ольхонскита и его твердость, а также Е. К. Васильеву и А. А. Кашаеву за содействие в исследовании нового минерала.

Список литературы

- Конева А. А. О фации дистеновых гнейсов и хромсодержащих кальцифирах в метаморфической толще Приольхонья // Тез. докл. XII конфер. молодых научных сотрудников по геологии и геофизике Вост. Сибири. Иркутск, 1986. С. 111—112.
- Боронихин В. А., Дмитриева М. Т., Конева А. А., Кориковский С. П. Хромистый шрейерит и Cr—V—Mn—Fe—Zn шпинель в силлиманит-кордиеритовых кварцитосланцах Приольхонья (Юго-Западное Прибайкалье) // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 2. С. 447—451.
- Кориковский С. П., Конева А. А., Боронихин В. А. Хром-кианит в силлиманит-кордиеритовых кварцитосланцах Юго-Западного Прибайкалья (район Приольхонья) // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 2. С. 426—430.
- Medenbach O., Schmetzer K. Schreyerite, $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, a new mineral // Amer. Miner. 1978. Vol. 63. P. 1182—1186.
- Bernhardt H.-J., Schmetzer K., Medenbach O. Berdesinskite, V_2TiO_5 , a new mineral from Kenya and additional data for schreyerite, $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ // Neues Jb. Miner. Mh. 1993. Vol. 3. P. 110—118.
- Andersson S., Sundholm A., Magneli A. Homologous Series of Mixed Titanium Chromium oxides $\text{Ti}_n\text{—}2\text{Cr}_2\text{O}_{2n-1}$ isomorphous with the series $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ and $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ // Acta Chemica Scand. 1959. Vol. 13. P. 989—997.
- Werner H. D. Phasenbeziehungen im System $\text{TiO}_2\text{—CrO}_{1.5}$ // Neues Jahr. Miner. 1974. Vol. 5. P. 218—234.

Поступила в редакцию
7 февраля 1994 г.