

УДК 553.251.2:549.521.6:546.76:553.461(470.53)

ПЕРВАЯ НАХОДКА В РОССИИ ОКСИГИДРАТОВ ХРОМА – ГРИМАЛЬДИТА И ГВИАНАИТА – В ЮЖНО-САРАНОВСКОМ ХРОМИТОВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

© 2012 г. С. Г. Суставов*, Е. С. Шагалов**, Ф. З. Нурмухаметов*, С. П. Главатских**

*Уральский государственный геологический университет

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

E-mail: Sustavov.S@ursmu.ru

**Институт геологии и геохимии УрО РАН

620075, г. Екатеринбург, Почтовый пер., 7

E-mails: shagalov@igg.uran.ru; glavatskih.stepan@gmail.com

Поступила в редакцию 28.05.2012 г.

В статье описаны новые для России оксигидраты хрома – гримальдит и гвианоит, – обнаруженные на Южно-Сарановском хромитовом месторождении. Охарактеризованы их парагенезисы, впервые в мире получены фотографии кристаллов и агрегатов, приведен химический состав, определены параметры элементарных ячеек. Гримальдит и гвианоит являются закономерным результатом гидротермального процесса, проявившегося в хромититах Сарановского месторождения, и являются наиболее поздними в хлорит-уваровитовых жилах.

Ключевые слова: минералы Сарановского месторождения, гримальдит, гвианоит.

Оксигидрат хрома образует три полиморфные модификации: α -CrO(OH) – минерал гримальдит – имеет тригональную симметрию и структуру, идентичную пирохроиту; β -CrO(OH) – минерал гвианоит – кристаллизуется в ромбической сингонии и γ -CrO(OH) – минерал бресуэллит – обладает структурой аналогичной диапору и также кристаллизуется в ромбической сингонии.

Все три минерала впервые были обнаружены в 1969 году в составе “мерумита” из галечных отложений р. Меруме (Гвиана). Мерумит представляет собой агрегат мелких зерен эсколаита, гвианаита, бресуэлита, гримальдита, макконнелита, хромового ганита, хромового пирофиллита и золота, цементирующих галечник [3, 6]. С тех пор известно ещё только одно описание гримальдита из рудника Яка (Hiaca mine) в Боливии [5], где он был встречен в виде розовато-бурой корочки на пенроузите. Сеть Интернет [4] предлагает единственную нечеткую фотографию гримальдита с крокоитом с Тасмании (рудник Ред Лед Майн (Red Lead Mine)), где он упоминается как не опубликованные данные Р. Ботрилл (R. Bottrill).

В Сарановском хромитовом месторождении вторичные минералы хрома известны достаточно широко [1]. Эта минерализация связана с высокотемпературными [1, 2] гидротермальными жилами метасоматического генезиса и представлены главным образом силикатами (уваровитом, титанитом, шуйскитом, хромовыми хлоритами и др.), окислами (рутилом и др.) карбонатами (доломитом и кальцитом),

сульфидами (миллерит и др.). Среди гидроокислов в нем ранее описан хромовый диапор, содержащий до 4.42% Cr₂O₃ [1]. Оксигидраты хрома впервые были обнаружены нами при изучении коллекционных образцов с уваровитом, которые поступили с карьера Южно-Сарановского месторождения.

Гримальдит и гвианоит находятся в гранат-хлоритовых жилах как по отдельности, так и совместно, с апатитом и реддеджитом (встречаются в образцах сравнительно редко) среди хромититов.

Гримальдит встречается в образцах двух типов. В первом случае он находится в углублениях, оставшихся от кристаллов уваровита, которые погружены в окружающий хромовый клинохлор. Во втором – рассекает кристаллы уваровита по трещинам или находится в центре кристалла, как бы съедая его изнутри, оставляя от него только внешнюю оболочку.

В выемках от кристаллов уваровита гримальдит образует тонкопластинчатые кристаллы, имеющие форму гексагональных табличек. Размер наиболее крупных кристаллов достигает 0.5–1 мм в поперечнике и не более 0.1 мм высоты. Грани призматического пояса на подобных кристаллах практически не фиксируются. Не просматриваются и грани, наклонные к базальной поверхности. Кристаллы редко бывают одиночными, обычно они образуют в разной степени раскрытые веерообразные сростки. Эти сростки, по-разному сочетаясь между собой, образуют пластинчатый агрегат сложной конфигурации и разной степени насыщенности. Базальная поверхность более крупных одиночных кристаллов состоит из отдельных блоков.

В полостях от кристаллов уваровита гримальдит может быть один, или в ассоциации с обломками зерен уваровита со следами растворения, хромовым клинохлором и гвианоитом (рис. 1). В редких случаях в подобных полостях встречаются черные игольчатые кристаллы реддеджита и бесцветные пластинчатые кристаллы апатита. Тонкопластинчатые индивиды гримальдита редко располагаются базальной поверхностью параллельно плоскости трещины, от которой происходил рост кристаллов уваровита и агрегата хромового клинохлора. Обычно они ориентированы под разными углами, нередко, близкими к прямому.

На щетках уваровита тонкочешуйчатый агрегат гримальдита рассекает отдельные кристаллы по линейно-трещинным ветвящимся зонам. В отдельных случаях он полностью слагает центральную часть кристаллов, оставляя от них лишь внешнюю оболочку. Головка на подобных кристаллах отсутствует. В этом случае агрегат гримальдита не является сплошным, а состоит из отдельных сгущений и разряжений. В самой оболочке иногда наблюдаются одна или две зоны, сложенные токочешуйчатым красновато-желтым гримальдитом, повторяющим контуры кристалла. Между внешней оболочкой кристалла, представленной уваровитом, и рыхлым агрегатом гримальдита находится небольшой промежуток. Изнутри, на оболочке кристалла уваровита, видны следы растворения. В теневых участках щетки встречаются корродированные кристаллы уваровита, содержащие щелевидные и конусовидные полости (рис. 2). На грани подобных кристаллов нарастают пластинчатые кристал-

лы гримальдита, размером 0.1–0.2 мм. Мощность линейно-трещинных зон составляет 0.1–0.2 мм и индивиды гримальдита располагаются под небольшими углами к плоскости трещин. Протяженность трещин невелика и составляет 3–5 мм, иногда не выходя за границы отдельных кристаллов.

Целые кристаллы уваровита на подобных щетках встречается крайне редко и все они в разной степени корродированны. Внешний вид подобных щеток лишен привлекательности – кристаллы уваровита кажутся посыпанными “черным песком”.

Внешне окраска гримальдита темно-серая. При увеличении под микроскопом отдельные чешуйки в базальной плоскости имеют красновато-бурю окраску, в поперечном направлении – черную. Черта желтовато-коричневая. Блеск алмазный, в мелкочешуйчатых сростках – матовый. Твердость на базальной поверхности кристаллов значительно меньше твердости иглы и составляет 2–3.

Гвианоит встречается на образцах также довольно часто и слагает различные формы выделения: порошковатые налеты, тонкозернистые скопления, призматические кристаллы и параморфозы по гримальдиту.

В полостях, оставшихся после выщелачивания кристаллов уваровита, гвианоит иногда полностью замещает расщепленные сростки кристаллов гримальдита, окраска их при этом приобретает серовато-зеленый цвет. Необычным является присутствие в одной полости полных псевдоморфоз и неизмененных кристаллов гримальдита (рис. 3). Соотношение замещенных и не измененных кристаллов может варьировать, вплоть до полно-

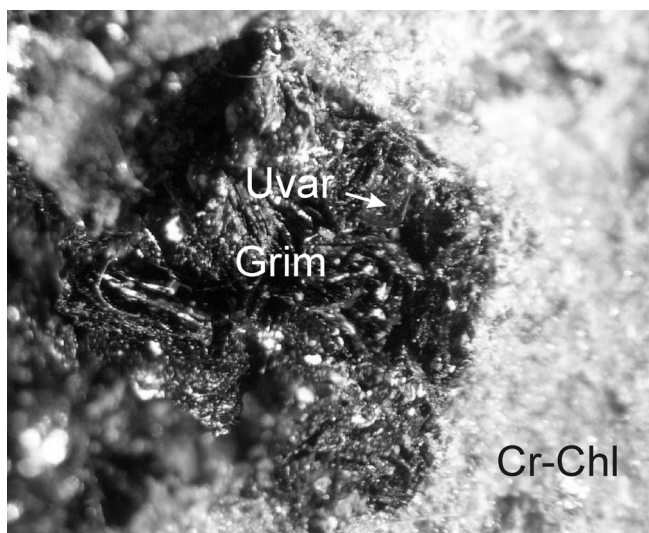


Рис. 1. Пластинчатые кристаллы гримальдита (Grim) с реликтами уваровита (Uvar) в полости от его кристалла в окружении хромового клинохлора (Cr-Chl).

Прямолинейная граница полости составляет 2.5 мм.

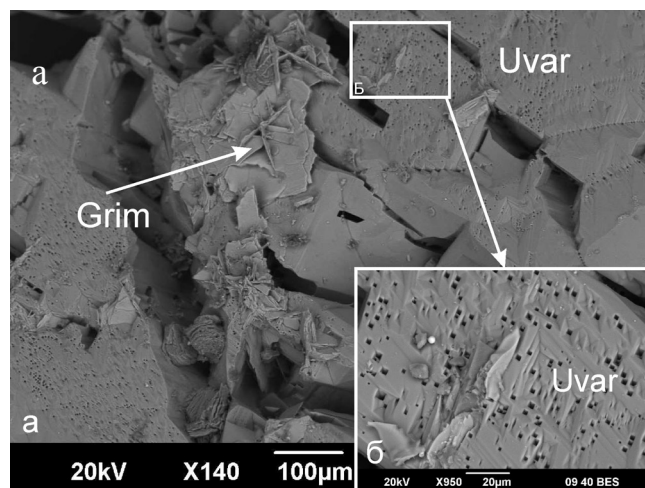


Рис. 2. Корродированный кристалл уваровита.

а – грань кристалла с крупными полостями растворения и пластинчатыми кристаллами гримальдита; б – мелкие пирамидальные полости и фигуры растворения.

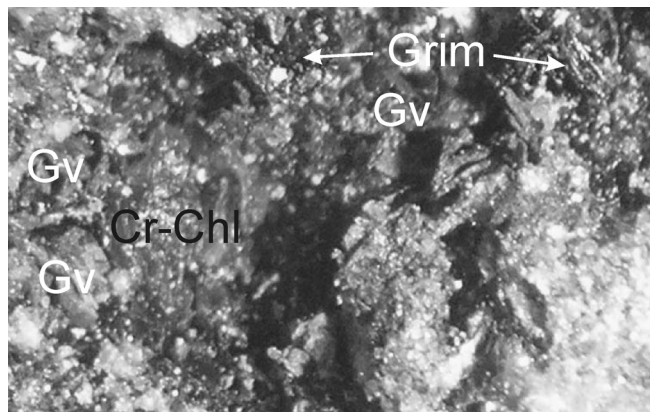


Рис. 3. Полость в хромовом клинохлоре с зелеными параморфозами гвианоита (Gv) и коричневыми пластинками гримальдита.

Ширина поля зрения 3 мм.

го отсутствия гвианоита в некоторых полостях. В линейно-трещинных зонах на кристаллах уваровита при обилии гримальдита гвианоит подобного типа полностью отсутствует.

В ряде случаев совместно с уваровитом наблюдаются округлые, холмообразные темно-серые тонкозернистые скопления гвианоита. Относительно окружающего уваровита они находятся в углублениях и начинаются непосредственно от хромитита. Подобный холм может быть сплошным или частично или полностью отсутствовать. На этом месте располагается ячеистое углубление с реликтами гвианоита. Поверхность округлых скоплений нередко бугристая. Размер их составляет 2–3 мм. Сверху на них могут находиться сростки кристаллов гримальдита и гвианоита. Скопления могут быть одиночными, а могут срастаться друг с другом. Между ними нередко сохраняются небольшие участки с кристаллами уваровита и хромового клинохлора. Площадь, которую они занимают, может составлять несколько квадратных сантиметров.

Мелкие полости инкрустированы черными призматическими кристалликами гвианоита с синей пленкой побежалости. Кристаллы имеют длину до 0.2 мм. В более крупных полостях он слагает изометричные или овальные выделения, средний размер которых составляет 0.5 мм, наиболее крупные могут достигать размеров 2×1 мм. Подобные выделения представляют собой рыхлый агрегат различно ориентированных кристаллов гвианоита с единичными кристаллами гримальдита. В единичных случаях наблюдаются щеточки призматических кристалликов гвианоита, нарастающие на хромовый клинохлор и имеющие площадь порядка одного квадратного сантиметра. Размер наиболее крупных кристаллов достигает 0.5 мм в длину.

Уточнение морфологии кристаллов гвианоита и гримальдита проведено на электронном сканиру-

щем микроскопе JSM-6390LV. Необходимость подобных исследований вызвана отсутствием одиночных кристаллов, их мелким размером, низким качеством граней и присутствием на них налетов поздних минералов. Форма кристаллов гвианоита уплощенно-призматическая – досковидная и столбчатая (рис. 4а, б). В огранении кристаллов участвуют следующие простые формы: хорошо развитые крупные грани пинакоида $b \{010\}$, более мелкие, покрытые вдоль удлинения комбинационной штриховкой, грани ромбической призмы $m \{110\}$ и отмечающиеся у единичных кристаллов грани пинакоида $a \{100\}$. В огранении головки наблюдаются грани плохо образованного пинакоида $c \{001\}$ и ромбической призмы $u \{101\}$.

При внимательном рассмотрении морфологии головки кристалла и строения базального пинакоида (рис. 4в, г) видно, что ни досковидные ни игольчатые кристаллы однородными не являются. Все они представляют собой сложные двойники срастания и прорастания вдоль оси c более мелких индивидов. Досковидные и игольчатые кристаллы, в свою очередь, довольно часто образуют двойниковые и тройниковые сростки по ромбической призме $\{101\}$.

Морфология таблитчатых кристаллов гримальдита более проста. Это исключительно кристаллы пинакоидального габитуса. Форма грани пинакоида обычно гексагональная, реже тригональная. Грани гексагональной призмы и ромбоэдра развиты на кристаллах в виде узких полосок и надежно фиксируются только при больших увеличениях (рис. 5). Поверхность граней пинакоида зеркальная.

Довольно часто гвианоит образует параморфозы по гримальдиту. При замещении кристалла гримальдита параморфоза, как правило, не является монокристалльной, а состоит из отдельных, закономерно ориентированных уплощенно-призматических индивидов гвианоита. Внешне подобная параморфоза напоминает сагенитовый полисинтетический двойник, когда игольчатые индивиды последующих слоев ориентированы к предыдущим под углом 60° (рис. 6).

Окраска более крупных кристаллов и выделений гвианоита темно-серая до черной. При уменьшении размеров индивидов окраска становится коричневатой или зеленовато-серой. Черта серая с зеленоватым оттенком. Блеск полуметаллический. Твердость 4–5.

Рентгеновское изучение гримальдита выполнено методом порошка. Полученная дифракционная картина при общем сходстве с эталоном имеет более высокие значения большинства межплоскостных расстояний (табл. 1), что указывает на вхождение в решетку изоморфных примесей влияющих на ее метрику. Определение параметров элементарной ячейки гримальдита было проведено на монокристалльном гониометре Xcalibur S CCD, MoK_α -излучение ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) в Москов-

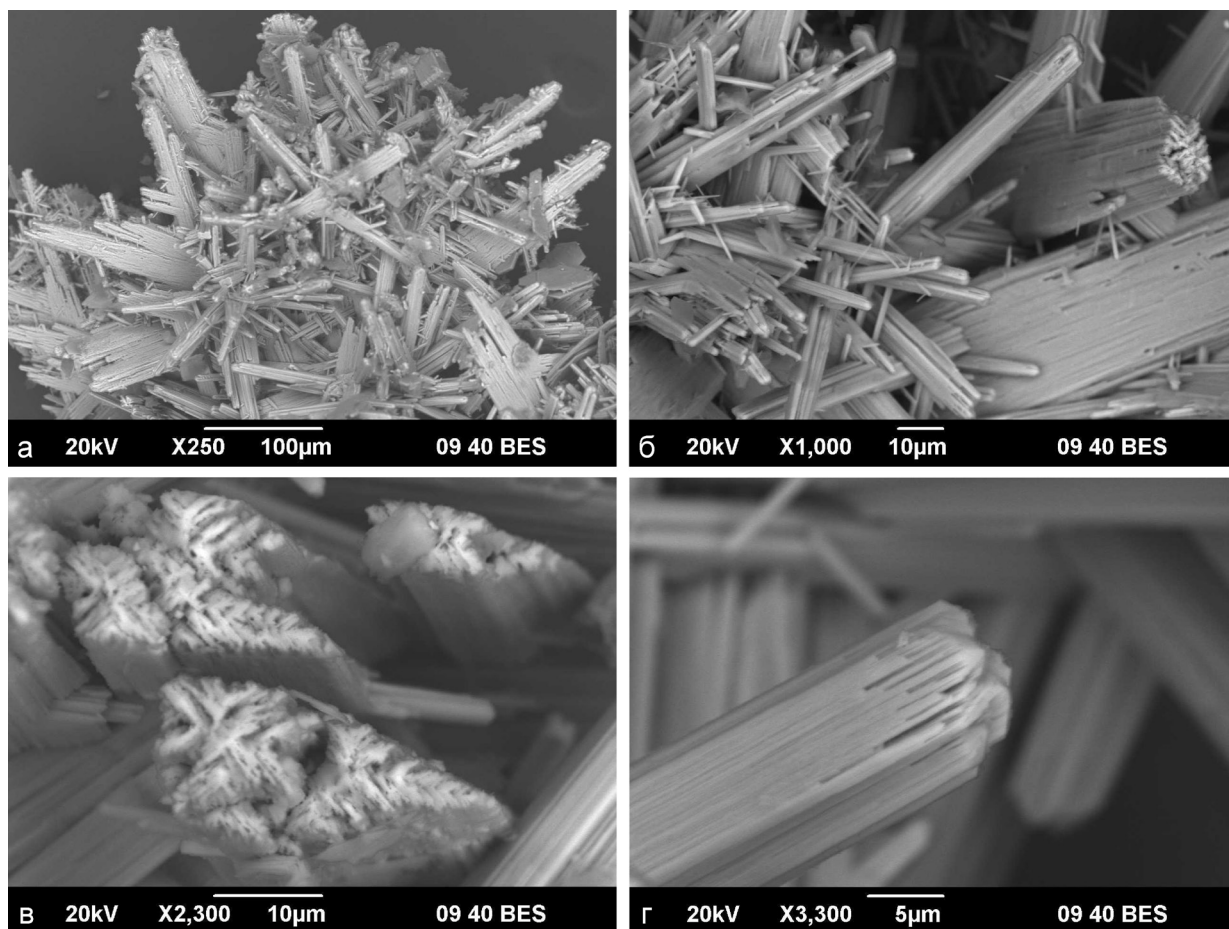


Рис. 4. Морфология кристаллов гвианоита.

а – плоскопризматические кристаллы в радиально-лучистом строении, б – столбчатые кристаллы совместно с дощевидными, в – базальная поверхность с двойниками срастания и прорастания, г – неоднородное строение головки столбчатого кристалла.

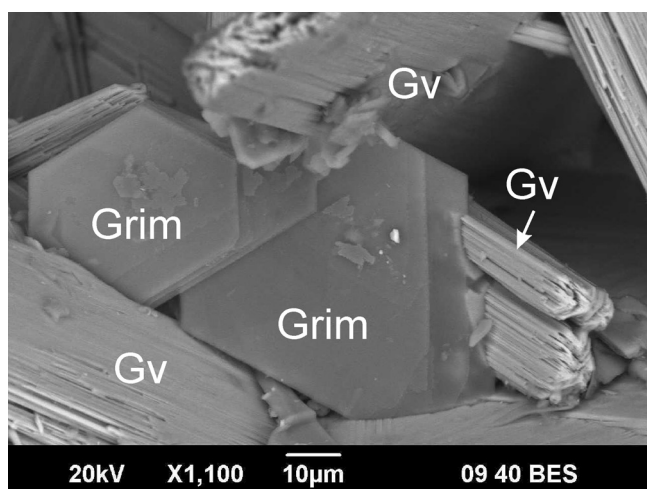


Рис. 5. Морфология таблитчатых кристаллов гримальдита, нарастающих на кристаллы гвианоита.

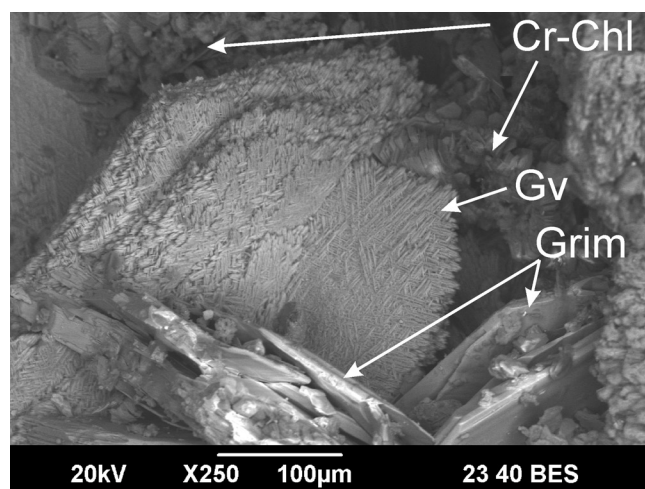


Рис. 6. Псевдоморфоза гвианоита в виде сажитового двойника по сросткам кристаллов гримальдита.

Таблица 1. Результаты расчета рентгенограммы гримальдита

Гримальдит кристаллы		Гримальдит по уваровиту		Гримальдит ASTM 9–331		
I	$d_{a/n}$	I	$d_{a/n}$	$d \text{ \AA}$	I/I_1	hkl
4	(4.99)	5	(5.03)			
10	4.46	10	4.51	4.44	100	111
		2	(2.69)			
3	2.51	3	2.52	2.529	5	100
9	2.42	7	2.43	2.407	30	110
		2	2.29	2.227	5	222
3	(2.06)	4	(2.07)	2.042	5	211
		3	1.918			
7	1.871	7	1.882	1.858	25	221
2	1.557	2	1.564	1.536	10	322
3	1.496	5	1.499	1.490	15	–
						$10\bar{1}, 333$
2	1.422	4	1.424	1.414	10	210
+ 16 отражений						

Примечание. Условия съемки – аппарат УРС-0.5, $Fe_{\alpha+\beta}$ – излучение.

Таблица 2. Результаты расчета рентгенограммы гвианоита

Порошковатый зеленый		Призматические кристаллы		Гвианоит ASTM 20-312		
I	$d_{a/n}$	I	$d_{a/n}$	$d \text{ \AA}$	I/I_1	hkl
4	(3.59)	5	(3.55)			
10	3.22	10	3.23	3.22	100	110
3	(2.69)	3	(2.68)			
		4	2.53	2.528	25	101
8	2.44	9	2.44	2.434	80	$011, 200$
		4	2.19	2.178	12	111
				2.146	14	020
				2.115	10	210
		3	2.11			
		1	(1.816)			
2	1.733	6	1.720	1.721	35	211
6	1.645	8	1.641	1.636	50	121
		3	1.612	1.609	20	220
		2	1.517	1.516	12	310
		3	1.481	1.480	8	002
		3	1.421	1.421	16	301
		1	1.382	1.372	14	130
		3	1.346	1.345	12	112
+ 10 отражений						

Примечание. Условия съемки см. табл. 1.

Таблица 3. Химический состав (мас. %) оксигидратов хрома

№ анализа	MgO	CaO	CuO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	V ₂ O ₃	H ₂ O	Сумма
1	–	–	–	–	0.86	4.00	71.70	4.40	0.98	–	14.3	96.24
2	–	–	5.50	0.42	–	4.30	77.30	0.85	–	–	11.5	99.87
3	0.41	0.43	–	1.04	3.49	1.64	79.34	0.79	–	–	10.6	97.74
4	0.95	0.43	–	1.48	6.56	–	73.11	2.50	–	0.65	10.6	96.28

Примечание. Ан. 1–2 – гвианоит и гримальдит из “мерумита” [3, 6]; 3 – гвианоит из округлых скоплений; 4 – гримальдит, пластинчатые кристаллы; * – вода теоретическая. Параметры съемки 2 кВ, 85 мкА, диаметр пучка – 2 мкм.

ском государственном университете. В результате получены следующие значения: $a = 2.990(4)$, $c = 13.62(2)$, $V = 105.4(3) \text{ \AA}^3$. Оба параметра имеют более высокие значения по сравнению с химически чистым соединением и с данными по гримальдиту из “мерумита”.

При рентгеновском изучении гвианоита методом порошка была получена следующая дифракционная картина (табл. 2). Межплоскостные расстояния, полученные в результате расчета, хорошо совпадают с эталонной рентгенограммой. Определение параметров элементарной ячейки, полученных на монокристалльном гониометре, дало следующие значения: $a = 4.837(16)$, $b = 4.338(9)$, $c = 2.965(5)$, $V = 62.2(4) \text{ \AA}^3$. Сопоставление значений с параметрами гвианоита из “мерумита” показало более низкие значения параметра a , более высокие значения параметра b при близости в пределах ошибки параметра c .

Химический состав оксигидратов выполнен на электронном сканирующем микроскопе JSM-6390LV с ЭДС-приставкой Inca Energy 450 в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН (табл. 3).

Сопоставление химического состава гримальдита и гвианоита с результатами из “мерумита” показывает заметную обогащенность обоих минералов из Южно-Сарановского месторождения титаном, магнием, кальцием, иногда алюминием и ванадием. Часть примесей, несомненно, связана с механическими включениями, но присутствие титана и окисного железа имеют безусловно изоморфную природу и влияют на параметры элементарной ячейки гримальдита.

Гримальдит и гвианоит являются закономерным результатом гидротермального процесса проявившегося в хромититах Южно-Сарановского месторождения. По времени образования эти минералы являются наиболее поздними в хлорит-уваровитовых жилах. Только в некоторых полостях происходит обрастание гвианоита более поздними чешуйками хлорита. Оксигидраты хрома имеют ограниченное распространение и приурочены только к одной из зон трещиноватости в хромититах. Образование гримальдита и гвианоита происходило из высокоминерализованных, щелочных

растворов, способных в той или иной мере растворять уваровит. Кристаллизация оксигидратов не была одноактным процессом. Об этом свидетельствует двойственное взаимоотношение между ними: с одной стороны, гвианоит образует параморфозы по гримальдиту, с другой – мельчайшие кристаллы гримальдита нарастают на его кристаллы. В пользу этого также говорит большое морфологическое разнообразие их выделений, обнаруженное порой на небольшой площади. Образование этих минералов происходило при непосредственном участии газовой фазы. Это подчеркивается строением “кристаллов” уваровита, когда от них остается только оболочка по периметру, а верх кристалла отсутствует и внутри развит рыхлый агрегат из чешуйчатых кристаллов гримальдита. Иногда это просто отпечаток кристалла с отдельными осколками уваровита и теми же кристаллами гримальдита. Об этом также можно судить по мельчайшим трещинам разрыва, не выходящих за пределы отдельных кристаллов уваровита, и заполненных гримальдитом.

Авторы благодарят за помощь сотрудников “Центра камня”, при УГГУ за подбор материалов

для исследования. Отдельную благодарность авторы выражают И.В. Пекову за помощь в уточнении параметров элементарной ячейки оксигидратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов О.К.* Минеральные ассоциации Сарановского хромитового месторождения (Урал). Уральская летняя минералогическая школа-97. Екатеринбург: УГГА, 1997. 123 с.
2. *Шагалов Е.С.* Термометрия и геохимия карбонатных жил Сарановского месторождения // Минералы: строение, свойства, методы исследования: мат-лы II Всерос. молодеж. науч. конф. Екатеринбург–Миасс: УрО РАН, 2010 С. 360–362.
3. *Fleischer M., Cabri L. J., Nickel E.H., Pabst A.* New mineral names // *Amer. Mineral.* 1977. V. 62. P. 593–400.
4. <http://www.mindat.org/min-1750.html>.
5. *Livingstone A., Jackson B., Davidson P.J.* Grimaldiite, CrOOH, a second occurrence from the Hiaca mine, Colquechaca, Bolivia // *Mineral. Mag.* 1984. V. 48. P. 560–562.
6. *Milton C., Appleman D.E., Appleman M.H. et al.* Merumite, a complex assemblage of chromium minerals from Guyana // *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper.* 1976. № 887. P. 1–29.

Рецензент М.П. Попов

The first find in Russia oxyhydrates chromium – grimaldiite and guyanaite – in South-Sarany chromite deposit

S. G. Sustavov*, E. S. Shagalov**, F. Z. Nurmuhametov*, S. P. Glavatskih**

*Ural State Mining University

**Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS

The article describes the hydroxyl-containing chromium oxides which are new for Russia. Grimaldiite and guyanoite were found in South-Sarany chromite deposit. Their parageneses are described, and for the first time photographs of their crystals and aggregates are obtained, chemical composition and the parameters of elementary cells are given. Grimaldiite and guyanoite are supposed to be the logical result of the hydrothermal process proceeding in chromitite Saran deposits and to be the latest in a chlorite-uvarovite veins.

Key-words: *minerals of Sarany deposit, grimaldiite and guyanaite.*