

Н. Р. Аюпова

**Лейкоксен в умбритах из колчеданных
месторождений Узельгинского рудного поля (Южный Урал)**

N. R. Aupova

**LEUCOXENE IN UMBERS FROM MASSIVE SULPHIDE
DEPOSITS OF USELGA ORE FIELD
(S. URALS)**

The description of two types of leucoxene from umbers of Uselga ore field (S. Urals) is given: 1) leucoxene is the product of alteration of relic titanomagnetite and 2) leucoxene was formed in result of migration of titanium from felsic hyaloclastic material.

Введение

Умбриты – особый генетический тип оксидно-железистых отложений, обогащенных марганцем с примесью гиалокластического, карбонатного и кремнистого материала, которые присутствуют на палеогидротермальных полях колчеданных месторождений Узельгинского рудного поля (Южный Урал). По мнению некоторых исследователей, реакция взаимодействия морской воды и гиалокластитов основного (и кислого) состава является основополагающей для формирования кремнисто-железистых отложений на колчеданных месторождениях Южного Урала [9, 10, 12 и др.]. При этом участие гидротермального вещества в их образовании не отрицается. Гидротермально-осадочная модель формирования кварц-гематитовых пород базируется на определении железомарганцевого модуля – $(Fe+Mn)/Ti$. Предполагается, что титан – типичный литогенный компонент, отличающийся к тому же мало меняющимися процентными содержаниями в исследуемых металлоносных осадках [3, 4]. Разные авторы, рассматривая различные корреляционные связи элементов, приходят к несколько различным выводам о генетической природе отдельных элементов в составе оксидно-железистых отложений.

Геохимия большой группы элементов-гидролизатов (Al, Ga, R3Э, Y, Ti, Zr, Hf, Th) в океанском осадконакоплении подробно изучена А. П. Лисицыным с соавторами [7]. Было выявлено, что в

зоне гипергенеза малоподвижные элементы-гидролизаты мигрируют в пелагиали преимущественно в виде растворов. Существование подвижных форм титана подчеркивается накоплением в железомарганцевых конкрециях, где его содержание может составлять от 0.02 до 2.65 мас. %.

Схема преобразования гиалокластического материала с выносом титана при формировании джасперитов и концентрацией титана при образовании алюмосиликатных госсанитов предложена В. В. Масленниковым [9]. Очевидно, в субщелочных условиях морского выветривания титан более подвижен, чем в кислых средах, сопровождающих окисление сульфидов. Это, в целом, согласуется с экспериментами по изучению подвижности титана, проведенными при различных кислотно-щелочных условиях [1].

Микроскопические и ультрамикроскопические исследования показали присутствие лейкоксенов в умбритах Узельгинского рудного поля, по которым можно судить о поведении титана в процессе их формирования.

Методы изучения

Лейкоксен в умбритах обнаружен микроскопическими методами и подтвержден микрозондовым анализом, который выполнен на приборе JEOL, JXA-8900RL (Горная академия, г. Фрайберг, Германия, оператор К. Беккер).

Минеральный состав лейкоксена был определен рентгеновским фазовым анализом. Микрочастицы лейкоксена фотографировались и затем извлекались из аншлифов на приборе «Durimet» (аналитик П. В. Хворов, ИМин УрО РАН). Полученные под электронным микроскопом энергодисперсионные спектры подтверждают состав продуктов разложения титановых минералов (аналитик В. А. Котляров, ИМин УрО РАН). Фотографии получены в отраженном свете на микроскопе AxioPhot фирмы CARL ZEISS (Горная академия, г. Фрайберг, Германия).

Результаты исследований

Микроскопические и рентгеновские исследования. В результате изучения минерального состава умбритов Узельгинского рудного поля (Ю. Урал) установлено две разновидности лейкоксена: 1) лейкоксен, который образуется в результате высвобождения титана из гиалокластического кислого состава и 2) лейкоксен, который развивается по реликтовому титановому минералу.

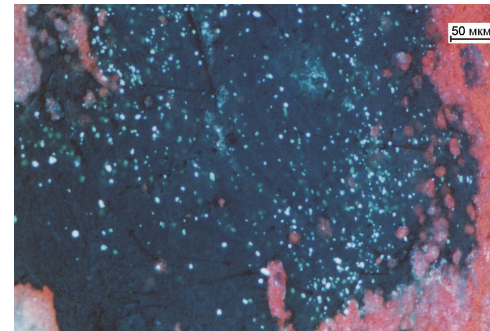
1. Под микроскопом среди основной массы породы наблюдаются многочисленные очень мелкие амёбовидные выделения

лейкоксена в гиалокластах (рис. 1). Лейкоксен имеет бесформенные очертания, в отраженном свете серовато-белого цвета. Под электронным микроскопом внешне однообразные, морфологически сходные зерна состоят из взаимопрорастающих фаз диоксида титана и кварца. Энергодисперсионный спектр зерна показывает рост содержания титана от периферии к центру зерна. Во многих случаях лейкоксеновое зерно имеет кварцевую оторочку.

При большом увеличении (отраженный свет, скрещенные николи) наблюдается постепенное изменение цвета отдельных участков гиалокластического материала в синеватых тонах. Контуры их разнообразны, ограничения расплывчатые. Ярко выделяются скорлуповатые, трещиноватые с мелкими выделениями белого цвета (вероятно – лейкоксена) микроскопические комочки или стяжения голубого цвета в гематитизированных гиалокластах (рис. 2). Это – обогащенные титаном обособленные участки гиалокластического материала. Анализ дебаеграмм таких фаз показал присутствие анатаза, входящего в состав лейкоксена. Встречаются реликты измененного (хлоритизированного) вулканического стекла с острыми углами и четкими ограничениями, в которых тоже наблюдаются описанные выше изменения гиалокластического материала и лейкоксеновые агрегаты белого цвета. Относительно крупные хлопьевидные, войлокоподобные выделения лейкоксена белого цвета размером до 1 мм располагаются вокруг гематитизированных гиалокластов.

Таким образом, процесс преобразования гиалокластического состава при формировании умбритов сопровождался обособлением титановой фазы и перераспределением ее в виде лейкоксеновых агрегатов.

2. Другой разновидностью лейкоксена в умбритах являются

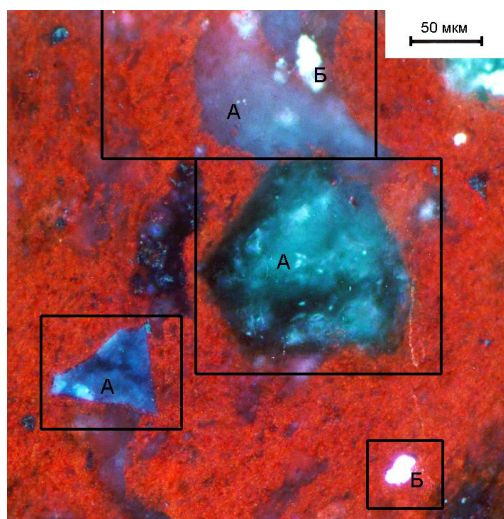


удлинено-клиновидные, призматические, дугообразные выделения в гнездах реликтового минерала. Они

Рис. 1. Точечные выделения лейкоксена (белое) в гиалокласте кислого состава. Отраженный свет, скрещенные николи.

скрещенные николи.

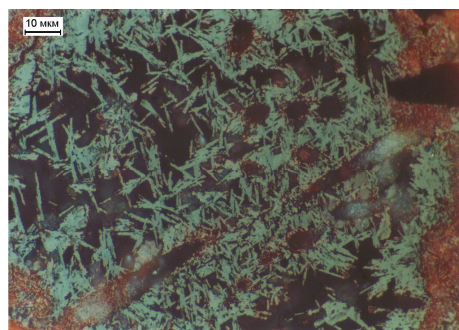
Рис. 2. Частично гематитизированный гиалокласт. А – обогащенные титаном участки (светло-серое) в гиалокластах, Б – выделения лейкоксена (белое) в кварц-гематитовом материале. Отраженный свет, скрещенные николи.



крайне мелкозернистые, рассеяны в псевдоморфозе и трудно различимы под микроскопом даже при больших увеличениях (рис. 3). Очертания псевдоморфоз нередко четкие, преимущественно округлой формы. Лейкоксен имеет самую разнообразную окраску, начиная от темно-бурой (начальная стадия лейкоксенизации) и до белоснежной, голубовато-серой (полная лейкоксенизация). Белый лейкоксен располагается в основном по периферии псевдоморфоз, а также приурочен к трещинкам (рис. 4). Микрозернистый сфен оранжево-бурого цвета образует четкую оторочку псевдоморфоз и ассоциирует с хорошо образованными кристаллами апатита (до 10 мкм) (рис. 5). В связи с мелкими размерами зерен (150–250 мкм) не удалось проанализировать исходный минерал, но получена довольно четкая дебаграмма с основными межплоскостными расстояниями (d, А): 2.54; 1.61 и 1.48, соответствующая магнетиту, который, возможно, является продуктом твердого распада реликтового титаномагнетита. Конечным продуктом лейкоксенизации титаномагнетита является рутиловая фаза (рис. 3).

В процессе формирования умбритов в результате разрушения

Рис. 3. Развитие игольчатого рутила (серое) в зерне титаномагнетита. Отраженный свет, параллельные николи.



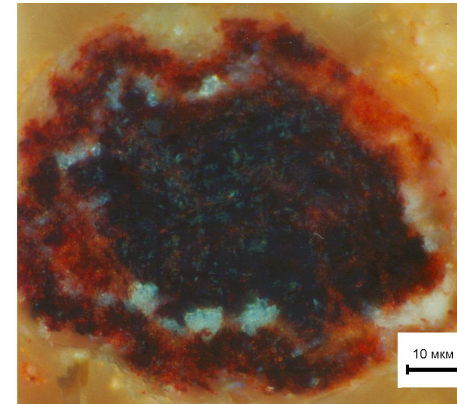


Рис. 4. Кайма лейкоксена (белое) по периферии зерна измененного титаномагнетита. Отраженный свет, скрещенные николи.

исходного минерала – титаномагнетита – возникли различные фазы титановых минералов, и происходило перераспределение титана в псевдоморфозе.

Химический состав лейкоксов. Содержание TiO_2 в гиалокластах кислого состава изменяется от 0.06 до 0.85 мас. % (данные силикатного анализа). Образование лейкоксеновых агрегатов при разложении гиалокластического материала происходит по схеме (табл. 1): гиалокластик кислого состава (ан. 1) – синеватые участки гиалокластического материала (ан. 2) – микрочастицы кислого стекла голубого цвета с повышенным содержанием титана (ан. 3) – лейкоксеновое вещество белого цвета с большим содержанием алюминия и магния (ан. 4). В гематитизированной гиалокластике TiO_2 практически отсутствует (0.009–0.07 мас. %).

Основными компонентами химического состава псевдоморфоз лейкоксов по титаномагнетитам в умбритах (см. табл. 1) являются оксиды титана, кремния, кальция и железа. Существенную роль играет марганец (MnO до 4.16 мас. %), натрий и калий содержатся в десятых долях мас. %.

В псевдоморфозе лейкоксена по титаномагнетиту количество оксида титана значительно варьирует (ан. 5–7). Это связано со степенью переработки исходного минерала. Количество TiO_2 увеличивается по мере выноса железа (рис. 6а).

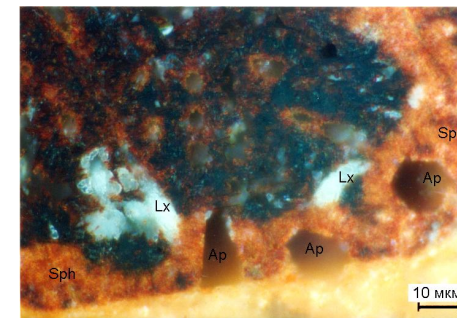


Рис. 5. Выделения лейкоксена (белое) и кристаллы апатита в сфеновой оторочке по краям псевдоморфозы по титаномагнетиту. Отраженный свет, скрещенные николи. Lx – лейкоксен, Ap – апатит, Sph – сфен.

Таблица 1

**Последовательность изменения химического состава
исходного субстрата при лейкоксенизации (мас. %)**

Комп-ты	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	27.89	26.24	13.48	7.89	23.82	32.85	10.67
TiO ₂	0.12	7.50	44.95	66.03	7.12	29.44	64.62
CaO	0.08	0.04	0.15	0.29	4.85	28.27	10.31
FeO	29.69	26.86	17.38	10.10	59.10	3.64	7.68
MnO	0.34	0.90	0.23	0.16	2.94	1.27	4.16
Al ₂ O ₃	21.35	20.85	10.82	5.93	0.68	0.99	0.49
MgO	12.15	9.54	4.91	2.81	0.26	0.96	0.01
Na ₂ O	0.02	0.01	0.01	0.01	0.07	0.03	0.02
K ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01
Сумма	91.65	91.96	91.94	93.23	98.87	97.46	97.96

Примечание. Результаты микронзондового анализа. 1–3 – изменения химического состава гиалокластического материала и 4 – лейкоксен (пояснения в тексте). 5–7 – изменения химического состава реликтового титаномагнетита: 5 – измененный титаномагнетит, 6 – сфеновая оторочка псевдоморфозы, 7 – лейкоксен. Недостаток суммы предполагает присутствие воды. Содержание воды в лейкоксенах изменяется от 1 до 12 мас. % [5].

1–4 – обр. Т-2; Талганское месторождение; 5–6 – обр. 6108-71.2; Южно-Талганский участок.

Отрицательная корреляционная связь титана и железа свидетельствует об освобождении железа при лейкоксенизации.

Содержание оксида кремния изменяется в значительных количествах (от 10 до 33 мас. %). Между титаном и кремнием существует устойчивая отрицательная корреляция ($k = -0.82$). О подвижности кремнезема в процессе лейкоксенизации и последующих изменений, происходящих в самой лейкоксеновой псевдоморфозе, свидетельствуют не только данные химического анализа (рис. 6б), но и минеральный состав лейкоксена.

Количество оксида кальция не является стабильной величиной (рис. 6в). Видимо, привнос кальция и избыток кремнезема в системе способствовали образованию сфеновой оторочки (ан. 6).

Присутствие марганца в лейкоксенах, возможно, связано с повышенным содержанием его в титаномагнетите.

Обсуждение результатов

В минералогической литературе термином «лейкоксен» обычно обозначается микрокристаллический агрегат титановых оксидов, часто сохраняющий форму того минерала, по которому он образовался. Большинство исследователей считают, что лейкоксен

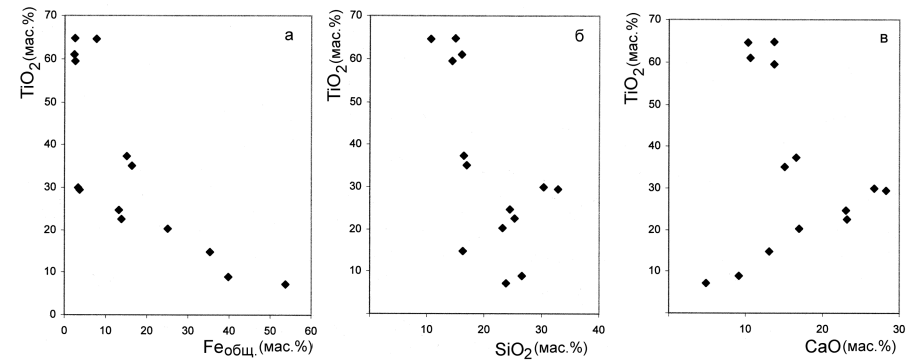


Рис. 6. Графики зависимости содержания TiO_2 от SiO_2 , $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и CaO в псевдоморфозе лейкоксена по титаномагнетиту.

образуется в результате изменения титановых минералов: ильменита, сфена, титаномагнетита, перовскита и др. Конечным продуктом изменения является одна из полиморфных модификаций диоксида титана. Преобразование идет путем окисления и гидратации с последующим выносом ионов железа, кальция и магния. Состав и свойства титановых минералов при этом изменяются стадийно [2, 5, 8, 13, 15]. Согласно точке зрения об эндогенной природе лейкоксена, сторонниками которой являются П. Я. Ярош [14], А. Г. Бетехтин [2] и др., лейкоксенизация минералов титана происходит в гидротермальных условиях. Экспериментально показано [16], что минералы типа псевдорутила могут расти в гидротермальных условиях при относительно низких температуре и давлении. Кроме того, Е. И. Семенов [11] отделяет высокотемпературные метасоматические процессы изменений титановых минералов, идущие с привнесением кальция, натрия и кремния и разрушением ранее существовавшего титанового минерала.

Существуют предположения о том, что лейкоксен может образоваться в осадочном процессе из геля и в метаморфическом – путем собирательной кристаллизации рассеянного в глинистой толще титана, т. е. наряду с псевдоморфозами, допускается существование первичнообразованного лейкоксена. Например, образование агрегатов первичного лейкоксена в сланцах Тимана происходило еще на стадии диагенеза и катагенеза, развивалось и заканчивалось на низших стадиях регионального метаморфизма (фашия зеленых сланцев) [6]. Очевидно, что лейкоксенизация собственных минералов титана, часто завершающаяся формированием полных псевдоморфоз, является не единственным способом обособления

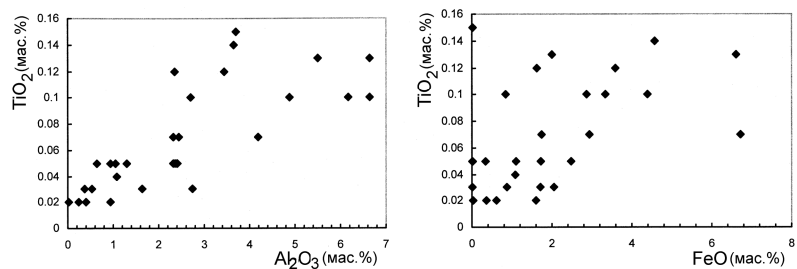
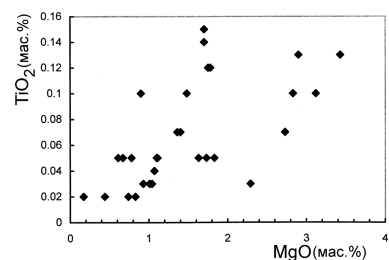


Рис. 7. Графики зависимости содержания TiO_2 от Al_2O_3 , FeO , MgO в умбриках Узельгинского рудного поля.



титановой фазы при изменении горных пород. В этом случае часть титана переходит в раствор и затем пересаживается в виде кристаллов одной

из модификаций TiO_2 или образует коллоидные соединения вне псевдоморфоз, как свидетельствуют многочисленные наблюдения в корях выветривания и осадочных породах.

Умбрики содержат минимальные количества TiO_2 (0.05–0.15 мас. %), несмотря на наличие в них многочисленных реликтов ожелезненной и хлоритизированной гиалокластики. В умбриках TiO_2 обнаруживает положительную корреляцию с Al_2O_3 ($k = 0.77$), FeO ($k = 0.50$) и MgO ($k = 0.68$) (рис. 7), т. е. с элементами, составляющими основу минералов, входящих в состав гиалокластического материала. В гиалокластическом материале кислого состава содержание TiO_2 составляет 0.06–0.86 мас. % (данные силикатного анализа). Это позволяет предполагать перераспределение титана и вынос некоторой его части при преобразовании гиалокластического материала в процессе формирования умбриков.

При формировании умбриков среда из окислительной превращается в восстановительную, Eh понижается, pH раствора повышается до 6.8–8. Кислые рудоносные растворы растворяли карбонатный материал, который ощелачивал среду. Экспериментально установлено, что рост щелочности среды приводит к повышению концентрации титана в растворах примерно в 3 раза [1]. Предполагается, что примесь карбонатного материала способствовала быстрому буферированию кислых растворов и появлению

неустойчивых гидрооксокарбонатных и других комплексов титана, создавая благоприятные условия для миграции титана в процессе формирования умбритов [12].

Микроскопические и микрозондовые исследования показывают процессы изменения гиалокластического материала в умбритах, обогащение отдельных участков титаном и образование лейкоксеновых агрегатов. Таким образом, лейкоксен образовался путем стяжения рассеянного в гиалокластическом материале титана в ходе диагенеза. По времени образования этот тип лейкоксена является более поздним, чем лейкоксен псевдоморфоз.

Возможно, лейкоксенизация началась в окислительной обстановке диагенеза, но особенно усилилась в сменивших ее слабокислых, щелочных условиях, в которых активизировался вынос двухвалентного железа. Об этом свидетельствуют псевдоморфозы лейкоксена по реликтовым зернам титаномагнетита. Судя по результатам микрозондового анализа, лейкоксенизация титаномагнетита протекает по схеме: окисление двухвалентного железа и марганца, их вынос – гидратация – замещение рутилом. Образование сфена при лейкоксенизации титаномагнетита и других титановых минералов явление редкое. Вероятно, избыток кальция и кремнезема при формировании умбритов способствовал образованию микрозернистой сфеновой оторочки лейкоксеновых псевдоморфоз.

Выводы

1. Ранний лейкоксен является продуктом изменения реликтового титаномагнетита. Лейкоксенизация сопровождается выносом железа и марганца, привнесом кремния и кальция.
2. Более поздний лейкоксен представлен тонкодисперсным веществом, образовавшимся в результате высвобождения титана из гиалокластики кислого состава.

Автор выражает искреннюю благодарность В. В. Масленникову за ценные советы и замечания; А. И. Белковскому и В. А. Попову – за плодотворные консультации; К. Беккеру, В. А. Котлярову и П. В. Хворову – за выполнение анализов.

Исследования выполнялись при финансовой поддержке проекта РФФИ № 02-05-64821 и программы «Университеты России» (проект УР-09.01.028).

Литература

1. Агапова Г. Ф., Модников Е. М., Шмариович Е. М. Экспериментальное изучение поведения титана в термальных сульфидно-карбонатных растворах // Геология рудных месторождений. 1989. № 2. С. 73–79.

2. *Бетехтин А. Г.* Курс минералогии. М.: Госгеолтехиздат, 1950. 956 с.
3. *Зайкова Е. В.* Генетическая разнородность палеозойских кремнистых пород Западных Мугоджар // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 5. С. 1206–1209.
4. *Зайкова Е. В., Зайков В. В.* Куркудукский комплекс – фрагмент первого слоя океанической коры в Западных Мугоджарах // История развития Уральского палеоокеана. М.: Ин-т океанологии АН СССР. 1984. С. 144–152.
5. *Игнатъев В. Д., Бурцев И. Н.* Лейкоксен Тимана: Минералогия и проблемы технологии. СПб.: Наука, 1997. 215 с.
6. *Кочетков О. С.* К вопросу о минерало-геохимических особенностях лейкоксенов // Литология и полезные ископаемые. 1964а. № 6
7. *Лисицын А. П., Гурвич Е. Г., Лукашин В. Н., Емельянов Е. М., Зверинская И. Б., Куринов А. Д.* Геохимия элементов-гидролизатов. М.: Наука, 1980. 239 с.
8. *Мальшев И. И.* Закономерности образования и размещения месторождения титановых руд. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 271 с.
9. *Масленников В. В.* Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданосных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Геотур, 1999. 348 с.
10. *Пуркин А. В., Денисова Т. А.* Геологические критерии прогнозирования поисков на Урале скрытых стратиформных медноколчеданных месторождений, сформированных по продуктам коры субмаринного выветривания базальтов. Свердловск: Уралгеология, 1987. 190 с.
11. *Семенов Е. И.* Окислы и гидроокислы титана и ниобия в Лавозерском щелочном массиве // Вопросы минералогии, геохимии и генезиса месторождений редких элементов. Тр. ИМГРЭ. М.: Изд-во АН СССР, 1957. Вып. 1. С. 41–60.
12. *Теленков О. С., Масленников В. В.* Автоматизированная экспертная система типизации кремнисто-железистых отложений палеогидротермальных полей Южного Урала. Миасс: ИМин УрО РАН, 1995. 200 с.
13. *Швецова И. В.* Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения. Л.: Наука, 1975. 127 с.
14. *Ярош П. Я.* О выделениях рутила при метаморфических изменениях ильменита // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1955. Вып. 4. С. 434–442.
15. *Berry L. G., Thompson R. M.* X-ray powder data for ore minerals the peacock atlas. N. Y., 1962.
16. *Grey I. E., Li C., Watts J. A.* Hydrothermal synthesis of goetite-rutile intergrowth structures and their relationship to pseudorutile // Amer. Miner. 1983. Vol. 68, № 9–10. P. 981–989.

