

А. П. НЕСТЕРОВ, Е. В. РУМЯНЦЕВА

ЦИНКОХРОМИТ  $ZnCr_2O_4$  — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ КАРЕЛИИ<sup>1</sup>

Zincchromite occurs in enriched in chrome, vanadium and zinc micaceous metasomatites localized in the fold-fractured structures of Onezhsky trough (South Karelia) and confined to the contact of dolomites with aleurolites and schungite-bearing shales. Zincchromite was found in the products of replacement of chromic aegerine contained 9.2 % wt of  $Cr_2O_3$ . It forms the fine (up to 0.06 mm) zonning crystals with hexahedral and rhomboidal sections. Chemical composition determined using scanning electron microscope SEM-501 B «Philips» equipped with dispersion X-ray spectrometer EDAX-9100/65 is the following (wt %): ZnO 37.05,  $Cr_2O_3$  53.30,  $V_2O_5$  3.52,  $Al_2O_3$  1.14,  $SiO_2$  2.82,  $TiO_2$  0.14,  $Fe_2O_3$  2.03, sum 100 %. The formula is:  $Zn_{1.04}(Cr_{1.61}V_{0.11}Si_{0.11}Fe_{0.06}^{3+}Al_{0.05})_{1.94}O_4$ . The mineral is cubic,  $a=8.352\pm 0.001$  Å. The strongest lines in powder pattern (d, I) are: 4.82, 2; 2.95; 5; 2.519, 10; 2.088, 3; 1.607, 3; 1.476.4. In reflected light the mineral is brownish-grey isotropic, reflectivity 12 %. Microhardness 620 kg/mm<sup>2</sup>. The name is for composition. Type material is preserved in Mineralogical Museum of Leningrad Mining Institute.

Цинкохромит (zincchromite) обнаружен в богатых хромом, ванадием и цинком слюдястых метасоматитах, приуроченных к складчато-разрывным структурам Онежского прогиба (Карелия) и локализующихся на контакте доломитов с алевролитами и шунгитсодержащими сланцами. Для метасоматитов характерны линзовидные тела протяженностью до 100 м и мощностью до 20 м.

Наиболее ранними минералами метасоматитов являются полевые шпаты и хромовый эгирин, содержащий 9.2 мас. %  $Cr_2O_3$ . Позднее формировались хромовые и ванадиевые слюды и турмалин; эгирин при этом замещался агрегатом кварца, рентгеноаморфных окислов и гидроокислов хрома, железа и ванадия, в массе которых установлена мелкая вкрапленность цинкохромита  $ZnCr_2O_4$  (рис. 1).

Цинкохромит образует мелкие (размером 2—10 мкм, изредка 40—50 мкм) коричнево-черные кристаллы с характерными шестиугольными и ромбовидными сечениями (рис. 1—3). В тонких сколах минерал просвечивает коричневым, порошок коричневый, блеск полуметаллический, спайность отсутствует. В отраженном свете минерал коричнево-серый, отражение для различных длин волн характеризуется следующими значениями (измерены на установке ПООС-1, в воздухе, эталоны — кремний и теллуритовое стекло СТФ-3): 440 нм — 13.0 %, 460 нм — 12.4, 480 нм — 12.1, 500 нм — 12.0, 520 нм — 11.9, 540 нм — 11.8, 560 нм — 11.7, 580 нм — 11.6, 600 нм — 11.6, 620 нм — 11.6, 640 нм — 11.6,

<sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 30 мая 1985 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 28 мая 1986 г.

660 нм — 11.6, 680 нм — 11.6, 700 нм — 11.6 %, 720 нм — 11.6 %, 740 нм — 11.6 %. Изотропный, изредка наблюдаются буро-коричневые внутренние рефлексии. Твердость цинхромиита (ПМТ-3, нагрузка 10—

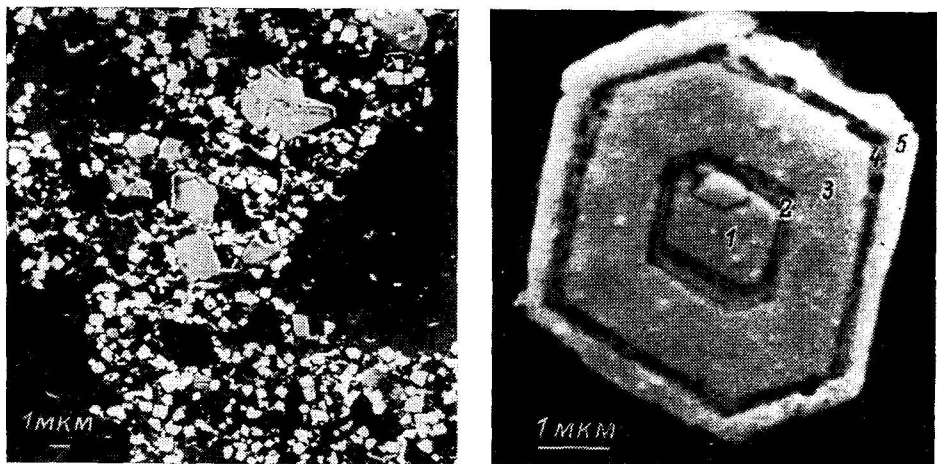


Рис. 1. Растровая микрофотография цинхромиита:

1 — кристаллы цинхромиита, 2 — реликты хромового эгирина; основная масса — кварц. Ускоряющее напряжение — 15 кВ. Увел. 3500.

Рис. 2. Растровая микрофотография зонального кристалла цинхромиита.

Цифры соответствуют номерам зон в табл. 2. Ускоряющее напряжение — 7.2 кВ. Увел. 12 000.

20 гс) колеблется от 500 до 700 кгс/мм<sup>2</sup>, в среднем составляет 620 кгс/мм<sup>2</sup>, что соответствует 5.8 по шкале Мооса. Слабо парамагнитен.

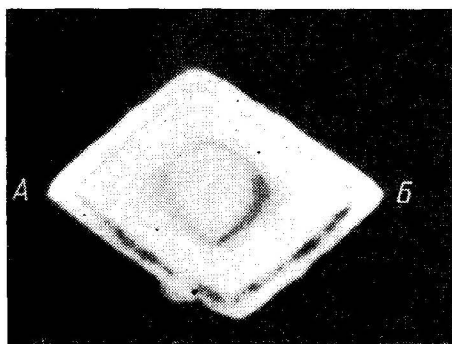
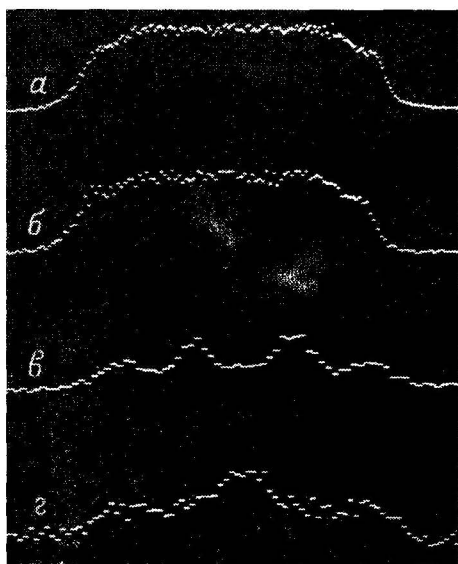


Рис. 3. Распределение Cr (а), Zn (б), V (в), Fe (г) в зональном кристалле цинхромиита (по профилю АБ).

Масштаб шкалы для Cr 1000 имп/с, для Zn 500 имп/с, для V и Fe 100 имп/с. Ускоряющее напряжение — 14 кВ. Увел. 5000.



Рентгенограмма цинхромиита (табл. 1) индицируется в предположении кубической сингонии минерала, с учетом данных для синтетического  $ZnCr_2O_4$  и цинкосодержащего хромита (Thayer e. a., 1964).

Химический состав цинхромиита (табл. 2) определен на энергодисперсионном рентгеноспектральном анализаторе EDAX-9100/65, смонти-

## Данные рентгенометрического изучения цинкохромита

Цинкохромит, Карелия			Цинкосодержащий хромит (Thayer e. a., 1964)		ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> синтетический (Selected powder., 1974)		
I	d <sub>изм</sub>	d <sub>выч</sub>	I	d	I	d	hkl
15	4.822	4.822	Сл.	4.822	6	4.807	111
50	2.954	2.954	С.	2.947	45	2.947	220
100	2.519	2.519	Ос.	2.515	100	2.511	311
10	2.410	2.411	Осл.	2.404	7	2.405	222
25	2.088	2.088	С.	2.092	16	2.083	400
					2	1.911	331
15	1.705	1.705	Сл.	1.702	13	1.6996	422
30	1.607	1.607	Ос.	1.605	35	1.6025	511
35	1.476	1.476	Ос.	1.475	40	1.4719	440
5	1.412	1.412			2	1.4084	531

Параметр элементарной ячейки (Å)

8.352±0.001 | 8.345 | 8.3375

Рентгеновская плотность (г/см<sup>3</sup>)

5.434±0.005 | 4.870 | 5.397

Примечание. Условия съемки цинкохромита: ДРОН-2.0.  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, 1 град/мин, внутренний стандарт — кварц; параметр решетки рассчитан методом наименьших квадратов на УВК М-6000.

Таблица 2

## Химический состав (мас.%) цинкохромита

Зона	Число анализов	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	6	35.83—38.10	51.19—53.95	0.97—1.47	2.07±2.87
		37.17±0.83	52.69±1.13	1.26±0.20	2.44±0.36
2	5	34.98—36.86	49.47—54.81	0.63—1.59	2.75—3.67
		36.24±0.76	52.64±1.95	1.14±0.37	3.36±0.36
3	5	46.45—39.05	53.97—56.15	1.20—1.63	2.36—3.75
		37.72±0.98	54.7±0.86	1.44±0.21	3.05±0.50
4	4	33.16—35.45	51.44—53.37	0.30—0.66	2.33—3.08
		34.09±1.02	52.67±0.87	0.51±0.16	2.66±0.32

Таблица 2 (продолжение)

Зона	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сумма
1	0.55—1.11	0.91—2.97	3.86—4.88	100.01
	0.82±0.23	1.42±0.59	4.21±0.44	
2	0.18±0.12	2.63—7.37	1.57—2.44	100.00
	0.25±0.12	4.40±1.77	1.97±0.38	
3	0.00—0.17	0.80—2.41	1.07—1.66	100.00
	0.10±0.09	1.62±0.62	1.36±0.22	
4	нет	7.28—8.35	1.99—2.87	100.00
		7.67±0.48	2.40±0.42	

Примечание. В числителе — вариации содержания окислов, в знаменателе — средние содержания.

рованном на базе растрового электронного микроскопа SEM-501B «Philips». Профили линейного распределения элементов (рис. 3) получены методом многократного сканирования, при котором профили распределения уточняются последовательным усреднением результатов отдельных актов сканирования (Russ, 1979). Рентгеноспектральный анализ выполнен при ускоряющем напряжении 14 кВ, так как было установлено, что при больших напряжениях глубина области генерации характеристического рентгеновского излучения в ряде случаев превышает толщину срезов исследуемых кристаллов. Цинк анализировался по линиям *L*-серии, остальные элементы — по линиям *K*-серии.

В результате электронно-микроскопических исследований было установлено, что количество зон (пять), характер их чередования, относительная ширина (с учетом разной ориентации срезов) и состав зон для разных кристаллов цинкохромита остаются постоянными (рис. 2). Эти факты указывают на то, что все индивиды исследованного минерала принадлежат не только к одной генерации, но и к одному зарождению.

Состав отдельных зон цинкохромита (табл. 2) определялся в шести кристаллах с диаметром срезов более 10 мкм. Зоны на РЭМ-фото (рис. 2) четко различаются на два типа — более светлые (1, 3 и 5) и более темные (2 и 4). Для последних характерны повышенное содержание  $V_2O_3$  и пониженное —  $Al_2O_3$ . Необходимо отметить, что ширина зоны 4 в анализированных срезах была немногим более 1 мкм, а ширина зоны 2 — всего лишь 0.5—0.6 мкм. Поэтому можно предположить, что, несмотря на малый диаметр зонда (0.3 мкм), область генерации характеристического рентгеновского излучения превышала ширину анализируемых зон, особенно в случае зон 2. Это предположение подтверждается наблюдаемой для зон 2 зависимостью между содержаниями  $V_2O_3$  и  $Al_2O_3$  и шириной анализируемых зон. Таким образом, содержания элементов для темных зон (2 и 4), приведенные в табл. 2, видимо, «разбавлены» вкладом соседних светлых зон, в особенности для зоны 2. По нашим наблюдениям, можно допустить, что зоны 2 и 4 имеют близкий химический состав.

Содержание  $SiO_2$  в процессе роста кристаллов цинкохромита сначала возрастало, а затем плавно уменьшалось. Титан в основном концентрируется во внутренних зонах (4). Максимальное содержание  $Fe_2O_3$  также наблюдается во внутренних зонах (4), затем оно уменьшается и вновь увеличивается во внешних зонах кристаллов.

Постоянные для различных кристаллов закономерности распределения элементов-примесей доказывают изоморфный характер вхождения Al, Si, Ti, V и  $Fe^{3+}$  в минерал. Этот вывод подтверждается и результатами электронно-микроскопических исследований кристаллов цинкохромита при увеличении до 40 000 включительно: вставки посторонних фаз в минерале не обнаружены.

Кристаллохимическая формула цинкохромита  $Zn_{1.04}(Cr_{1.61}V_{0.11}Si_{0.11}Fe_{0.06}^{3+}Al_{0.05})_{1.94}O_4$  рассчитана по кислороду, с учетом состава и относительного вклада каждой из зон. Все железо в минерале находится в виде  $Fe_2O_3$ , так как при химическом анализе концентрата цинкохромита FeO не обнаружено.

Цинк часто входит в структуру шпинелидов. Так, в хромитах обычно присутствует 0.2—0.5 мас. % ZnO, а в тетрагональной модификации хромита (донатите) содержание ZnO достигает 2.62 мас. % (Moore, 1977). Максимальная концентрация ZnO (до 5.8 мас. %) известна в хромите из месторождения Оутокумпу в Финляндии (Thayer e. a., 1964). Помимо хромшпинелидов, как известно, существуют цинковые разновидности ферри- и алюмо-шпинелидов. Интересные хромсодержащие ганиты и цинк-хромсодержащие герциниты, ассоциирующие с корундом, маргаритом, арсенопиритом, кальцитом, графитом и тортвейгитом, установлены в месторождении Стерлинг Хилл, Нью-Джерси (P. J. Dunn, неопубликованное сообщение). Они имеют следующий состав:  $(Zn_{0.55}Fe_{0.3}^{2+}Mg_{0.10})_{1.00} \cdot (Al_{1.66}Cr_{0.37}Fe_{0.03}^{3+})_{2.00}O_4$  и  $(Fe_{0.43}^{2+}Zn_{0.39}Mg_{0.18})_{1.00}(Al_{1.60}Cr_{0.38}Fe_{0.02}^{3+})_{2.00}O_4$  и мо-

гут рассматриваться как изоморфные смеси (мол.%) ганитовой  $ZnAl_2O_4$  соответственно 36.5 и 20, герцинитовой  $FeAl_2O_4$  35 и 43, цинкохромитовой  $ZnCr_2O_4$  18.5 и 19, а также шпинелевой  $MgAl_2O_4$  10 и 18 составляющих.

Мельчайшие кристаллы фиолетовой цинк-хромсодержащей шпинели обнаружены также в составе так называемого мерумита из Гвианы, представляющего из себя смесь эсколаита с кварцем, окислами и гидроокислами хрома (Milton e. a., 1968).

Минерал назван по составу. Образцы с цинкохромитом хранятся в Минералогическом музее Ленинградского горного института.

Авторы благодарят П. Данна (Смитсоновский институт, Вашингтон) за любезно предоставленную информацию по минералогии месторождения Стерлинг Хилл, а также В. А. Франк-Каменецкого и Т. В. Вараксину (ЛГУ) за ценные советы и помощь в работе.

#### Литература

Milton C., Appleman D., Chao E. C. T. e. a. Mineralogy of merumite, a unique assemblage of chromium minerals from Guyana. — *Miner. Abstracts*, 1968, vol. 19, N 2, p. 127.

Moore A. C., Zinc-bearing chromite (donatite) from Norway: a second look. — *Miner. Mag.*, 1977, vol. 41, N 319, p. 351—355.

Russ J. C. New methods to obtain and present SEM X-ray line scans. — *EDAX Editor*, 1979, vol. 9, N 2, p. 3—9.

Selected powder diffraction data for minerals. Philadelphia, 1974, N 22-1107.

Thayer T. R., Milton C., Dinnin J., Rose H. Zincian chromite from Outokumpu, Finland. — *Amer. Miner.*, 1964, vol. 49, N 9—10, p. 1178—1184.

Ленинградский университет,  
Всесоюзный научно-исследовательский  
геологический институт (ВСЕГЕИ),  
Ленинград.

Поступила в редакцию  
22 марта 1985 г.