



## Рутил калишпат-кварцевых жил верховья р. Двойная, Западная Чукотка

Иванова Ю.А., Власов Е.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет

В вулканитах тыгильеумской свиты встречаются многочисленные прожилки и жилы кальцит-адуляр-кварцевого состава с титанитом, эпидотом, алланитом-(Ce), датолитом, пренином, хлоритом, светлой слюдой, сульфидами (пирит, халькопирит и молибденит), вольфрамитом, шеелитом и рутилом. В рутиле были определены примеси  $W^{6+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $V^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ . Установлена прямая корреляция концентрации в рутиле  $W^{6+}$  и  $Nb^{5+}$  с суммой трехвалентных катионов, предложены следующие схемы изоморфного замещения:  $3Ti^{4+} = W^{6+} + 2Me^{3+}$ ,  $2Ti^{4+} = Nb^{5+} + Me^{3+}$ . В ряде анализов рутила отмечается избыток трехвалентных катионов, не скомпенсированных высоковалентными примесями. Избыток трехвалентных катионов объясняется появлением в структуре анионных вакансий по схеме  $2Ti^{4+} + O^{2-} = 2Me^{3+} + [vac]$ . Данное предположение подтверждается дефицитом кислорода в ряде кристаллохимических формул рутила.

*Ключевые слова:* Западная Чукотка, рутил, примеси, изоморфизм, схемы изоморфного замещения.

Рассматриваемый район располагается в 120 км на юго-юго-восток от г. Билибино, в верховьях р. Двойная. В геологическом строении территории принимают участие раннемеловые вулканиты тыгильеумской свиты (чередующиеся потоки лав и кластолав андезитов, андезибазальтов, пачки и пласты туфов и туфобрекчий среднего состава) и интрузивные образования илирнейского комплекса субщелочных гранитов позднемелового возраста (субщелочные граниты, кварцевые монцодиориты и сиениты).

В верховьях р. Двойная, в левом борту долины, вулканиты тыгильеумской свиты секут многочисленные прожилки и жилы. Вулканиты в различной степени пропилитизированы. Главными минералами пропилитовой ассоциации в исследованных породах являются эпидот, хлорит, актинолит, альбит, КПШ, титанит и пирит.

Прожилки и жилы сложены кальцитом, калиевым полевым шпатом и кварцем. Их мощность изменяется от долей мм до 10 см. В них были установлены титанит, эпидот, алланит-(Ce), датолит, пренин, хлорит, светлая слюда, сульфиды (пирит, халькопирит и молибденит), вольфрамит, шеелит и рутил.

Рутил формирует монокристаллы и колеччатые

двойники размером до 3 мм. Он часто встречается в ассоциации с молибденитом и титанитом. По результатам рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа в рутиле были установлены примеси (мас.%):  $WO_3$ (0.9–8.5),  $Fe_2O_3$ (1.1–3.8),  $Nb_2O_5$ (0.3–3.3),  $V_2O_3$ (0.6–1.1),  $Cr_2O_3$ (0.1–0.5). В некоторых случаях отмечаются примеси  $SnO_2$  (до 0.3 мас.%) и  $ZrO_2$  (до 0.3 мас.%). Интересно заметить, что в составе рутила отсутствует примесь Sb. Представительные анализы рутила приведены в табл.1. Большинство кристаллов рутила имеют зональное строение (рис. 1) – от центра кристаллов к внешним зонам концентрация основных примесей (W, Nb, Fe) снижается. В некоторых случаях отмечаются большие содержания  $WO_3$  (табл. 1, ан. 1), такие содержания установлены в мелких светлых зонах в кристаллах рутила.

Содержание в исследованном рутиле  $W^{6+}$  и  $Nb^{5+}$  прямо коррелирует с суммой трехвалентных катионов ( $Fe^{3+}, V^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ ) (рис. 2 и 3). На основе полученных графиков можно предположить, что входение высоковалентных элементов-примесей в рутил осуществляется по следующим схемам:  $3Ti^{4+} = W^{6+} + 2Me^{3+}$ ,  $2Ti^{4+} = Nb^{5+} + Me^{3+}$ .

В ряде анализов рутила отмечается избыток

трехвалентных катионов по отношению к тому количеству, которое необходимо для компенсации  $W^{6+}$  и  $Nb^{5+}$ . Для объяснения присутствия избыточных примесей трехвалентных катионов может быть привлечена следующая схема:  $2Ti^{4+} + O^{2-} = 2Me^{3+} + [vac]$ . Данное предположение подтверждается дефицитом кислорода в ряде кристаллохимических формул рутила (табл. 1). Подобные механизмы хорошо известны для нестехиометрических окислов титана (Третьяков, 1974).

На основе литературных данных (Černý et al. 1999; Černý et al., 1981; Clarke et Carruzzo, 2007; Garda et al., 2010; Graham et Morris, 1973; Zack et al., 2004) была построена диаграмма составов рутила различных формационных типов (рис. 4), на которую были нанесены составы рутила верховья р. Двойная. Как можно видеть, составы рутила верховья р. Двойная попадают в область метасоматитов грейзеновой формации и гидротермальных образований. Образование жил, вероятнее всего, связано с высокотемпературными метасоматическими процессами.

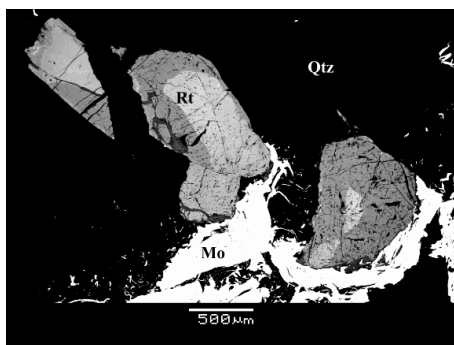


Рис. 1. Зональные кристаллы рутила (Rt) в кварц (Qtz)-молибденитовом (Mo) агрегате. Фото в отраженных электронах.

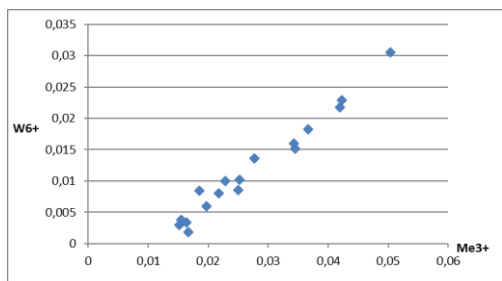


Рис. 2. График корреляции  $W^{6+}$  с  $Me^{3+} = [(Fe^{3+} + V^{3+} + Cr^{3+})_{\text{общ}} - (Fe^{3+} + V^{3+} + Cr^{3+})_{Nb}]$ .

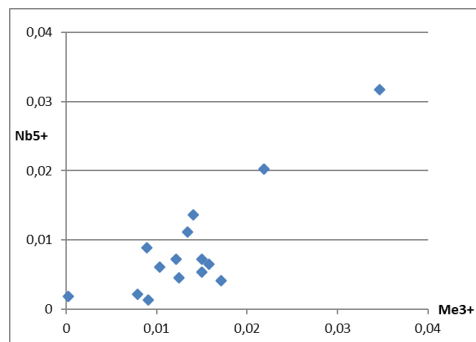


Рис. 3. График корреляции  $Nb^{5+}$  с  $Me^{3+} = [(Fe^{3+} + V^{3+} + Cr^{3+})_{\text{общ}} - (Fe^{3+} + V^{3+} + Cr^{3+})_w]$ .

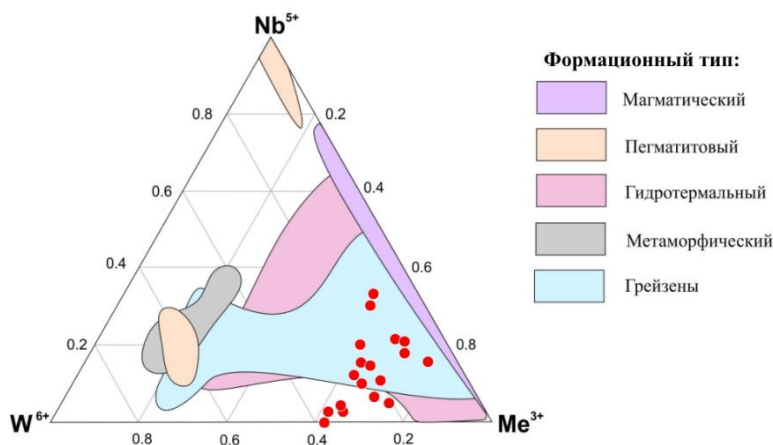
Таблица 1. Химический состав рутила верховья р. Двойная  
Весовые проценты

	1	2	3	4	5	6	7	8
TiO <sub>2</sub>	87.51	90.3	90.37	88.51	91.92	89.98	97.07	97.88
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.08	0.82	1.12	-	-	-	0.86	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.46	0.14	1.27	0.97	0.59	0.08	0.69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.83	3.08	2.94	4.01	2.96	3.79	1.11	1.37
ZrO <sub>2</sub>	0.34	0.30	0.25	-	-	-	-	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.38	1.81	0.30	5.17	1.00	1.43	0.23	0.70
SnO <sub>2</sub>	0.19	-	0.27	-	-	-	0.12	-
WO <sub>3</sub>	8.52	4.54	6.18	2.83	4.31	5.14	1.74	0.54
Сумма	4	101.3	7	8	5	2	1	8

Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму M = 1

Ti	0.909	0.924	0.924	0.904	0.938	0.927	0.969	0.973
V	0.012	0.009	0.012	-	-	-	0.009	-
Cr	0.001	0.005	0.002	0.014	0.010	0.006	0.001	0.007
Fe	0.040	0.032	0.030	0.041	0.030	0.039	0.011	0.014
Zr	0.002	0.002	0.002	-	-	-	-	-
Nb	0.002	0.011	0.002	0.032	0.006	0.009	0.001	0.004
Sn	0.001	-	0.001	-	-	-	0.001	-
W	0.030	0.016	0.022	0.010	0.015	0.018	0.006	0.002
ΣM	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
O[vac]	-	0.004	0.010	0.001	0.002	-	0.007	0.006
O	2.000	1.996	1.990	1.999	1.998	2.000	1.993	1.994

Примечание. Прочерк – элемент не обнаружен; сумма всех катионов – ΣM; предполагаемое содержание кислородных вакансий – O[vac]. Электронный микроскоп Jeol JSM-6480LV с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа, каф. петрологии МГУ, аналитик Коротаева Н.Н.



**Рис. 4.** Диаграмма составов рутила из месторождений различных формационных обстановок (точками отмечены составы рутила верховья реки Двойная, Западная Чукотка). Построена по данным (Černý et al., 1999; Černý et al., 1981; Clarke et Carruzzo, 2007; Garda et al., 2010; Graham et Morris, 1973; Zack et al., 2004).

### Список литературы:

Третьяков Ю.Д. (1974) Химия нестехиометрических оксидов. М.: Издательство МГУ. 364 с.

Černý P., Chapman R., Simmons W.B., Chackowsky L.E. (1999) Niobian rutile from the McGuire granitic pegmatite, Park County, Colorado: Solid solution, exsolution, and oxidation // American Mineralogist. V. 84. P. 754–763.

Černý P., Paul B.J., Hawthorne F.C., Chapman R. (1981) A niobian rutile-disordered columbite intergrowth from the huron claim pegmatite, southeastern Manitoba // Canadian Mineralogist. V. 19. P. 541–548.

Clarke D.B., Carruzzo S. (2007) Assimilation of country-rock ilmenite and rutile in the south mountain batholith, nova scotia, Canada // Canadian Mineralogist. V. 45. P. 31–42.

Fernández R.R., Schalamuk I.B.A., Omenetto P. (2005) Composición del rutilo como indicador de las condiciones de formación del greisen del distrito Mazán (Sn-W), provincia de La Rioja // Revista de la Asociación Geológica Argentina. V. 60, № 2, P. 259–267.

Garda G.M., Beljauskis P., D'Agostino L.Z., Wiedenbeck M. (2010) Tourmaline and Rutile as Indicators of a Magmatic-hydrothermal Origin for Tourmalinite Layers in the São José do Barreiro Area, NE Ribeira Belt, Southern Brazil // Geol. USP. V. 10, №. 3. P. 97–117.

Graham J., Morris R.C. (1973) Tungsten- and antimony-substituted rutile // Mineralogical magazine. V. 39. P. 470–473.

Zack T., Eynatten H., Kronz A. (2004) Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies // Sedimentary Geology. V. 171. P. 37–58.