

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

СЫКТЫВКАРСКИЙ  
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ  
СБОРНИК

№28



## МАНГАНОЦИНКОХРОМИТ И МАНГАНОЦИНКОАЛЮМОХРОМИТ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

*А.Б.Макеев, Л.И.Ефанова, В.Н.Филиппов*

Изучение аксессуарных хромшпинелидов, выделенных из терригенных отложений алькесвожской свиты верхнекембрийско-нижнеордовикского ( $E_3$ - $O_1al$ ) возраста (Малдынырдский хребет, Приполярный Урал) в левом борту верховьев р.Балбанью и ее притока руч. Алькесвож, на участке "Гряды Альбова", сразу же выявило их весьма необычный состав. Терригенные породы представлены разномасштабными песчаниками с прослоями гравелитов и конгломератов, в которых довольно постоянно, но в небольших количествах присутствует хромшпинелиды. Подстилаются терригенные отложения диаспор-пирофиллитовыми сланцами, которые трактуются как верхнекембрийская кора выветривания по нижележащим риолитам и габброидам венд-протерозойского возраста [1,5,6].

Из пробы диаспор-пирофиллитовых сланцев выделены мелкие (80-100 мкм) октаэдрические кристаллы красной шпинели, которые в дальнейшем диагностированы нами как цинковая шпинель - ганит. Зерна хромшпинелидов из терригенной толщи ( $E_3$ - $O_1al$ ) имеют размеры от 150 до 300 мкм, округлую слабоокатанную, корродированную форму без какой-либо огранки, часть зерен трещиновата, трещины выполнены хромовой слюдой-фукситом (рис.1). Характер срастаний хромшпинелида с фукситом (рис.2) и наличие индукционных поверхностей совместного роста свидетельствуют о близко одновременном их образовании в одном парагенезисе.

Состав аксессуарного хромшпинелида представляет большой научный интерес, поскольку может пролить свет на неординарную проблему генезиса расположенного рядом в нескольких сотнях метров, недавно открытого В.С.Озеровым [5] золото-палладиевого проявления Чудного. Проявление локализуется в сильно трещиноватых и рассланцованных риолитах с алланит-фукситовой минерализацией по плоскостям рассланцевания, с видимым мелким (100-300 мкм) и крупным (до 8 мм) золотом и минералами палладия

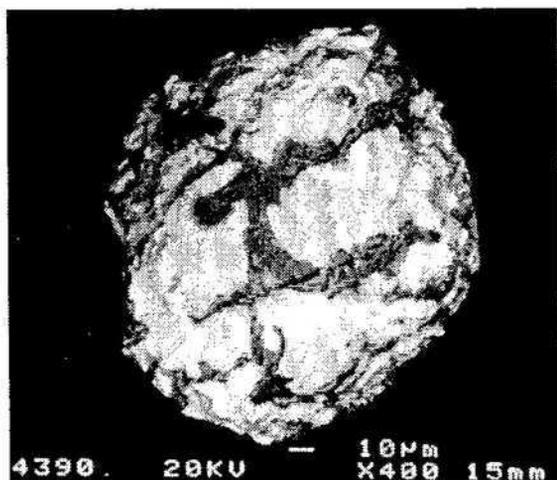


Рис.1. Трещиноватое слабо окатанное зерно хромшпинелида - манганоцинкохромита (размер 150x170 мкм) с вростками хромовой слюды - фуксита. Электронный микроскоп. Увел. 260.

- атенеитом и мертиитом [5,6]. Золото в проявлении весьма разнообразное по составу: от высокопробного до среднепробного, серебристое, медистое с заметной примесью ртути и даже палладия до 2 мас.% [6]. Проблема установления источников повышенных содержаний хрома в слюде и палладия в руде заставляло искать связь данной минерализации с предположительно близко расположенными интрузиями основного-ультраосновного состава или выдвигать альтернативную гипотезу [5] о терригенном происхождении палладистого золота и механическом его накоплении в русловом аллювии, в так называемых плиточных щетках. Поэтому состав обнаруженных здесь хромшпинелидов может помочь в определении формационной принадлежности гипотетических ультрабазитов - источников хрома и платиноидов.

Первые же результаты микронзондовых исследований, проведенные в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link Isis-300 ( $U = 15$  кв,  $I = 1$  на,  $t = 50$  с, аттестованные эталоны чистых металлов или оксидов, оператор В.Н.Филиппов), привели к открытию марганцовистоцинковой разновидности хромшпинелидов весьма необычного состава (табл.1,2).

Хромшпинелиды - минералы переменного состава с широкими пределами изоморфных замещений двухвалентных (Fe, Mg, Mn, Ni, Zn), трехвалентных (Cr, Al, Fe, V) и  $Ti^{4+}$  катионов. Как собственные минералы известны крайние члены рядов: феррохромит ( $FeCr_2O_4$ ), магнезиохромит ( $MgCr_2O_4$ ), манганохромит ( $MnCr_2O_4$ ), магнетит  $FeFe_2O_4$ , шпинель - пикотит ( $MgAl_2O_4$ ), герци-



Рис.2. Характер срастания манганоцинкохромита с фукситом. Индукционная поверхность совместного роста. Слюда - темная, манганоцинкохромит - светлый. Увел. 1100.

Таблица 1

Химический нормированный состав цинксодержащих хромшпинелидов (%), параметры ИК-спектров и элементарной ячейки  $a_0$

N	ZnO	FeO	MnO	MgO	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\nu_1, \text{cm}^{-1}$	$a_0, \text{Å}$
1	21,75	3,10	8,59	0,25	0	62,67	0,48	2,87	0,13	0,16	624	8,35
2	5,68	15,95	7,67	2,03	0	61,42	6,76	0	0,09	0,41	628	8,35
3	4,99	17,15	8,09	2,24	0	59,24	7,90	0,16	0	0,23	630	8,34
4	11,87	12,98	6,26	2,01	0	58,86	7,59	0,24	0	0,19	629	8,32
5	11,61	10,02	6,30	3,49	0,05	56,74	11,66	0	0,12	0,01	634	8,30
6	13,94	8,64	6,15	3,15	0	56,34	11,37	0	0	0,40	634	8,30
7	12,43	10,75	6,80	3,18	0	55,18	11,39	0,09	0,11	0,06	634	8,30
8	9,15	11,76	7,92	3,35	0	54,86	12,63	0	0	0,33	635	8,30
9	8,31	10,88	11,40	2,54	0,08	52,85	12,08	1,72	0,06	0,08	637	8,32
10	27,36	1,39	5,97	0,09	0	50,05	7,81	6,67	0,06	0,10	635	8,30
11	23,81	8,10	4,30	0	0,19	45,45	15,68	2,49	0	0	640	8,27
12	38,70	0,09	0,19	0	0	0,02	61,00	0	0	0	680	8,05

Примечание. N - номер анализа. Сумма компонентов в первичных анализах - 98,32-100,54 %.

нит ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ), цинхромит ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ), ганит ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ), ульвошпинель ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) и некоторые другие. Крайние члены рядов хромшпинелидов встречаются в природе редко, смеси разных минералов в одном индивиде в разных соотношениях присутствуют всегда. Представляется редкая возможность увеличить семейство хромшпинелидов еще на несколько разновидностей в ряду манганоцинхромит - манганоцинкоалюмохромит с обобщенной кристаллохимической формулой  $(\text{Zn,Mn,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$ . Ближе всего к цинхромиру - минералу, открытому десять лет назад [4] в слюдястых метасоматитах Онежского прогиба в Карелии, приближается микронзондовый анализ 1 в табл.1,2. Фигуративные составы цинковых хромшпинелидов на номенклатурном треугольнике Н.В.Павлова представлены на рис.3.

Таблица 2

Пересчет микронзондовых анализов цинксодержащих хромшпинелидов на кристаллохимические коэффициенты

N	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	V <sup>3+</sup>	R, %	Название
1	4,885	0,788	2,213	0,114	0	15,072	0,173	0,657	0,060	0,039	13,8	MnZnCrM
2	1,239	3,945	1,922	0,894	0	13,634	2,236	0	0,039	0,092	14,0	MnZnCrM
3	2,513	3,111	1,519	0,858	0	13,338	2,565	0,052	0	0,044	13,4	MnZnCrM
4	1,045	4,066	1,942	0,947	0	13,275	2,638	0,034	0	0,053	14,0	MnZnCrM
5	3,002	2,108	1,520	1,370	0	12,230	3,681	0	0	0,089	12,6	MnZnCrM
6	2,490	2,434	1,550	1,513	0,012	12,209	3,739	0	0,060	0,002	12,8	MnZnCrM
7	2,562	2,510	1,607	1,321	0	12,174	3,747	0,019	0,047	0,014	12,8	MnZnCrM
8	1,910	2,780	1,895	1,414	0	11,858	4,069	0	0	0,073	12,9	MnZnAlCrM
9	5,991	0,469	1,500	0,040	0	11,734	2,723	1,488	0,027	0,024	13,1	MnZnSfCrM
10	1,708	2,533	2,687	1,054	0,018	11,632	3,965	0,360	0,025	0,018	13,3	MnZnAlCrM
11	4,998	1,925	1,035	0	0,043	10,216	5,253	0,532	0	0	11,9	MnZnAlCrM
12	7,935	0,020	0,045	0	0	0,004	15,996	0	0	0	6,7	ZnSpl

Примечание. Номенклатурные названия цинксодержащих хромшпинелидов: MnZnCrM - манганоцинхромит, MnZnAlCrM - манганоцинкоалюмохромит, MnZnSfCrM - манганоцинкосубферрихромит, ZnSpl - цинковая шпинель (ганит). R - показатель отражения для  $\lambda = 589$  нм.

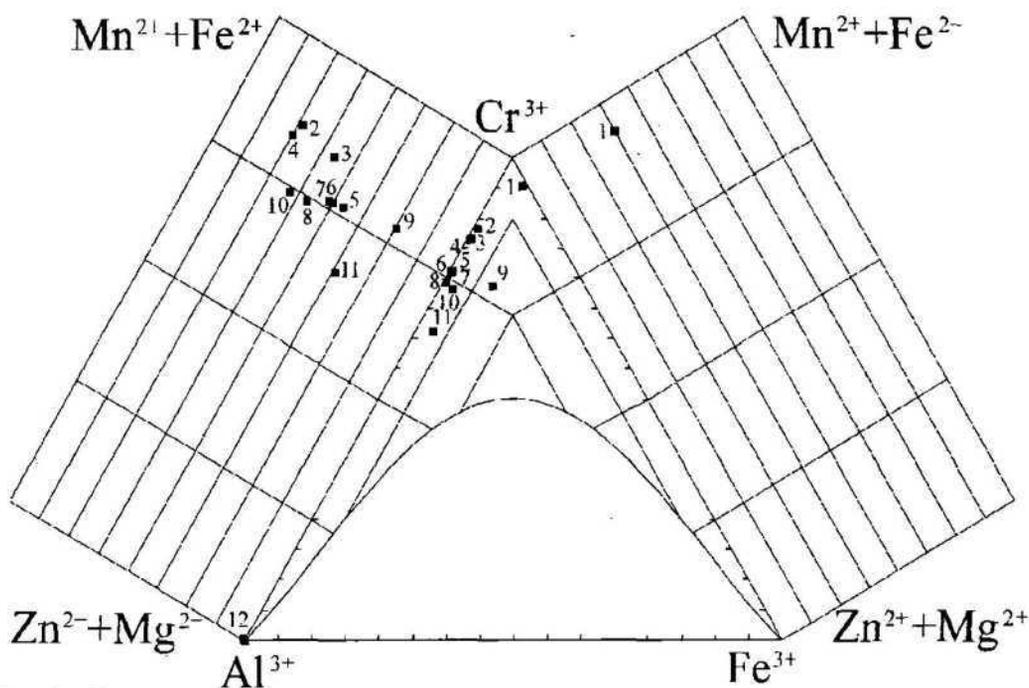


Рис.3. Фигуративные точки составов акцессорных цинковых хромшпинелидов с обобщенной формулой  $(\text{Zn, Mn, Fe, Mg})_8(\text{Cr, Al, Fe})_{16}\text{O}_{32}$  на треугольнике Н.В.Павлова. Номера фигуративных точек соответствуют номерам анализов в табл.1,2.

Нормирование, пересчеты микрозондовых анализов хромшпинелидов (с разделением суммарного железа на  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ) на кристаллохимические коэффициенты и компьютерное построение треугольника фигуративных точек проведено с использованием собственной оригинальной программы [3]. Прежде всего, обращает на себя внимание необычайно высокое изоморфное содержание цинка в изучаемых хромшпинелидах. Содержание  $\text{ZnO}$  изменяется от 4,99 до 27,36%, тогда как в обычных акцессорных и рудных хромшпинелидах ультрабазитов оно редко превышает 0,5% [2], и только в акцессорных хромшпинелидах месторождения Оутокумпу в Финляндии установлена максимальная концентрация  $\text{ZnO}$  достигает 5,8 вес.% [7]. То есть в изучаемых хромшпинелидах концентрирование  $\text{ZnO}$  по сравнению с обычными составами хромшпинелидов из ультрабазитов резко возрастает (от 10 до 100 раз). Также крайне высоко содержание  $\text{MnO}$  - от 4,3 до 11,4%, что в десять раз превышает концентрацию марганца в хромшпинелидах альпинотипных ультрабазитов [2]. И наоборот, наблюдаются крайне низкие содержания магниевого и железных компонентов:  $\text{MgO}$  от 0 до 3,49%,  $\text{FeO}$  от 1,30 до 17,15%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 0 до 6,67%. Остальные компоненты ведут себя обычно. Все это позволяет диагностировать описываемые хромшпинелиды как новые разновидности цинкохромита [4]. Кроме собственно манганоцинкохромита разброс фигуративных точек на треугольнике (рис.3) свидетельствует о наличии еще двух разновидностей этого минерала - манганоцинкоалюмохромита и манганоцинкосубферрихромита, образующих собственные поля на номенклатурном треугольнике.

Для описания разновидностей минерала было предпринято изучение их диагностических свойств. Рентгенограммы, полученные фотометодом по способу Гандольфи (условия съемки: установка УРС-55,  $\text{Cu Ka}$ , диаметр камеры 57,3 мм, экспозиция 8 часов), содержат следующий набор линий отражений: 4,89 (сл.) (111), 2,99 (сл.) (220), 2,52 (сильн.) (311), 2,44 (сл.) (222), 2,08 (сл.) (400), 1,73 (сл.) (422), 1,597 (сильн.) (511), 1,469 (сильн.) (440), 1,274 (сл.) (533), 1,081 (сл.) (731), 0,962 (сл.) (555), 0,872 (сл.) (931). Структура новых разновидностей минерала цинкохромита, судя по рентгенограммам, аналогична структуре всего семейства хромшпинелидов. Они кубические,  $Fd\bar{3}m$ ,  $a_0 = 8.27-8.35 \text{ \AA}$ ,  $Z=8$ . Параметры  $a_0$ , рассчитанные с точностью  $0,005-0,01 \text{ \AA}$  для каждого проанализированного зернышка, представлены в табл.1. Для сравнения рассчитан по рентгенограмме параметр  $a_0$  ганита из диаспор-пирофиллитовых сланцев, который оказался равным  $8,053 \pm 0,001 \text{ \AA}$  (справочные данные для шпинели - пикотита -  $a_0 = 8,08 \text{ \AA}$ ). Из этого следует, что катион  $\text{Zn}^{2+}$  сильнее уменьшает параметр элементарной ячейки, чем  $\text{Mg}^{2+}$ , в то же время известно, что  $\text{Mn}^{2+}$  сильнее увеличивает этот же параметр, чем  $\text{Fe}^{2+}$ . Таким образом, можно предположить, что совместное нахождение уникально высоких содержаний  $\text{ZnO}$  и  $\text{MnO}$  в природном манганоцинкохромите взаимно компенсирует влияние друг на друга и основные диагностические признаки этой разновидности будут очень похожи на свойства обычного хромшпинелида.

Действительно, изучение ИК-спектров зерен манганоцинкохромита разных составов (N1,2; табл.1) на приборе UR-20 в области  $400-700 \text{ см}^{-1}$  показало их близость к природным хромитам из альпинотипных ультрабазитов [2].

Твердость нескольких зерен манганоцинкохромита, определенная методом вдавливания алмазной пирамидки при нагрузке 100 г на приборе ПМТ-3 (ее разброс составил  $820-1080$ , среднее  $1000 \pm 53 \text{ кгс/мм}^2$ ), также не отличается от твердости природных хромитов.

Дисперсия отражения цинкосодержащих хромшпинелидов измерялась на микроскопе спектрофотометре МСФП-2 с насадкой ФМЛ-1 по точкам с 16 узкополосными интерференционными светофильтрами, в качестве эталона применялся образец хромита, аттестованный в своё время Л.Н.Вяльсовым в ИГЕМ РАН. Манганоцинкохромит имеет нормальный характер дисперсии отражения, при котором отражение плавно уменьшается с увеличением длины волны, что позволяет охарактеризовать отражение минерала по одной общепринятой длине волны в оранжевой области спектра с  $\lambda = 589 \text{ нм}$ . В качестве примера приведем дисперсию  $R$  (%) для образца N1 при разных  $\lambda$  (нм): 14,2 при 470; 13,9 при 546; 13,8 при 589; 13,6 при 650. Отражение не сильно меняется от образца к образцу, от 14,0 до 11,9% (табл.2), и сильнее всего зависит от изоморфизма в ряду  $\text{Cr} - \text{Al}$ . В отраженном свете манганоцинкохромит серый, изотропный.

Плотность минерала на нескольких мелких зернах массы менее 1 мг измерить не удалось. Вычисленная плотность для данных химических составов

и параметров элементарной ячейки составляет 4,5-4,6 г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, все физические свойства манганоцинкохромитов и манганоцинкоалюмохромитов очень близки к свойствам природных минералов хромита и алюмохромита [2], а значит, отличить их по физическим константам невозможно. Манганоцинкохромит изоструктурен хромиту. Единственным отличием остается химический состав. Подобный состав никогда ранее не отмечается ни в одном формационном или генетическом типе хромшпинелидов. Это и дает основание назвать описанные цинксодержащие разновидности хромшпинелида новыми минеральными разновидностями - манганцинкохромитом и манганоцинкоалюмохромитом.

Каким же образом и в какой обстановке могли образоваться манганоцинксодержащие хромшпинелиды? Нахождение этих аксессуарных минералов в алькесвожских (С<sub>3</sub>-О<sub>1</sub>а1) терригенных песчано-гравелитовых толщах не является первичным. Откуда мог быть принесен этот минерал? Облик минерала и его хрупкий вид (рис. 1) свидетельствуют об очень близком сносе. Минерал-спутник манганоцинкохромита - фуксит, находящийся с ним в тесном срастании, а также в тех же пробах в виде самостоятельных слабоокатанных зерен, в избытке встречен в нескольких сотнях метров северо-западнее, в золото-палладиевом проявлении Чудном. Составы фуксита из обоих мест идентичны. Логично будет предположить, что снос манганоцинкохромита мог происходить с северо-запада из соседних риолитов, эрозия которых или кор выветривания по риолитам привела к накоплению тяжелого минерала в соседних, более молодых терригенных отложениях. Марганцем обогащены как терригенные отложения, так и риолиты, в породах встречаются участки со скоплением лилово-розового марганцевого минерала пьемонтита. Манганоцинкохромит пока не найден в самом золото-палладиевом проявлении. Необычайно высокое содержание хромовой слюды - фуксита во многих местах в рассланцованных риолитах, высокое содержание ZnO в фуксите (0,24-2,09%), а также недавнее прослеживание Au-Pd минерализации с фукситом до глубины 50 м в первой же пробуренной в 1997 г. скважине, уже о многом говорят. Изложенные факты позволяют исключить гипотезу о терригенном происхождении минерализации проявления Чудного. Остается предполагать, что коренным источником манганоцинкохромита являются сами риолиты Малдынырдского хребта. Образовался манганоцинкохромит, скорее всего в постмагматическую пневматолитовую фазу вместе с хромовой слюдой и золото-палладиевой минерализацией, а источником хрома и платиноидов могли быть глубинные процессы смешения кислых и ультраосновных магм.

Авторы искренне признательны геологам А/О Полярноуралгеология Л.В.Онищенко, Н.В.Повонской, В.С.Озерову, которые отобрали пробы терригенных отложений, выделили хромшпинелид и по чьей просьбе проведены настоящие исследования, а также сотрудникам Института геологии Коми НЦ УрО РАН Л.А.Януловой, М.Ф.Бабушкиной и З.И.Сухановой, оказавшим помощь в различных исследованиях этого минерала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ефанова Л.И., Повонская Н.В. Базальная часть разреза уралит - строение и золотоносность. Хребет Малдынырд. Приполярный Урал // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов. Материалы Всерос. конф. - Сыктывкар: Геопринт, 1998. - С.22-24.

2. Макеев А.Б. Минералогия альпинотипных ультрабазитов Урала. - СПб: Наука, 1992. - 197 с.

3. Макеев А.Б., Макеев Б.А. Программа пересчетов анализов хромшпинелидов на минеральный и формульный составы // Сыктывкарский минералогический сборник № 25 - Сыктывкар, 1996. - С.114-120. (Труды Института геологии Коми НЦ УрО Российской АН; Вып.90).

4. Нестеров А.Р., Румянцева Е.В. Цинкохромит  $ZnCr_2O_4$  - новый минерал из Карелии // ЗВМО. -1987, -В.3. - С. 367-371.

5. Озеров В.С. Метаморфизованные россыпи золота Приполярного Урала // Руды и металлы. -1996. -№ 4.- С.28-37.

6. Тарбаев М.Б., Кузнецов С.К., Моралев Г.В. и др. Новый золотопалладиевый тип минерализации в Кожимском районе Приполярного Урала (Россия) // Геология рудных месторождений. -1996, -Т.38. -№1. -С.15-30.

7. Thayer T.R., Milton C., Dinnin J., Rose H. Zincian chromite from Outokumpu, Finland // Amer. Miner. 1964, V.49, N9-10, P.1178-1184.

УДК 549.731.11 (234.851)

Макеев А.Б., Ефанова Л.И., Филиппов В.Н. Манганоцинкохромит и манганоцинкоалюмохромит Приполярного Урала. // Сыктывкарский минералогический сборник №28.- Сыктывкар, 1999.- С.165-171 (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; вып.101). Рис.3, табл.2. Библиогр. назв. 7.

Детально описываются манганоцинкохромит и манганоцинкоалюмохромит -  $(\text{Zn,Fe,Mn})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  - аксессуарные минералы в алькесвожской свите терригенных верхнекембрийско-нижнеордовикских отложений Малдындырдского хребта Приполярного Урала, вблизи от золото-палладиевого проявления Чудного (Республика Коми). Эти минералы находятся в ассоциации и в тесном прорастании с зеленой хромовой слюдой - фукситом. Изоструктурны с хромитом  $a_0=8.27-8.35 \text{ \AA}$ ,  $Z=8$ . Округлые, иногда трещиноватые зерна, размером  $150 \times 300 \text{ мкм}$ . Микротвердость  $1000 \pm 53 \text{ кгс/мм}^2$ . В отраженном свете серый. Изотропный.  $R, \%$  при разных  $\lambda, \text{ нм}$ : 14,2 при 470; 13,9 при 546; 13,8 при 589; 13,6 при 650. Плотность 4,5-4,6 (вычисленная). Химический состав (%):  $\text{ZnO}$  5,0-27,4,  $\text{MnO}$  4,3-11,4,  $\text{FeO}$  1,4-15,9,  $\text{MgO}$  0-3,5,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  45,5-62,7,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,5-12,6,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0-6,7, сумма 98,8-100,5. Рентгенограмма (интенсивность линий): 4,89 (сл.) (111), 2,99 (сл.) (220), 2,52 (сильн.) (311), 2,44 (сл.) (222), 2,08 (сл.) (400), 1,73 (сл.) (422), 1,597 (сильн.) (511), 1,469 (сильн.) (440), 1,274 (сл.) (533), 1,081 (сл.) (731), 0,962 (сл.) (555), 0,872 (сл.) (931). Предполагается, что манганоцинкохромит образовался скорее всего в постмагматическую пневматолитовую фазу вместе с хромовой слюдой и золото-палладиевой минерализацией, а источником хрома и платиноидов могли быть глубинные процессы смешения кислых и ультраосновных магм.