

## НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.5  
© 1995 г.

Д. члены Л. З. РЕЗНИЦКИЙ, Е. В. СКЛЯРОВ, З. Ф. УЩАПОВСКАЯ

### МАГНЕЗИОКУЛСОНИТ $MgV_2O_4$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛЬНЫЙ ВИД ИЗ ГРУППЫ ШПИНЕЛИ<sup>1</sup>

L. Z. REZNITSKII, E. V. SKLYAROV, Z. F. USHCHAPOVSKAYA. MAGNESIOCOULSONITE  
 $MgV_2O_4$  — A NEW MINERAL SPECIES IN THE SPINEL GROUP

Новый минерал обнаружен в специфичных параметаморфических породах слюдянского кристаллического комплекса (Южное Прибайкалье), известных как группа кварцево-диопсидовых пород (Слюдянский..., 1981). С кварцево-диопсидовыми породами связана спорадическая хромово-ванадиевая минерализация, включающая широкий спектр минералов Cr и V, в том числе ранее описанные новые минералы калининит, наталиит и флоренсовит (Резницкий и др., 1989) и представляемую здесь новую шпинель.

Название магнезиокулсонит (magnesiocoulsonite) дано по составу как магнезиальному аналогу кулсонита  $FeV_2O_4$  подобно известному ряду хромит—магнезиохромит.

Шпинель состава  $MgV_2O_4$  и различные шпинелевые твердые растворы с ее участием многократно синтезировались (Blasse, 1964; Tourné, Schaffner, 1966; Reuter e. a., 1966; Feretti, Rogers, 1967; Письменская и др., 1970; Gross, Tourné, 1975; Волков, 1979; Захаров и др., 1983). В природе были известны две ванадиевые шпинели — кулсонит  $FeV_2O_4$  и вуорелайненит  $MnV_2O_4$ .

Условия нахождения. Магнезиокулсонит в акцессорных количествах найден в одном из типов кварцево-диопсидовых пород, обогащенных хромом и в большей степени ванадием. Вмещающие минерал породы сильно тремолитизированы. Главные минералы ассоциации — Cr-V-содержащие тремолит (40—50 %) и диопсид, кальцит и кварц; второстепенные минералы — голдманит, Cr-V-содержащие хлорит (типа кеммерерита) и мусковит. Все они относятся к ретрометаморфическому парагенезису. Акцессорная рудная минерализация включает пирит, карелианит—хромовый карелианит, хромово-ванадиевые шпинели и преобладающий среди акцессориев неназванный рудный минерал с предварительной формулой  $Mg(Cr,V)_4O_6$ . Cr-V-шпинели образуют мелкие (от 0.05—0.08 мм до 0.2—0.3 мм) изометричные зерна, реже идиоморфные кристаллы октаэдрического габитуса. По составу среди шпинелей явно преобладает ванадиевый магнезиохромит с содержанием  $V_2O_3$  от 22—25 до 30—35 мас. %. Магнезиокулсонит образует непрерывный изоморфный ряд с магнезиохромитом. Из исследованных на микрозонде более 200 зерен шпинелей в 39 зернах обнаружены участки с преобладанием ванадия над хромом ( $V_2O_3$  более 38—40 мас. %) и только в 8 зернах при значительных вариациях содержания ванадия стабильно превышали хром, т. е. такие зерна могли быть целиком отнесены к магне-

<sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества 13 октября 1994 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 2 ноября 1994 г.

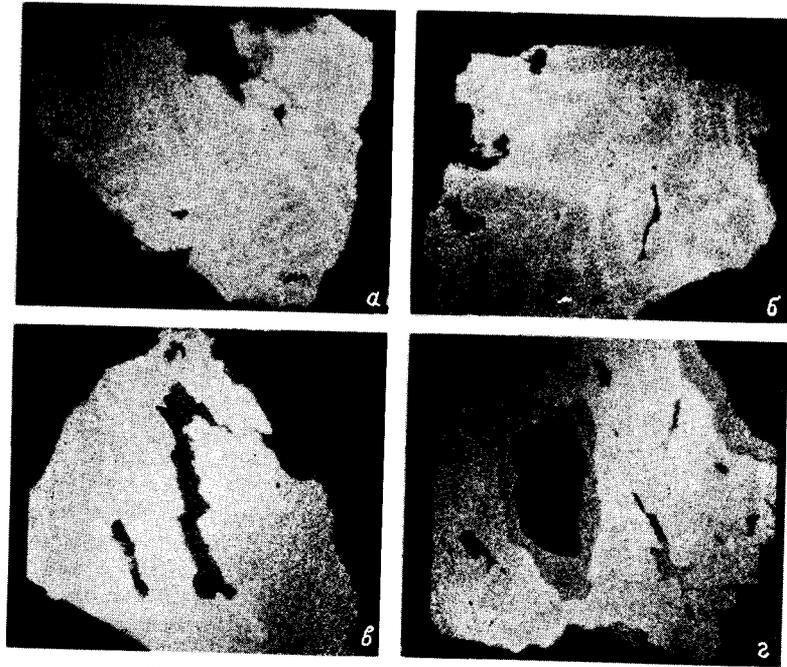


Рис. 1. Распределение ванадия в магниокулсоните.

а—г — фото в характеристических лучах ванадия: а, б — зерна без включений, в — с включениями хлорита (темнее), г — включение диопсида (черное) и голдманита (г); размеры зерен 0.2—0.25 мм.

Fig. 1. Distribution of V in magnesiocoulsonite.

зиокулсониту. При этом выявилась следующая закономерность: все зерна магниокулсонита и минерала переходного состава не имеют огранки, хотя общие очертания иногда напоминают октаэдры. Напротив, все специально исследованные прекрасно ограненные октаэдрические кристаллы оказались умеренно ванадистыми ( $V_2O_3$  25—30 мас. %) магниохромитами. Сканирование в характеристических лучах V и Cr показало, что неоднородное распределение этих компонентов имеет неправильный, пятнистый, но не зональный характер (рис. 1). В связи с неоднородностью химического состава нового минерала его свойства изучались по участкам (зернам) фиксированного состава.

Физические свойства.<sup>2</sup> Магниокулсонит макроскопически, под бинокулярным микроскопом и в порошке черный, черта черная, блеск металлический, хрупкий, излом неровный. Чистый магниохромит просвечивает в густых красно-коричневых тонах, у хромита более сильный блеск, черта коричневатая. В отраженном свете минерал светло-серый, изотропный, без внутренних рефлексов.

Отражение ( $\lambda$ , нм — R, %): 400 — 14.3, 420 — 14.2, 400 — 14.1, 460 — 14.0, 480 — 13.9, 500 — 13.8, 520 — 13.8, 540 — 13.7, 560 — 13.7, 580 — 13.7, 600 — 13.7, 620 — 13.7, 640 — 13.7, 660 — 13.8, 680 — 13.8, 700 — 13.7 (фотометрическая насадка ФМЭП-ЧУ, воздух, объектив 40 × эталон — кремний; 6—8-кратные измерения в пяти участках двух зерен с содержанием  $V_2O_3$  50.2—51.9 мас. % или 65—66 мол. %  $MgV_2O_4$ ). Отражение минерала значительно выше, чем у магниохромита. Тип спектральной кривой (она субгоризонталь-

<sup>2</sup> При изучении свойств нового минерала для сопоставления параллельно исследовались два слюдяных хромшпинелида, упоминаемые в статье: магниохромит с содержанием  $Cr_2O_3$  74—76 мас. % или 94—96 мол. %  $MgCr_2O_4$  и хромит —  $Cr_2O_3$  64 мас. % или 93 мол. %  $Fe^{2+}Cr_2O_4$ .

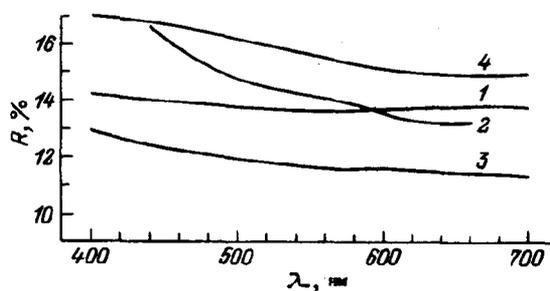


Рис. 2. Спектры отражения магниокулсонита и некоторых шпинелей.  
1 — магниокулсонит, 2 — кулсонит (Справочник..., 1988), 3 — магниохромит, 4 — хромит из Слюдянки.

Fig. 2. Reflectance values of magnesiocoulsonite and some spinels.

на, со слабым повышением в коротковолновой части) близок таковой для магниохромита (а также для герцинита, цинкохромита, некоторых хромитов) и отличается от этой характеристики для кулсонита (рис. 2).

Твердость микровдавливания  $H = 873-1080$  кгс/мм<sup>2</sup>,  $H_{cp} = 969$  кгс/мм<sup>2</sup> (ПМТ-3,  $P = 100$  г, 5 определений в тех же участках минерала, где измерено его отражение) или 6.5 по шкале Мооса. По твердости новый минерал уступает магниохромиту, но значительно превосходит кулсонит ( $VHN = 330-380$ , Справочник..., 1988).

Рентгеновская плотность магниокулсонита  $d = 4.31$  г/см<sup>3</sup>. На сепараторах типа СИМ минерал отделяется в электромагнитную фракцию при слабом токе, притягивается слабыми—средними гранями магнита Сочнева. Не растворим в соляной и азотной кислотах.

Рентгенометрическое изучение магниокулсонита (табл. 1) проведено методом порошка по зерну со средним содержанием  $V_2O_3$  48.7 мас. % или 62 мол. %  $MgV_2O_4$ . В работах по синтезу  $MgV_2O_4$  приводится только значение параметра элементарной ячейки ( $a = 8.416-8.418$  Å) этой фазы. В картотеке PDF такого соединения не оказалось. Поэтому рентгенограмма магниокулсонита проиндцирована по магниохромиту<sup>3</sup> (ASTM, № 10-351; PDF = 60). По

Таблица 1

Результаты расчета дебаеграммы магниокулсонита  
X-ray powder analysis data for magnesiocoulsonite

$l$	$d_{изм}$ (Å)	$d_{выч}$ (Å)	$hkl$	$l$	$d_{изм}$ (Å)	$d_{выч}$ (Å)	$hkl$
9	4.84	4.84	111	1	1.416	1.417	531
3	2.95	2.96	220	2	1.279	1.279	533
10	2.52	2.53	311	2	1.264	1.264	622
2	2.41	2.42	222	2	1.210	1.210	444
8	2.093	2.096	400	1	1.175	1.174	711
1	1.712	1.712	422	1	1.120	1.120	642
8	1.612	1.614	511	7	1.092	1.092	731
9	1.482	1.482	440	5	1.048	1.048	800

Параметр элементарной ячейки  $a = 8.385(3)$  Å

Примечание. Условия съемки: РКД 57.3 мм,  $d = 0.2$  мм,  $FeK_{\alpha}$ -излучение, резиновый шарик. Аналитик З. Ф. Ушаповская.

<sup>3</sup> Снятый параллельно с магниокулсонитом при тех же условиях слюдянский магниохромит оказался полностью идентичным эталонному.

Таблица 2

Химический состав магнезиокулсонита (мас. %)  
Chemical composition of magnesiocoulsonite (wt.%)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Среднее
TiO <sub>2</sub>	0.12	0.12	0.15	0.16	0.10	0.16	0.14	0.12	0.15	0.16	0.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	0.43	0.40	0.37	0.15	0.42	0.39	0.33	0.39	0.41	0.36
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.68	46.71	47.92	48.19	48.68	50.15	50.32	51.97	54.15	55.88	50.07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.72	31.65	29.66	29.68	30.17	27.74	27.67	27.01	24.14	21.49	28.09
FeO	0.07	0.00	0.10	0.22	0.07	0.16	0.22	0.47	0.11	0.61	0.20
MnO	0.19	0.20	0.19	0.17	0.17	0.19	0.16	0.17	0.15	0.19	0.18
MgO	20.94	20.91	20.88	20.99	20.88	20.98	20.96	20.69	20.75	21.03	20.90
Сумма	99.87	100.02	99.30	99.78	100.22	99.80	99.86	100.76	99.84	99.77	99.94
Формульные коэффициенты (на 32 атома кислорода)											
Ti	0.023	0.023	0.029	0.031	0.020	0.031	0.028	0.023	0.029	0.031	0.028
Al	0.102	0.128	0.120	0.117	0.044	0.125	0.116	0.097	0.116	0.122	0.108
V	9.502	9.512	9.826	9.838	9.907	10.231	10.263	10.527	11.044	11.386	10.207
Cr	6.373	6.356	5.998	5.976	6.055	5.581	5.565	5.395	4.855	4.318	5.647
Fe	0.015	—	0.022	0.047	0.015	0.034	0.047	0.097	0.023	0.130	0.043
Mn	0.041	0.043	0.041	0.037	0.037	0.041	0.035	0.036	0.032	0.041	0.038
Mg	7.931	7.916	7.960	7.967	7.900	7.956	7.947	7.791	7.866	7.966	7.922
Сумма	23.987	23.978	23.996	24.013	23.978	23.999	24.001	23.966	23.965	23.994	23.996

Примечание. Все железо определено в форме FeO.

аналогии с магнезиохромитом и с  $MgV_2O_4$  магнезиокулсониту приписана пространственная группа  $Fd3m$ ,  $Z = 8$ . Для определения параметра элементарной ячейки использовались рефлексы 533, 622, 444, 731 и 800. Полученное значение  $a = 8,385 \text{ \AA}$  превышает параметр элементарной ячейки магнезиохромита ( $8,333 \text{ \AA}$ ), но меньше приводимого для  $MgV_2O_4$ , что хорошо согласуется с реальным составом проанализированного зерна.

Химический состав нового минерала (табл. 2) изучен на микрозонде MS-46 Cameca, 15 кВ, 100 мА, диаметр зонда 10 мкм, аналитические линии для всех элементов —  $K_\alpha$ . Стандарты: хромит УВ-126 — на Ti, Al, Cr, Fe и Mg,  $V_2O_5$ синт — на V, Mn-гранат — на Mn. Дополнительные исследования внутреннего строения зерен по распределению V, Cr и Mg проводились на микрозонде Suprprobe-733 Jeol (Л. Ф. Пискуновой). Все анализы хорошо рассчитываются на генеральную формулу нормальных шпинелей  $R_2^{2+}[R_2^{3+}]_V O_4$  при полной скомпенсированности по валентностям. Это позволяет заключить, что V и Cr находятся в трехвалентном состоянии в октаэдрической позиции. Содержания примесных компонентов Ti, Al, Mn и Fe низкие, т. е. минерал принадлежит ряду  $MgV_2^{3+}O_4$ — $MgCr_2^{3+}O_4$  при незначительной доле других минералов. Эмпирическая формула, отвечающая среднему составу нового минерала:  $(Mg_{0,99}Fe_{0,05}Mn_{0,05})_{1,0}(V_{1,28}Cr_{0,71}Al_{0,01})_2O_4$ . Величина атомного отношения V/Cr в приведенных составах меняется от 1.5 до 2.6, а мольная доля ванадиевого минерала от 59 до 72, в среднем 64 %, что согласно правилу для бинарных изоморфных смесей позволяет отнести магнезиокулсонит к новому минеральному виду с идеальной формулой  $MgV_2O_4$  (теоретический состав MgO 21.2,  $V_2O_3$  78.8 мас. %).

Особенности генезиса. Кварцево-диопсидовые породы с Cr-V-минерализацией рассматриваются как метаморфические производные кремнисто-карбонатных отложений с локально повышенными концентрациями Cr и V (Резницкий и др., 1989). Породы метаморфизованы в условиях гранулитовой фации при  $T = 800$ — $830 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $P = 6$ — $8$  кбар (Слюдянский..., 1981). В большинстве ассоциаций Cr-V-минералов присутствуют магнезиохромиты, в том числе ванадийсодержащие, по комплексу критериев относящиеся к синпрогрессивному метаморфическому парагенезису. Как отмечено, содержащие магнезиокулсонит породы диафторированы. К ретрометаморфической ассоциации помимо тремолита, новообразованных кальцита, хлорита и мусковита относятся голдманит (судя по участию в реакционных каймах и крайне необычной для граната, индуцированной тремолитом морфологии зерен), а также упомянутый незазванный Mg-Cr-V-минерал. Его предварительная формула  $Mg(Cr,V)_4O_6$ , причем ванадий находится в четырехвалентном состоянии (установлено химическим анализом), а хром по расчетам должен быть трех- и шестивалентным. Этот минерал часто образует каймы или частичные псевдоморфозы по кристаллам V-магнезиохромита (рис. 3), т. е. вполне очевидно образовался за счет окисления шпинели в ретрометаморфическую стадию. Заметим, что при частичном замещении шпинели морфология ее кристаллов сохраняется, но полностью сформированные зерна незазванного минерала, как и магнезиокулсонита, не имеют огранки. Кроме того, встречены сложные частичные псевдоморфозы с чередованием внешних кайм-зон этого минерала и магнезиокулсонита (рис. 4). Такие факты определенно указывают на то, что одновременно с окислением шпинели происходила частичная ее перекристаллизация. В диафторических минералах — тремолите и особенно в хлорите — хром значительно или резко преобладает над ванадием, что должно было приводить к относительному обогащению хромом сокристаллизующихся рудных минералов и гранита. Так, на рис. 1, в заметна повышенная концентрация ванадия в зерне магнезиокулсонита в поле развития хлорита. Таким образом, магнезиокулсонит, скорее всего, образовался при ретрометаморфической перестройке пород, причем к образованию существенно ванадиевой шпинели привели как изначально сравнительно повышенная величина V/Cr отношения в протолите, так и перераспределение

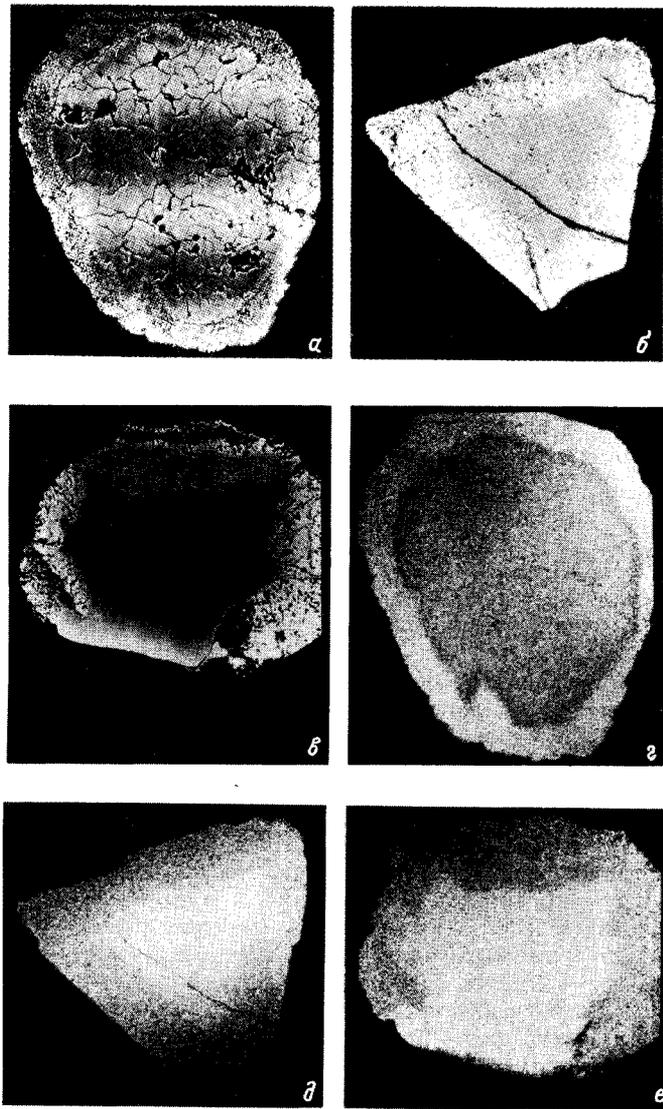


Рис. 3. Замещение кристаллов шпинели недиагностированным минералом.  
*a—в* — в обратнорассеянных электронах (шпинель более темная), *в* — в характеристических лучах ванадия; *д*,  
*е* — магния; размеры зерен 0.25—0.3мм.

Fig. 3. Emplacement of spinel crystals by x-mineral.

Cr и V между вновь кристаллизующимися минералами. Температурный интервал тремолитизации диоксидсодержащих карбонатных пород комплекса оценивается в 500—550 °C (Слюдянский..., 1981), что ориентировочно можно принять и для магнезиокулсонита (хотя для Cr-V-содержащих минералов температуры могли несколько отличаться от указанных). Добавим, что синтез  $MgV_2O_4$  осуществлялся разнообразными способами, при различных окислительно-восстановительных условиях и в широком диапазоне температур — от 400 до 1300—1800 °C (Tourné, Schaffner, 1966; Reuter e. a., 1966; Feretti, Rogers, 1967; Gross, Tourné, 1975; Письменская и др., 1970, и др.). Так что пред-

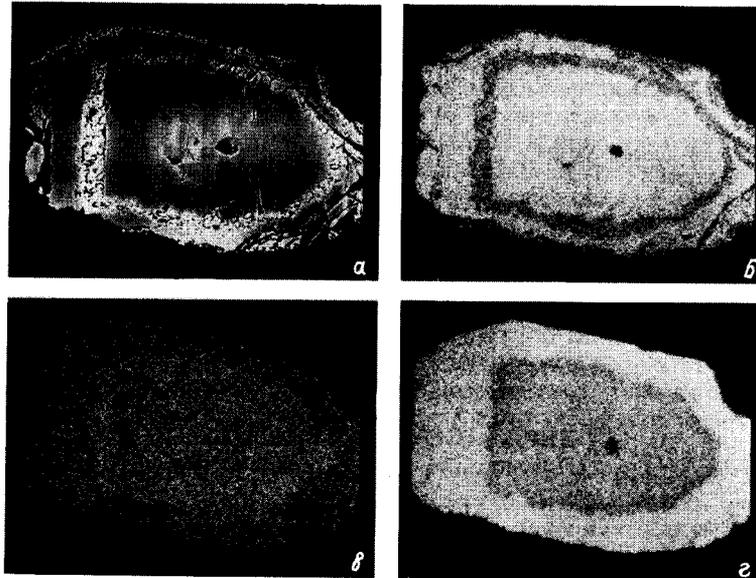


Рис. 4. Взаимоотношения ванадиевого magnesiochromита, magnesiocoulsonита и недиагностированного минерала.

*a* — в обратнорассеянных электронах, *б—г* — в характеристических лучах Mg, Cr и V соответственно. 1 — magnesiochromite, 2 и 4 — недиагностированный минерал, 3 — magnesiocoulsonite. Размер зерна 150 мкм.

Fig. 4. The relations of vanadian magnesiochromite, magnesiocoulsonite and x-mineral.

полагаемая схема генезиса magnesiocoulsonита не противоречит экспериментальным данным.

Образец породы, содержащей magnesiocoulsonит, и полированный препарат с идентифицированными зернами нового минерала переданы в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 9405—16434а и 9405—16036а).

#### Список литературы

- Волков В. Л. Диаграмма состояния и термодинамика окислительно-восстановительных процессов системы  $MgO-V_2O_5-VO_2$  // Ж. неорг. химии. 1979. Т. 24. № 4. С. 1054—1057.
- Захаров Р. Г., Антонов А. В., Пономарев В. И., Щеткин А. А. Твердые растворы шпинельного типа в системе  $Mg-V-Fe-O$  // Ж. неорг. химии. 1983. № 8. С. 2074—2078.
- Письменская Г. М., Балакирев В. Ф., Попов Г. П., Чуфаров Г. И. Восстановление твердого раствора  $MgFe_2O_4-MgV_2O_4$  // Изв. высш. уч. зав. Черная металлургия. 1970. № 3. С. 9—12.
- Резницкий Л. З., Скляр Е. В., Ущиповская З. Ф. Минералы хрома и ванадия в слюдяном кристаллическом комплексе (Южное Прибайкалье) // Метаморфические образования докембрия Восточной Сибири. Новосибирск: Наука, 1989. С. 64—74.
- Слюдянский кристаллический комплекс / Е. П. Васильев, Л. З. Резницкий, В. Н. Вишняков, Е. А. Некрасова. Новосибирск: Наука, 1981. 198 с.
- Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете / Т. Н. Чвилева, М. С. Безсмертная, Э. М. Спиридонов и др. М.: Недра, 1988. 504 с.
- Blasse G. Crystal chemistry and some magnetic properties of mixed-metal oxides with spinel structure // Philips Res. Repts. 1964. Suppl. 3. P. 1—139.
- Feretti A., Rogers D. B. Single-crystal growth and electrical transport properties of the spinel  $MgV_2O_4$  // J. Phys. Chem. Solids. 1967. Suppl. 1. N 1. P. 471—473.
- Gross B., Tourné G. Equilibres de phases dans les systèmes vanadium—métal—oxygène. Le système  $V_2O_3-VO_2-MgO$  à 1273 K // Bull. Soc. Chem. France. 1975. N 5—6. Part 1. P. 1085—1088.
- Reuter B., Laqua W., Riedel E., Jaskowsky J. Oxide systems of transition metals at various degrees

of oxidation and their electric behaviour. III. Systems  $Mg(Mg_xV_{2-x})O_4$  and  $Mg(Ni_xV_{2-x})O_4$  // Ber. Bunsenger. Physik. Chem. 1966. Vol. 70. N 2. S. 194—199.

Tourné G., Schaffner J. Oxydes spinelles de vanadium III. Préparation par réaction entre  $V_2O_5$  et sulfures  $MS$  ( $M = Mg, Mn, Fe, Co, Zn$ ) // C. R. Acad. Sci. Paris. 1966. T. 262. Sér. C. N 25. P. 1787—1789.

Институт земной коры СО РАН  
Иркутск

Поступила в редакцию  
6 декабря 1994 г.

УДК 549.001.11

© ЗВМО, № 4, 1995 г.  
Proc. RMS, N 4, 1995

Вице-председатель КНМ ММА Е. Х. НИКЕЛЬ

## СОДЕРЖАНИЕ ПОНЯТИЯ МИНЕРАЛ<sup>1</sup> (Публикация одобрена КНМ ММА)

E. H. NICKEL. DEFINITION OF A MINERAL

**Введение.** В соответствии с мнением и советами минералогов мирового сообщества о необходимости нового определения понятия минерал, которое бы отвечало современному развитию науки, Комиссия по новым минералам и названиям минералов (КНМ) Международной минералогической ассоциации (ММА) взяла на себя инициативу в разработке определения, заключенного в этой статье. Данная работа — это конечный итог активного обсуждения понятия минерал в КНМ ММА в течение нескольких лет. Она отражает то, в чем решили прийти по общему согласию все члены КНМ ММА.<sup>2</sup>

Хотя главной целью данного определения понятия минерал является разработка внутренних правил работы КНМ ММА, мы, однако, надеемся, что оно будет в основном учтено минералогами и другими специалистами в области наук о Земле, когда они сталкиваются с проблемой решения, является ли данное вещество минералом. Это определение не имеет обратного действия, т. е. вещества, выпадающие из этого определения, но которые были признаны как минералы в прошлом, не могут быть автоматически дискредитированы после опубликования этого документа. Если появятся иные мнения по отношению к любой части определения, будет рассмотрена возможность его дальнейшей доработки.

**Общие положения.** В общих чертах, минерал — это химический элемент или химическое соединение, обыкновенно кристаллическое, которое образовалось как результат геологических процессов. Эта формулировка достаточна, чтобы охватить громадное большинство веществ, которые обычно и принимаются за минералы, но есть вещества, которые не полностью соответствуют этому определению и потому необходимо рассмотреть, где же провести границу между минералом и неминералом и какие исключения из общего определения могли бы быть допустимы. Дальнейшая часть этого документа и посвящена рассмотрению возможных допущений.

<sup>1</sup> Перевод А. Г. Булаха и А. Н. Зайцева (кафедра минералогии Санкт-Петербургского университета). Английский текст публикуется в западных минералогических журналах.

<sup>2</sup> Публикуемый документ отражает результаты трудного обсуждения проблемы и принятого общего соглашения, в какой-то мере примиряющего разные мнения членов КНМ ММА по разным частям проблемы. Минералог не должен остерегаться направлять заявку на открытие минерала в сложном или двусмысленном случае, так как любой минерал рассматривается индивидуально и конкретно. Несомненно, время заставит вновь вернуться к разработке концепции по определению понятия минерал. Правила подачи заявок и работы КНМ ММА и КНМ ВМО опубликованы в Минералогическом журнале (1989, т. 11, № 1) и Записках ВМО (1983, вып. 5).

Председатель КНМ ВМО проф. А. Г. Булах.