

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УДК 549.5

© Д. чл. Л. З. РЕЗНИЦКИЙ,\* д. чл. Е. В. СКЛЯРОВ,\* Т. АРМБРУСТЕР,\*\*  
Л. Ф. СУВОРОВА,\*\*\* д. чл. З. Ф. УЩАПОВСКАЯ,\* С. В. КАНАКИН\*\*\*\*

**КЫЗЫЛКУМИТ: НАХОДКА В ЮЖНОМ ПРИБАЙКАЛЬЕ (РОССИЯ),  
УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ**

\* Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128;  
e-mail: garry@crust.irk.ru

\*\* Бернский университет, CH-3012, Берн, Швейцария, Фриештрассе, 3

\*\*\* Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А

\*\*\*\* Геологический институт СО РАН, 670042, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Кызылкумит обнаружен в Cr-V-содержащих метаморфических породах слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье). На основании рентгеноструктурных исследований и микронных анализов установлена новая формула минерала:  $Ti_4V_2^{3+}O_{10}(OH)_2$ . Необходима ревизия кызылкумита по голотипу или котику с места первичного обнаружения.

*Ключевые слова:* кызылкумит, вариации состава, частичное замещение, изоморфизм, образец-голотип.

L. Z. REZNITSKY, E. V. SKLYAROV, T. ARMBRUSTER, L. F. SUVOROVA,  
Z. F. USCHAPOVSKAYA, S. V. KANAKIN. KYZYLKUMITE: THE FIND  
IN THE SOUTH BAIKAL REGION (RUSSIA) AND REFINEMENT OF ITS  
CRYSTAL-CHEMICAL FORMULA

Kyzylkumite has been found in Cr-V-bearing metamorphic rocks of the Sludyanka complex (South Baikal region; it was identified by X-ray powder diffraction method. It is related to later, secondary minerals, developed after Ti-V-oxides (schreyerite, berdesinskiite) and V-bearing rutile and titanite. Kyzylkumite represents the new structural type with composition  $Ti_4V_2^{3+}O_{10}(OH)_2$  corresponding to octahedral coordination of  $Ti^{4+}$  and  $V^{3+}$ . Its unit cell dimensions:  $a = 8.4787(1)$ ,  $b = 4.5624(1)$ ,  $c = 10.0330(1)$  Å,  $\beta = 93.174(1)^\circ$ . The ideal formula of kyzylkumite  $Ti_4V_2^{3+}O_{10}(OH)_2$  corresponds to composition:  $TiO_2$  65.56,  $V_2O_3$  30.75,  $H_2O$  3.69 (wt %). The really observed range of main components is  $TiO_2$  62—70,  $V_2O_3$  23—33 wt %. Variations in contents and Ti/V ratio are connected with partial replacement of  $V^{3+}$  by  $V^{4+}$  and isomorphism  $Ti^{4+} \leftrightarrow V^{4+}$ ,  $V^{3+} + OH^- \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$  and  $V^{3+} \leftrightarrow Cr^{3+}$ . The discoverers of kyzylkumite (Smyslova et al., 1981) assumed its composition to be the same as for schreyerite  $V_2^{3+}Ti_3O_9$ , that is principally different with kyzylkumite from Sludyanka complex according to these newly reported data. Under these circumstances, re-examination of kyzylkumite holotype or cotype from its type locality is strongly needed.

*Key words:* kyzylkumite, crystal structure, variations in composition, replacement, isomorphism, Sludyanka, South Baikal region.

За последние несколько лет в Cr-V-содержащих метаморфических породах слюдянского кристаллического комплекса (Южное Прибайкалье) было обнаружено несколько титан-ванадиевых оксидов, природных аналогов так называемых фаз Андерссона-Манели. К ним был отнесен и оксид с наибо-

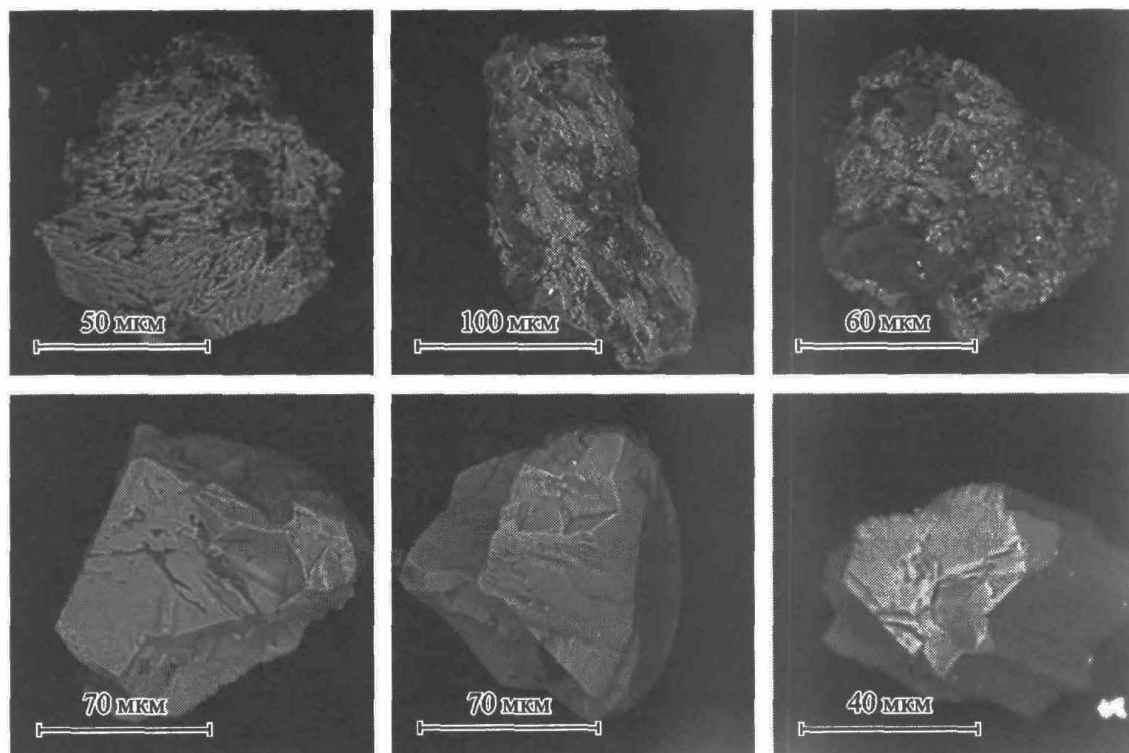


Рис. 1. Морфология зерен кызылкумита (фото на сканирующем электронном микроскопе).

*Верхний ряд* — обычные для кызылкумита шлакообразные зерна, *нижний ряд* — редкий тип, плотные зерна с элементами огранки. *Темные включения* — силикатные минералы.

Fig. 1. Morphology of kyzylkumite grains (SEM images): *upper row* — common slag-shaped ones, *lower row* — the rare type of massive grains with elements of faceting. *Dark inclusions* — silicate minerals.

лее высоким содержанием  $\text{TiO}_2$  — до 70 мас. %, формула которого (если считать, что весь ванадий находится в форме  $\text{V}_2\text{O}_3$ ) приблизительно рассчитывалась как  $\text{V}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ . Но его дебаграмма практически совпала с рентгенограммой кызылкумита  $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ , открытого в 1980 году на одном из урановых месторождений в Кызылкумах (Смылова и др., 1981). Проведенные затем монокристалльные исследования и дополнительная серия микронзондовых анализов показали принципиальные отличия состава и формулы нашего оксида от приведенных в первичном описании кызылкумита. Тем не менее на основании идентичности межплоскостных расстояний и параметров элементарной ячейки (см. ниже) слюдянский минерал был отнесен к кызылкумиту. Некоторые из возникающих в такой ситуации вопросов мы обсудим в заключение статьи.

Кызылкумит обнаружен в одном из типов Cr-V-содержащих кварц-диопсидовых пород, в котором ранее были установлены шрейерит и бердесинскит, а также Ba-Ti-V минералы — батисивит и анкангитоподобный минерал (Dobelin et al., 2006; Резницкий и др., 2007, 2009; Armbruster et al., 2008, 2009). Помимо указанных минералов и породообразующих кварца и Cr-V-содержащего диопсида в породе присутствуют (в аксессуарных количествах) шпинелиды ряда хромит—кулсонит, минералы ряда эсколаит—карелианит, турмалины ряда дравит—ванадиодравит, ди- и триоктаэдрические Cr-V-содержащие слюды, голдманит, ванадийсодержащие титанит и рутил, плагиоклаз, барит, циркон, уранинит.

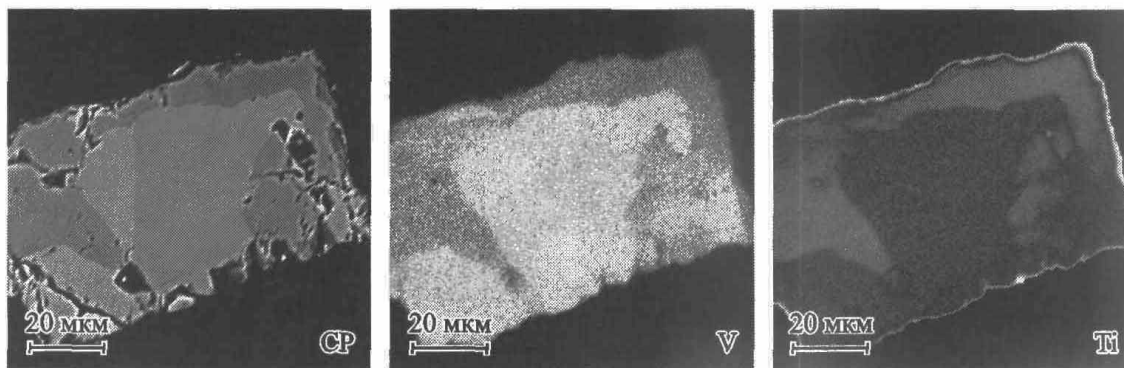


Рис. 2. Замещение шрейерита кызылкумитом.

В обратнорассеянных электронах (CP) и характеристических лучах ванадия шрейерит более светлый, в лучах титана — темнее кызылкумита.

Fig. 2. Replacement of schreyerite by kyzylkumite. Schreyerite is lighter than kyzylkumite in backscattered electron (BSE) images and in the vanadium X-ray distribution map (XRDM), but it is darker in the Ti XRDM.

В препаратах из тяжелой электромагнитной фракции с помощью электронных микроскопов с ЭДС приставками диагностировано несколько десятков зерен кызылкумита. Часть из них, наиболее однородных и свободных от включений других минералов, использована для рентгеноструктурных исследований, из остальных изготавливались полировки для микронзондового анализа.

Кызылкумит образует субизометричные зерна (размером до 0.1—0.2 мм), в большинстве очень неровные, пористые, шлакообразные, с включениями или в сростках с другими минералами (рис. 1). Значительно более редки плотные зерна с элементами огранки, возможно унаследованными при образовании полных псевдоморфоз по более ранним минералам. При изучении под микроскопом в отраженном свете и на микронзонде устанавливается, что кызылкумит — это поздний, вторичный оксид, развивающийся по другим V-Ti или V-содержащим оксидам (шрейериту, бердесинскииту, рутилу) и титаниту. Иногда замещение начинается с краев зерен и кызылкумит образует каймы (рис. 2). Чаще замещение идет по всему объему зерен, видимо, используя различные дефекты, в результате чего у зерен кызылкумита появляется характерное пятнистое строение с разным соотношением новообразованного и замещаемого минералов. Пример зерна кызылкумита с реликтами титанита приведен на рис. 3. При высокой степени замещения V-Ti оксидов у сохранившихся мелких реликтов границы фаз слабо различимы, и исходные минералы можно установить по значительно повышенной концентрации встречающихся в них второстепенных компонентов. Для шрейерита и бердесинскиита — это  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и (или)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а для рутила —  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и (или)  $\text{WO}_3$ , концентрации которых на порядок превышают содержания в новообразованном кызылкумите. На рис. 4 приведен пример кызылкумита с реликтами рутила, хорошо диагностируемыми по распределению вольфрама.

Монокристалльные структурные исследования кызылкумита проводились на дифрактометре Bruker APEX II ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение) с CCD-детектором. Расшифровка и уточнение структуры выполнены для ацентрической пространственной группы  $Pc$  [ $R1 = 2.39\%$ , 936 рефлексов с  $I > 2\sigma(I)$ , 105 параметров] с использованием пакета программ SHELX (Sheldrick, 2008). Расположение атомов в кристаллической структуре кызылкумита соответствует новому

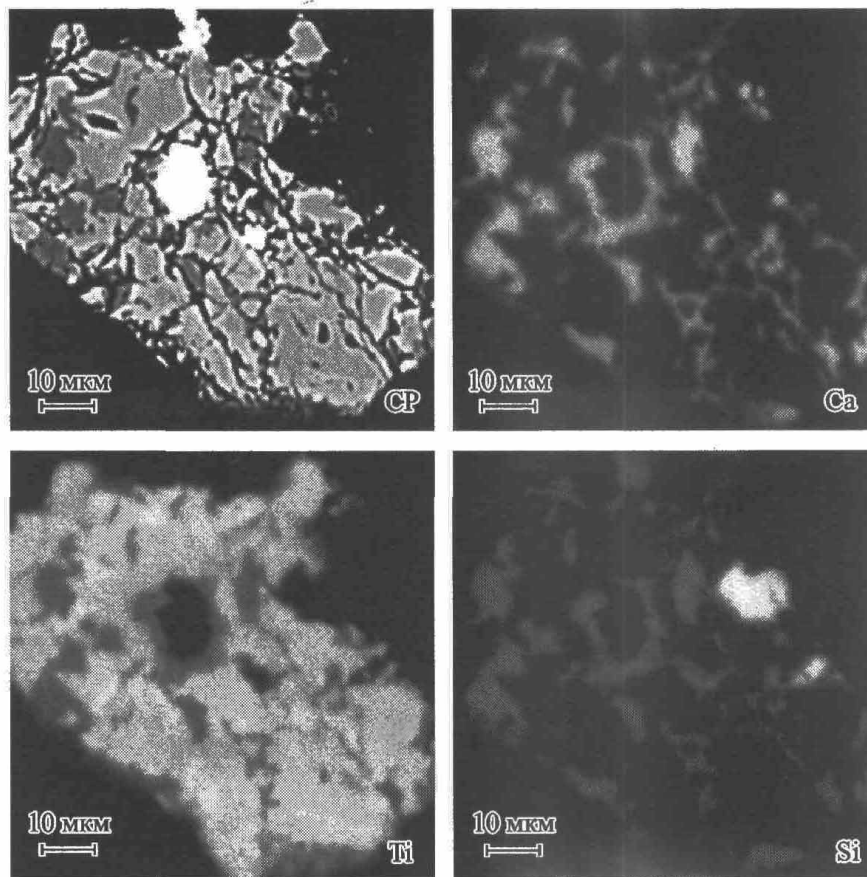


Рис. 3. Зерно кызылкумита с реликтами замещенного титанита (резко выделяется в характеристических лучах Ca и Si).

Яркое включение на снимке в обратнорассеянных электронах — барит, в лучах кремния — кварц.

Fig. 3. Kyzylkumite grain with relics of replaced titanite (sharply distinct in Ca and Si rays).

структурному типу: это  $Ti_4V_2^{3+}O_{10}(OH)_2$  с октаэдрически координированными  $Ti^{4+}$  и  $V^{3+}$ . Детальное обсуждение кристаллической структуры кызылкумита будет приведено в специальной статье, а здесь мы ограничимся краткой характеристикой ее особенностей.

В основе структуры кызылкумита лежит гексагональная плотная упаковка атомов кислорода со слоями, параллельными (010). Такой тип упаковки обуславливает обычное двойникование в кристаллах благодаря вращению на  $120^\circ$  вокруг оси  $b$ . Именно из-за полисинтетических двойников параметры решетки кызылкумита были первоначально кратно увеличены и определены как  $a = 33.80$ ,  $b = 4.578$ ,  $c = 19.99$  Å,  $\beta = 94.4^\circ$  (Смылова и др., 1981). Без учета двойникования близкие параметры ячейки были получены и в наших исследованиях, но после введения соответствующих поправок реальные параметры оказались следующими:  $a = 8.4787(1)$ ,  $b = 4.5624(1)$ ,  $c = 10.0330(1)$  Å,  $\beta = 93.174(1)^\circ$ . В соответствии с типом упаковки кислорода в структуре кызылкумита два катионных слоя расположены параллельно  $b$ , что связано с плоскостями скольжения ( $c$ ), расположенными перпендикулярно  $b$ . Октаэдры, связанные по ребрам, образуют ступенчатые цепочки, параллельные  $[10\bar{1}]$ , образованные фрагментами прямых цепочек из четырех октаэдров с боковым присоединением каждого последующего фрагмента (рис. 5). В месте соединения фрагментов прямых цепочек образуются кластеры из четырех



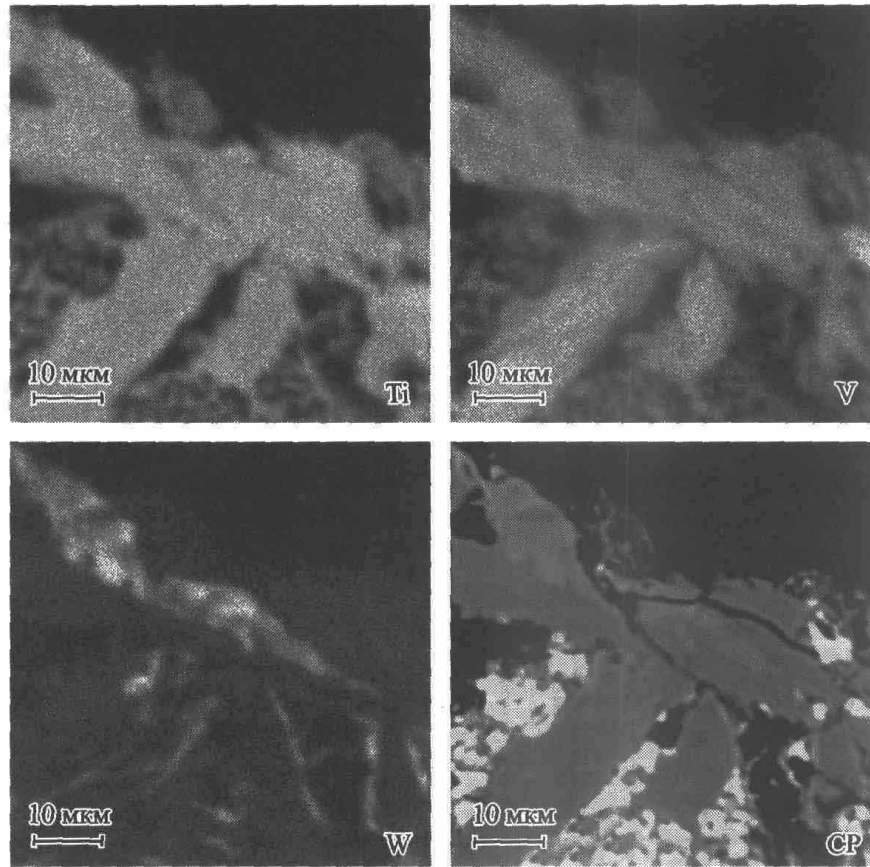


Рис. 4. Реликты ванадий- и вольфрамсодержащего рутила в кызылкумите.

Реликты не видны в характеристических лучах Ti из-за близости содержаний  $TiO_2$ , слабо выделяются в лучах ванадия и на снимке в обратнорассеянных электронах (CP), но хорошо видны в лучах вольфрама (содержание  $WO_3$  в рутиле до 6—7 мас. %). Яркие белые выделения на снимке в обратнорассеянных электронах — барит.

Fig. 4. Relics of V- and W-bearing rutilite in kyzylkumite.

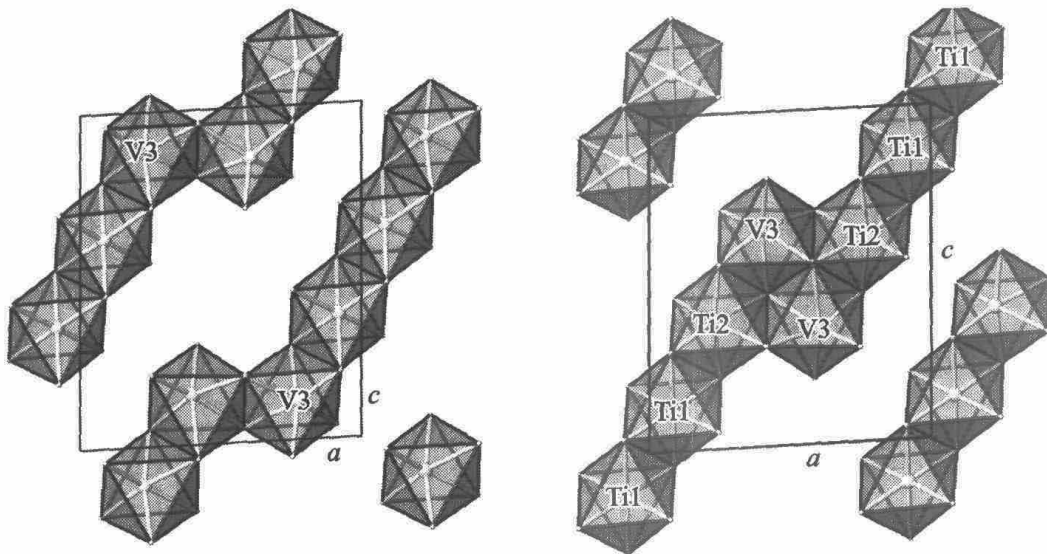


Рис. 5. Расположение октаэдров в кызылкумите в соседних слоях, параллельных (010).

Fig. 5. Arrangement of octahedra in kyzylkumite structure — in adjacent layers parallel to (010).

## Результаты расчета дебаеграммы кызылкумита

## X-ray powder analysis data for kyzylkumite

Кызылкумит, Слодянка			Кызылкумит, Кызылкумы (Смылова и др., 1981)			
<i>I</i>	<i>d</i> <sub>изм</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>выч</sub> (Å)	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>hkl</i>
3	4.06	4.02	110	25	4.15	012
10	3.67	3.69	111	80	3.70	511
10	2.92	2.93	211	100	2.92	713
6	2.74	<i>n/i</i>	—			
6	2.59	2.59	212	50	2.60	71 $\bar{5}$
				40	2.510	12.0.4
5	2.50	2.50	004	30	2.495	008
				5	2.390	12.0.4
				15	2.310	51 $\bar{7}$
10	2.20	2.20	120	48	2.192	018
5	2.10	2.10	114	24	2.115	12.1.4, 6.2.1
				50	1.692	12.2.4
10	1.687	1.686	024	65	1.682	028
10	1.655	1.655	10 $\bar{6}$	55	1.650	12.2.4, 19.1.0
3	1.578	1.578	502	25	1.577	20.1.0, 20.1.1
4	1.471	1.471	125	20	1.469	12.0.1.2, 23.0.0
4	1.406	1.406	513	20ш	1.415—1.395	24.0.0, 12.0.12, 12.1.12
				15	1.372	336
				15	1.360	0.1.14
2	1.109	1.109	136			

## Параметры элементарной ячейки

<i>a</i> (Å)	8.484(3)	33.80
<i>b</i> (Å)	4.562(1)	4.578
<i>c</i> (Å)	10.029(2)	19.99
$\beta$ (°)	93.22(4)	93.40
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	387.5(3)	3088

Примечание. Условия съемки — камера РКД 57.3 мм, FeK $\alpha$ -излучение. Зерно раздавлено и закатано в шарик из резинового клея. Из-за малого объема образца съемка велась без внутреннего стандарта. Закладка пленки асимметричная. *n/i* — не индицируется. Аналитик З. Ф. Ушаповская.

октаэдров, имеющих три совместных ребра в пределах слоя (010). Эти октаэдры (М3—М6) сильно искажены из-за смещения катионов из центральной позиции благодаря отталкиванию Me<sup>4+</sup>—Me<sup>4+,3+</sup> в соседних полиэдрах. В октаэдрах М3—М6 (среднее Me—O = 1.97—2.00 Å) разность ( $\Delta$ ) между минимальным и максимальным расстоянием Me<sup>4+</sup>—O составляет 0.2—0.3 Å. Октаэдры М1 и М2 (среднее Me<sup>4+</sup>—O = 1.97—1.98 Å), расположенные в центре прямых цепочек, гораздо менее деформированы и характеризуются значениями  $\Delta$  0.02 и 0.05 соответственно.

Результаты расчета дебаеграмм кызылкумита (раздельно снимались 3 зерна, результаты воспроизводились) приведены в табл. 1. Индицирование произведено по параметрам ячейки, полученным монокристалльным исследованием.

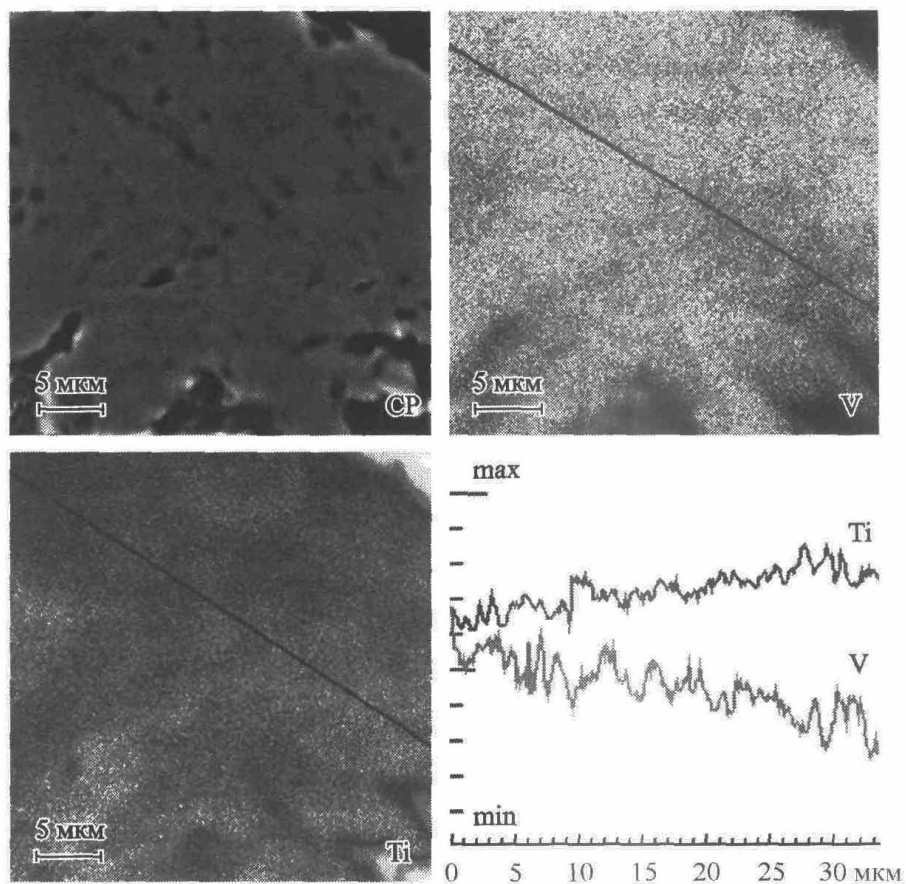


Рис. 6. Фрагмент неоднородного зерна кызылкумита.

Fig. 6. Fragment of a heterogeneous kyzylkumite grain.

Химические анализы минерала выполнены Л. Ф. Суворовой на микроанализаторе Superprobe JXA-820 «Jeol». Условия возбуждения и регистрации аналитического сигнала: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 20 нА, диаметр зонда 1 мкм. Образцы сравнения: оксиды металлов на Fe, Cr, Ti, V; хромшпинелид на Mg, Al; диопсид на Ca; гранат на Si; родонит на Mn; металлический Nb на Nb;  $\text{FeWO}_4$  на W. Необходимо подчеркнуть, что кызылкумит хрупкий, сильно выкрашивается и плохо принимает полировку. В полированных препаратах большинство зерен выглядит как крупноячеистое сито. Малые размеры площадок для анализа вследствие плохой полируемости затрудняли получение качественных анализов. Из 108 анализов в 52 зернах получено 53 анализа с суммами в диапазоне 99—101 %, причем большая часть из последних на зернах «плотного» типа. Для остальных анализов преобладают суммы от 96—97 до 98—99 мас. %, однако типичные соотношения катионов такие же, как и в «хороших» анализах. Основные компоненты  $\text{TiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$  с диапазоном соответственно 62—70 и 23—33 мас. %, с преобладанием значений в интервалах 64—67  $\text{TiO}_2$  и 25—29 %  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Постоянно присутствие  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (до 1—3 мас. %) и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (первые десятые процента). Многие зерна неоднородны по составу, но зонального строения не обнаруживается. Взаимосвязанные вариации в содержаниях Cr и V имеют незакономерный («пятнистый») характер (рис. 6). Типичные составы, характеризующие основной интервал по  $\text{TiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$ , приведены в табл. 2.

## Представительные микрозондовые анализы кызылкумита (мас. %)

## Representative microprobe analyses of kyzylkumite (wt %)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	0.04	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.07
TiO <sub>2</sub>	60.57	63.14	63.36	64.02	64.68	65.14	65.47	65.66	66.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.04	0.03	0.05	0.01	0.03	0.12	0.04	0.00
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.70	31.21	32.13	29.06	28.02	29.74	28.65	25.74	27.98
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.18	1.44	0.80	2.69	2.48	1.08	1.41	4.35	1.26
FeO	0.01	0.02	0.00	0.25	0.36	0.00	0.00	0.00	0.03
MnO	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00
MgO	0.00	0.00	0.08	0.00	0.02	0.03	0.00	0.08	0.03
CaO	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.10	0.15	0.03	0.33	0.02	0.18	0.14	0.11
WO <sub>3</sub>	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0.08	Не опр.
Сумма	95.63	95.96	96.58	96.16	95.92	96.06	95.85	96.13	96.37
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	28.44	29.18	29.82	27.41	27.47	29.42	28.65	25.74	27.98
VO <sub>2</sub> *	4.72	2.25	2.55	1.83	0.61	0.35	—	—	—
H <sub>2</sub> O*	3.68	3.68	3.71	3.69	3.67	3.69	3.64	3.65	3.54
Сумма	99.77	99.86	100.53	100.03	99.65	99.78	99.49	99.78	99.91

## Количество атомов в формуле (расчет на 6 катионов и 12 атомов кислорода)

Si	0.003	—	0.002	0.002	0.001	—	—	0.002	0.006
Ti	3.712	3.862	3.848	3.908	3.966	3.982	4.016	4.018	4.082
V <sup>4+</sup>	0.279	0.132	0.149	0.107	0.036	0.021	—	—	—
V <sup>3+</sup>	1.858	1.903	1.931	1.784	1.796	1.918	1.873	1.679	1.820
Al	0.004	0.004	0.003	0.005	0.001	0.003	0.012	0.004	—
Cr	0.140	0.093	0.051	0.173	0.160	0.069	0.091	0.280	0.081
Fe	0.001	0.001	—	0.017	0.025	—	—	—	0.002
Mn	—	—	0.001	0.002	—	—	0.001	0.001	—
Mg	—	—	0.010	—	0.002	0.004	—	0.010	0.004
Ca	—	0.001	—	0.001	0.001	0.002	—	0.001	0.001
Nb	0.003	0.004	0.005	0.001	0.012	0.001	0.007	0.005	0.004
W	—	—	—	—	—	—	—	0.002	—
Сумма	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
ОН	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	1.984	1.982	1.918

## Таблица 2 (продолжение)

Компонент	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO <sub>2</sub>	0.02	0.03	0.01	0.14	0.07	0.04	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	66.97	67.40	68.07	68.45	69.54	70.21	66.21	70.89	61.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.06	0.09	0.09	0.03	0.00	0.06	—	—
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.02	28.30	27.60	25.68	23.06	26.60	24.71	27.42	36.20
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.34	1.25	0.66	0.91	3.15	0.37	1.72	—	1.20
FeO	0.01	0.00	0.05	0.02	0.00	0.06	1.37	1.11	0.70
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	0.09	—
MgO	0.05	0.06	0.00	0.03	0.05	0.00	—	—	—



Таблица 2 (продолжение)

Компонент	10	11	12	13	14	15	16	17	18
CaO	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.02	—	—	—
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.55	0.26	0.16	0.41	0.27	0.02	—	—	—
WO <sub>3</sub>	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	—	—	—
Сумма	96.02	97.37	96.65	95.77	96.18	97.32	94.07	98.40	99.80
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	25.02	28.30	27.60	25.68	23.06	26.60	24.71	27.42	—
VO <sub>2</sub> *	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O*	3.46	3.59	3.43	3.27	3.19	3.26	3.71	3.83	—
Сумма	99.48	100.96	100.08	99.04	99.37	100.58	97.78	102.33	—

Количество атомов в формуле (расчет на 6 катионов и 12 атомов кислорода)

Si	0.002	0.002	0.001	0.011	0.006	0.003	—	—	—
Ti	4.111	4.073	4.146	4.212	4.264	4.250	4.146	4.192	3.014
V <sup>4+</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V <sup>3+</sup>	1.638	1.823	1.792	1.685	1.507	1.716	1.649	1.729	1.886
Al	0.005	0.006	0.009	0.009	0.003	0.000	0.006	—	—
Cr	0.216	0.079	0.042	0.059	0.203	0.024	0.113	—	0.062
Fe	0.001	—	0.003	0.001	—	0.004	0.086	0.073	0.034
Mn	—	—	—	—	—	—	—	0.006	—
Mg	0.006	0.007	—	0.004	0.006	—	—	—	—
Ca	0.001	0.001	0.001	0.004	0.001	0.002	—	—	—
Nb	0.020	0.009	0.006	0.015	0.010	0.001	—	—	—
W	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	4.996
ОН	1.888	1.928	1.854	1.787	1.736	1.750	1.854	1.808	—

Примечание. 1—15 — наши данные, Слюдянка; ан. 16 — анализ кызылкумита (Raade, Balič-Žunić, 2006), все Fe рассматривалось как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ан. 17 — кызылкумит из месторождения Виханти (Сергеева и др., 2011); ан. 18 — кызылкумит из Кызылкумов (Смылова и др., 1981); расчет на 9(O); \* — рассчитанные содержания.

В некоторых случаях заметна явная унаследованность особенностей состава кызылкумита от замещаемого минерала. Так, в кызылкумите, развитом по титаниту, иногда фиксируются аномально высокие содержания CaO, SiO<sub>2</sub> или Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, хотя в этом случае не исключено присутствие субмикроскопических, не фиксируемых при больших увеличениях включений кварца и кальцита (возможно, образующихся при замещении титанита). У бердесинскиита и шрейерита присутствуют разновидности с высокими содержаниями Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — до 20—21 мас. % и (или) FeO — до 8—9 мас. % (Dobelin et al., 2006; Резницкий и др., 2009). Соответственно в кызылкумите, развитом по указанным минералам, встречаются составы с явно отличающимися от типичных концентрациями Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и (или) FeO. От замещаемого рутила могут наследоваться Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и (или) WO<sub>3</sub>, содержания которых в рутите достигают 6—8 мас. %. Примеры подобных отклонений от «типовых» составов приведены в табл. 3.

Идеальной формуле кызылкумита Ti<sub>4</sub>V<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> соответствует состав: TiO<sub>2</sub> 65.56, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30.75, H<sub>2</sub>O 3.69 мас. %, при отношении Ti:V = 2 (в атомных количествах). Реальный диапазон составов, как видно в табл. 2 и 3, значительно шире, чем допускают аналитические погрешности. Гистограммы рас-

Выборочные анализы кызылкумита из Слюдянки с повышенным содержанием отдельных примесных компонентов — Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO (мас. %)   
 Selected analyses of kyzylkumite from Sludyanka with elevated contents of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO (wt %)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	0.03	0.43	0.00	0.20	0.00	0.02	0.54	0.00	0.15
TiO <sub>2</sub>	60.30	61.56	66.85	69.90	64.83	65.39	62.74	63.01	67.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.14	0.01	0.10	0.00	0.05	0.03	0.00	0.06
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.53	30.08	26.55	24.17	25.34	28.23	23.60	22.62	27.73
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.38	2.15	1.34	0.33	4.71	1.76	9.13	9.74	0.51
FeO	0.00	0.01	0.02	0.00	1.25	0.87	0.08	0.27	0.02
MnO	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02	0.01
MgO	0.09	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.05
CaO	0.00	0.06	0.00	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.87
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.89	1.10	0.74	0.92	0.31	0.22	0.42	0.16	0.36
WO <sub>3</sub>	Не опр.	Не опр.	0.50	1.21	Не опр.	Не опр.	0.00	Не опр.	0.00
Сумма	95.25	95.61	96.04	96.87	96.45	96.58	96.65	95.83	96.98
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	26.18	28.35	26.55	24.17	23.66	27.23	21.54	20.43	27.73
VO <sub>2</sub> *	3.71	1.92	—	—	1.86	1.10	2.28	2.42	—
H <sub>2</sub> O*	3.65	3.66	3.43	3.10	3.69	3.70	3.71	3.67	3.60
Сумма	99.26	99.46	99.47	99.97	100.32	100.38	100.58	99.73	100.58

Количество атомов в формуле (расчет на 6 катионов и 12 атомов кислорода)

Si	0.002	0.035	—	0.016	0.000	0.002	0.044	0.000	0.012
Ti	3.724	3.784	4.124	4.303	3.954	3.979	3.810	3.867	4.066
V <sup>4+</sup>	0.221	0.114	—	—	0.109	0.065	0.133	0.143	—
V <sup>3+</sup>	1.723	1.858	1.746	1.586	1.538	1.766	1.394	1.336	1.788
Al	0.001	0.013	0.001	0.010	—	0.005	0.003	—	0.006
Cr	0.284	0.139	0.087	0.021	0.302	0.113	0.583	0.628	0.032
Fe	—	0.001	0.001	—	0.085	0.059	0.005	0.018	0.001
Mn	0.001	0.001	0.001	0.001	—	0.001	0.001	0.001	0.001
Mg	0.011	0.009	0.002	—	—	—	0.011	—	0.006
Ca	—	0.005	—	0.003	0.001	0.002	0.001	0.001	0.075
Nb	0.033	0.041	0.027	0.034	0.011	0.008	0.015	0.006	0.013
W	—	—	0.011	0.026	—	—	—	—	—
Сумма	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
ОН	2.000	2.000	1.876	1.697	2.000	2.000	2.000	2.000	1.934

Примечание. \* — рассчитанные содержания.

пределения составов по содержанию TiO<sub>2</sub> (для 53 анализов с суммами 100 ± 1 мас. %) и отношению Ti:(V+Cr) для всего массива анализов приведены на рис. 7 и 8. Для TiO<sub>2</sub> максимум частот несколько сдвинут к меньшим содержаниям (интервал 64—65 мас. %), но среднее содержание (65.62 мас. %) практически совпадает с теоретическим. По распределению отношений Ti:(V+Cr) максимум частот совпадает с отношением в идеальной формуле (с учетом изоморфизма V<sup>3+</sup> ↔ Cr<sup>3+</sup>), но распределение несколько отличается от нормального (пик сдвинут в сторону больших значений).

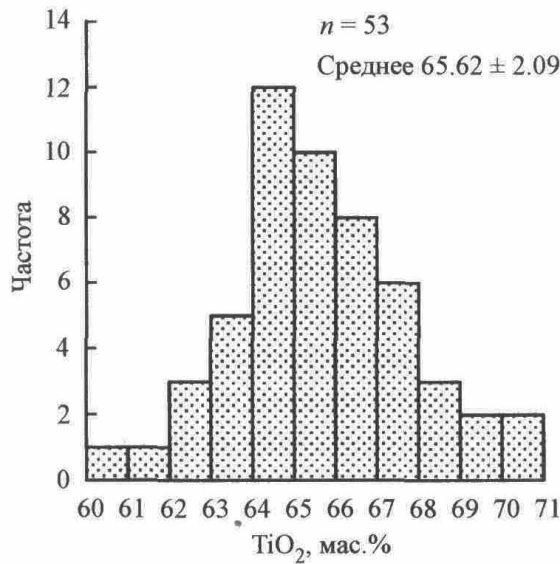


Рис. 7. Гистограмма  $\text{TiO}_2$  для кызылкумита.

Fig. 7. Histogram of  $\text{TiO}_2$  for kyzylkumite.

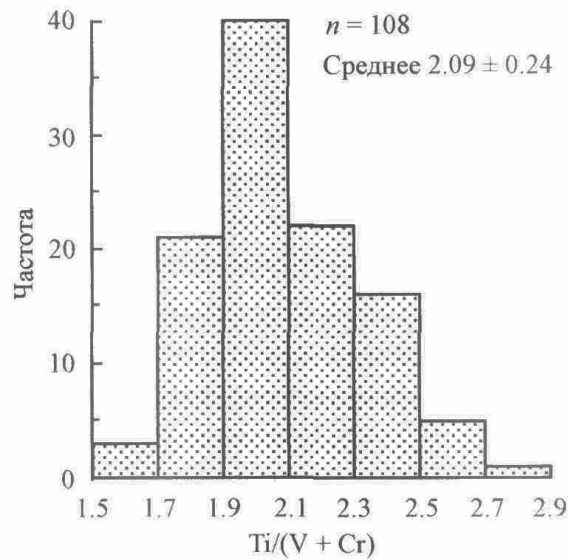


Рис. 8. Гистограмма  $\text{Ti}/(\text{Vr} + \text{Cr})$  для кызылкумита.

Fig. 8. Histogram of  $\text{Ti}/(\text{Vr} + \text{Cr})$  for kyzylkumite.

Составы с содержанием  $\text{TiO}_2$  меньше теоретического (менее 4 к. ф.) рассчитываются с переводом части ванадия в четырехвалентную форму. Это вполне согласуется с составом других  $\text{Ti-V}$  и  $\text{Ba-Ti-V}$  оксидов в ассоциации с кызылкумитом, почти всегда содержащих наряду с  $\text{V}^{3+}$  и  $\text{V}^{4+}$  замещающий их  $\text{Ti}^{4+}$  (Dobelin et al., 2006; Резницкий и др., 2009; Armbruster et al., 2009). С учетом изоморфизма  $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{V}^{4+}$  более резко выделяется частотный максимум  $(\text{Ti} + \text{V}^{4+}) : (\text{Cr} + \text{V}^{3+})$  вблизи значения 2, но усиливается асимметрия в распределении. Если принять во внимание четкую отрицательную корреляцию между  $\text{Ti}$  и  $(\text{V} + \text{Cr})$  (рис. 9) следует допустить для кызылкумита также изоморфное замещение части  $\text{V}^{3+}$  на  $\text{Ti}^{4+}$  с компенсацией зарядов путем замены части  $\text{OH}^-$  на  $\text{O}^{2-}$  (см. табл. 2 и 3). Таким образом, в кызылкумите возможны три схемы изоморфных замещений:  $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-}$  и  $\text{V}^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$  (без учета компонентов, обычно присутствующих в небольших количествах).

Взаимоотношения кызылкумита с другими титан-ванадиевыми оксидами определенно указывают на более поздний и, видимо, относительно низкотемпературный характер минерала, что вполне согласуется с условиями его нахождения на месторождении в Кызылкумах (прожилки в кремнистых слан-

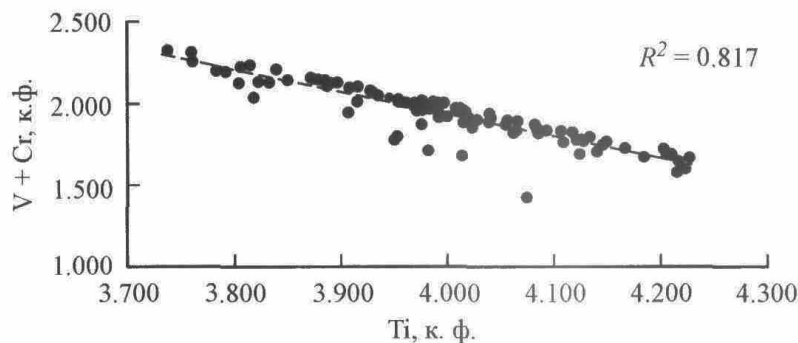


Рис. 9. Соотношение  $(\text{V} + \text{Cr})$  и  $\text{Ti}$  в кызылкумите.

Fig. 9. Ratio of  $(\text{V} + \text{Cr})$  to  $\text{Ti}$  in kyzylkumite (in apfu).

цах, присутствие хлорита в ассоциации). Но по химическому составу (в конечном счете — формуле) минералы резко различны, хотя по рентгенометрическим параметрам слюдянский минерал и голотип из Кызылкумов явно идентичны (если параметры элементарной ячейки рассчитываются с учетом двойникования). Для кызылкумита первооткрывателями (Смыслова и др., 1981) установлен состав, аналогичный шрейериту  $V_2Ti_3O_9$ , в котором весь ванадий трехвалентный, отношение  $Ti/V^{3+}$  равно 1.5, и гидроксил-ион отсутствует (см. ан. 18 в табл. 2).

Интересно, что вопрос о составе кызылкумита из Кызылкумов уже возникал. Несколько лет назад на изумрудном месторождении Бюруд (Byrud) в Норвегии был обнаружен Ti-V оксид с рентгенометрическими параметрами (порошковыми данными), близкими кызылкумиту (Raade, Balić-Žunić, 2006). Для него была установлена формула  $(Be, \square)(V^{3+}, Ti)_3O_6$ . Очень большие параметры элементарной ячейки, приведенные первооткрывателями для кызылкумита, были отнесены за счет двойникования (так же, как и нами). Чтобы выяснить причины такого различия Г. Раад и Т. Балич-Жунич предприняли попытку исследовать голотип или котип кызылкумита, находящегося в трех музеях (Смыслова и др., 1981; Pekov, 1998) — Центральном научно-исследовательском геологоразведочном музее (ЦНИГР) им. акад. Ф. Н. Чернышева (рег. № 11885), С.-Петербург и в Минералогических музеях С.-Петербургского Горного института (№ 1197/1) и С.-Петербургского государственного университета (№ 17408). Получить материал из музеев не удалось, и исследователи приобрели образцы кызылкумита у коллекционеров и дилеров. Зерна кызылкумита оказались крайне неоднородными, с включениями рутила и других минералов, поэтому провести структурное изучение минерала не удалось, но его химический состав был установлен. Он приведен в табл. 2, ан. 16. Как видно, по содержаниям  $TiO_2$  и  $V_2O_3$ , отношению  $Ti:(V+Cr+Fe)$  и сильному дефициту суммы полученный состав кызылкумита сильно отличается от установленного первооткрывателями. По аналогии с кызылкумитоподобным минералом из месторождения Бюруд дефицит суммы был приписан присутствию  $BeO$  4.70 мас. % и рассчитана соответствующая эмпирическая формула кызылкумита:  $Be_{0.47}(Ti_{2.07}V_{0.82}^{3+}Cr_{0.06}Fe_{0.04})_{2.99}O_{6.00}$ .

Кызылкумит указан в списке ванадиевых оксидов, обнаруженных в пирит-пирротиновых рудах месторождения Виханти, Финляндия (Сергеева и др., 2011). Диагностика минерала проведена только по микрозондовым анализам, без рентгеновских исследований. Авторы приводят два сильно различающихся анализа минерала. Один из них ( $TiO_2$  58.02,  $V_2O_3$  37.94 мас. %) хорошо пересчитывается на формулу шрейерита и, вероятно, к нему и относится. Другой анализ (с 70.89  $TiO_2$ ) на 9 (O), т.е. на формулу шрейерита не пересчитывается, но, несмотря на сильно завышенную сумму (табл. 2, ан. 17), близко соответствует принятой нами формуле кызылкумита.

Обсуждая причины расхождения с первооткрывателями состава минерала, Г. Раад и Т. Балич-Жунич предположили, что рентгенометрическое изучение и определение химического состава кызылкумита первооткрывателями минерала было проведено на неидентичном и не вполне чистом материале. А именно химический состав минерала был определен неверно из-за возможных субмикроскопических включений рутила и (или) тиванита, поэтому необходима ревизия кызылкумита по голотипу.

Отметим следующие моменты. Во-первых, кызылкумитоподобный минерал из Норвегии в отличие от слюдянского минерала не является кызылкуми-

том. Хотя наблюдается некоторое сходство с кызылкумитом по типу кислородной упаковки, параметрам элементарной ячейки и характеру двойникования, минералы имеют разную кристаллическую структуру. Минерал из изумрудного месторождения Бюруд имеет структуру типа норбергита  $Mg_3SiO_4F_2$ , тогда как в структуре кызылкумита отсутствуют занятые тетраэдры. Во-вторых, полученный Г. Раадом и Т. Балич-Жуничем состав кызылкумита из Кызылкумов, отличаясь от данных первооткрывателей, совершенно аналогичен составу кызылкумита из Слюдянки, большинство анализов которого, как указывалось, с дефицитом суммы. При этом присутствие в составе слюдянского минерала Ве весьма мало вероятно, поскольку его содержание во вмещающих породах не превышает 0.3 г/т. V-Ti оксид из месторождения Виханти по содержанию  $TiO_2$  и Ti/V отношению также не соответствует прототипу кызылкумита, но попадает в диапазон составов кызылкумита из Слюдянки.

В то же время в первом описании кызылкумита (Смыслова и др., 1981) указывается, что микронзондовые анализы проведены для 10 зерен, в 5—10 точках в каждом зерне. Вряд ли было возможно при такой методике получение воспроизводимых результатов, если бы минерал был неоднородным и с посторонними субмикроскопическими включениями. Кроме того, указывается, что химическим анализом (титрованием перманганатом калия и солью Мора) было установлено отсутствие  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$ , т. е. присутствие всего ванадия в трехвалентной форме. При пересчете на принятую нами формулу кызылкумита  $Ti_4V_2^{3+}O_{10}(OH)_2$  получается завышенная сумма около 104 %. Можно предположить, что при анализе не были в полной мере учтены искажения аналитических сигналов из-за каскадных наложений характеристических линий Ti на V и V на Cr. В любом случае ситуация с составом кызылкумита первоисточника остается пока загадочной, и мы, вслед за Г. Раадом и Т. Баличем-Жуничем, считаем необходимым ревизию кызылкумита, причем крайне желательно — на голотипе, переданном в музей непосредственно первооткрывателями.

### Список литературы

Резницкий Л. З., Скляр Е. В., Армбрустер Т., Галускин Е. В., Уцаповская З. Ф., Полеховский Ю. С., Карманов Н. С., Кашаев А. А., Бараиш И. Г. Батисивит  $V_8Ti_6[Ba(Si_2O)_6]O_{28}$  — новый минеральный вид из группы дербилита // ЗРМО. 2007. № 5. С. 65—75.

Резницкий Л. З., Скляр Е. В., Армбрустер Т., Уцаповская З. Ф., Галускин Е. В., Полеховский Ю. С., Бараиш И. Г. Новый минерал оксиванит  $V_3O_5$  и изоморфный ряд оксиванит-бердесинскиит  $V_2TiO_5$  в метаморфических породах слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье) // ЗРМО. 2009. № 3. С. 70—81.

Сергеева Н. Е., Еремин Н. И., Дергачев А. Л. Ванадиевая минерализация в рудах колчеданно-полиметаллического месторождения Виханти (Финляндия) // Докл. РАН. 2011. Т. 436. № 6. С. 800—803.

Смыслова И. Г., Комков А. И., Павшуков В. В., Кузнецова Н. В. Кызылкумит  $V_2Ti_3O_9$  — новый минерал из группы сложных оксидов ванадия и титана // ЗВМО. 1981. Вып. 5. С. 607—612.

Armbruster T., Kadiyski M., Reznitsky L. Z., Sklyarov E. V., Galuskin E. V. Batisivite, the first silicate related to the derbylite-hemloite group // Eur. J. Miner. 2008. Vol. 20. N 5. P. 975—981.

Armbruster T., Galuskin E. V., Reznitsky L. Z., Sklyarov E. V. X-ray structural investigation of the oxyvanite ( $V_3O_5$ ) — berdesinskiite ( $V_2TiO_5$ ) series:  $V^{4+}$  substituting for octahedrally coordinated  $Ti^{4+}$  // Eur. J. Miner. 2009. Vol. 21. N 4. P. 885—891.

Döbelin N., Reznitsky L. Z., Sklyarov E. V., Armbruster T., Medenbach O. Schreyerite,  $V_2Ti_3O_9$ : New occurrence and crystal structure // Amer. Miner. 2006. Vol. 91. N 1. P. 196—202.



*Pekov I. V.* Minerals First Discovered on the Territory of the Former Soviet Union. Moscow, Ocean Pictures Ltd., **1998**. 369 p.

*Raade G., Balić-Žunić T.* The crystal structure of  $(\text{Be}, \square)(\text{V}, \text{Ti})_3\text{O}_6$ , a mineral related to kyzylkumite // *Canad. Miner.* **2006**. Vol. 44. N 1147—1158.

*Sheldrick G. M.* A short history of SHELX // *Acta Crystallographica*. **2008**. A64. P. 112—122.

Поступила в редакцию  
7 сентября 2012 г.