

В.А. КОРНЕТОВА, В.С. МАЛОВ, С.С. СТЕПАНОВ, Н.Д. СЕРЕБРЕНИКОВА

О МИНЕРАЛОГИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ПСЕВДОМОРФОЗ ПО ИЛЬМЕНИТУ  
ИЗ ПЕГМАТИТОВ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Псевдоморфозы по ильмениту, часто светлоокрашенные, с давних пор называются лейкоксенами (лейкос – белый, ксенос – чужой, с греческого). Считается, что это беловатое вещество – продукт изменения ильменита – представляет собой сфен в тонкораспыленном состоянии. Очень часто, однако, эти псевдоморфозы состоят из твердого каркаса, представленного окислами титана (рутил и брукит, рутил и анатаз), заполненного беловатыми, сероватыми или зеленоватыми землистыми массами различного и часто неопределенного состава.

В гранитных пегматитах ильменит, отложившийся на ранних стадиях развития процесса, обычно замещается сростаниями вышеперечисленных окислов титана [1–3].

Брукит и анатаз как более низкотемпературные разновидности окиси титана по сравнению с рутилом редко образуют самостоятельные псевдоморфозы, чаще всего они встречаются в тесной ассоциации друг с другом.

Иногда, помимо псевдоморфоз, они располагаются поблизости в трещинках, ассоциируя с минералами, возникающими при гидротермальной переработке более ранних минералов пегматита, таких, как поздние гидрослюды, прозрачный поздний альбит и т.д.

К. Бехтигер [4] подсчитал для альпийских жил Швейцарии, что из 100 случаев – 99 лейкоксенов содержат рутил и совместно с ним анатаз, а присутствие брукита вместе с вышеупомянутыми минералами отмечается лишь в 5 случаях. По его мнению, брукит из альпийских жил Граубюнден (Швейцария) возник из гидротермальных растворов, температура которых была 160–190° и рН среды равна 7.

Анатаз-брукитовые лейкоксены встречаются также в экзоконтактных фенитизированных породах интрузии миаскитов [5] и, по-видимому, возможны и во многих других случаях.

В описываемых камерных гранитных пегматитах ильменит не сохранился, но, судя по псевдоморфозам, он образовывал тончайшие (менее 0,01 мм толщиной) пластины, довольно большие по площади, достигающие размера ладони. Ильменит расщепал блоки микроклина в разных направлениях, возможно, развиваясь по трещинам.

При детальном изучении этих листоватых псевдоморфоз при большом увеличении отчетливо видно, что они состоят из тонких красноватых иголок, закономерно сростающихся друг с другом под углом 60° (типа сагенита) и образующих как бы решетку скелетного вида (рис. 1). Последняя, вероятно, наследует тригональную симметрию ильменита, по которому она развивается. На снимке (рис. 1), сделанном под электронным микроскопом, отчетливо видны грани головок кристаллов рутила. Каждая "иголочка" рутила вполне прозрачна, окрашена в красновато-желтый цвет, показатель преломления очень высокий, погасание прямое. Принадлежность к рутиллу подтверждается рентгеном.

Иногда, помимо рутила, здесь же присутствуют две остальные модификации  $TiO_2$ : брукит в виде пластинчатых кристаллов и анатаз в виде острых бипирамидок.

Кроме минералов окислов титана, под бинокляром отчетливо видна пылеватая примесь, придающая лейкоксену светло-серый цвет и рыхлую землистую фактуру. На снимке, сделанном под электронным микроскопом, (рис. 1), хорошо видны плохо оформленные чешуйчатые кристаллы, собранные в розетки (рис. 2), которые оказались редким минералом – черчитом (см. ниже).

Любопытно, что рутил образуется *in situ* и в отличие от брукита и анатаза за пределами псевдоморфоз не встречается.

**Брукит – ромбическая модификация  $TiO_2$ .** Развивается в хороших кристаллах, явно превосходящих своими размерами все остальные модификации  $TiO_2$ . Он в

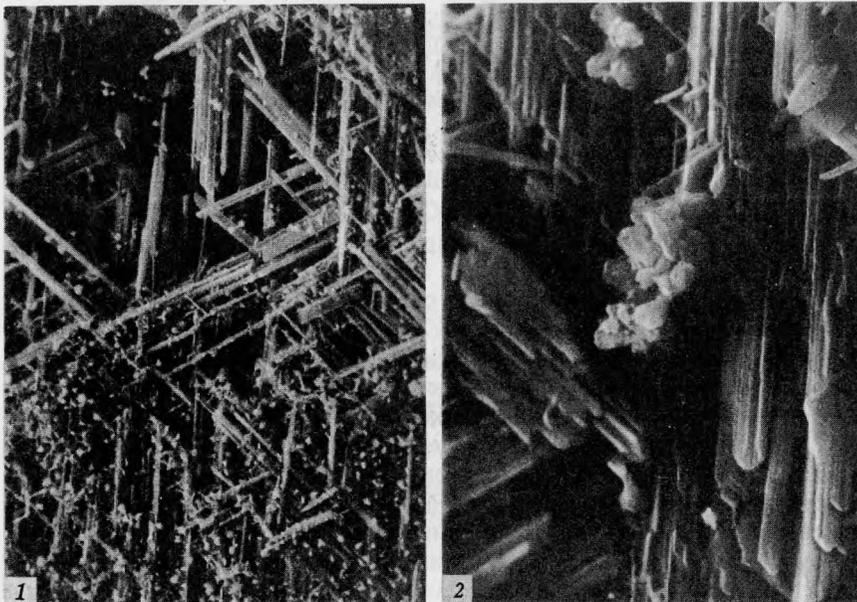


Рис. 1. Рутиловая псевдоморфоза по ильмениту. Снимок перпендикулярен  $L_3$  ильменита  
Рутил в столбчатых кристаллах. Белые комочки – чёрчит, увел. 650 (электронный микроскоп)

Рис. 2. Розетка-друза кристалла чёрчита (размер 8 мкм) на столбчатом рутиле, увел. 3250 (электронный микроскоп)

данном случае, в противоположность описанию К. Бехтигера, преобладает и количественно. Кристаллы брукита пластинчатые по (100) и достигают 2–3 мм. Всегда развиты грани  $x$  (102),  $e$  (122),  $a$  (100) и  $m$  (110). Последние исштрихованы параллельно оси  $c$  (рис. 3). Окраска пятнистая и распределяется по зонам: желтая (ж), черная (ч) и промежуточная между ними грязно-зеленая (г.з.). Черная окраска развита со стороны грани  $x$  (102), а от  $m$  (110) всегда идут светло-желтые совершенно прозрачные участки (рис. 4). Распределение окраски напоминает "конвертик" или песочные часы, т.е. осуществляется по секторам (рис. 3–5). Контуры окрашенных участков имеют прерывистый ступенчатый рисунок. Академик А.В. Шубников объяснял такое явление существованием "закона Бекке": "реальный кристалл сложен пирамидами роста, которые физически различны" [6]. С другой стороны, непостоянное отношение скоростей роста граней также играет главенствующую роль.

В нашем случае пирамиды роста  $\langle 021 \rangle$  окрашены в черный цвет, а пирамиды роста  $\langle 021 \rangle$  в грязно-зеленый цвет.

В серии работ Н.Ю. Икорниковой [6, 7, 8] приводится подробное объяснение развитию секториальной окраски брукита, а также и ее хромофорам. По ее мнению, прерывистый рисунок – контур пирамид роста, дающий угловатые ломаные линии, свидетельствует о "порционном" поступлении примесей в растущий кристалл, которые тормозили его рост по  $\langle 001 \rangle$ , а затем следовало максимально быстрое зарастание [6, с. 260].

Вследствие гексагональности брукита по (100) имеет место структурная сходственность граней (001) и (021). В результате этими гранями поглощается одна и та же примесь, окрашивающая участки кристалла в один и тот же цвет, но разной интенсивности [7]. Хромофоры, по мнению Н.Ю. Икорниковой, закисное  $Fe$  (зеленый цвет) и окисное  $Fe$  (желтый цвет), входящих в состав включений.

В работе [8] делается предположение, что в желтых участках брукит несет примесь гематита ( $Fe_2O_3$ ), а в зеленых – колумбит, содержащий закисное железо и занимающий наивыгоднейшие позиции в решетке брукита. Отсюда вытекает и приуроченность примесей только к определенным пирамидам роста –  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 021 \rangle$ .

В работе К. Бехтигера [4], описывающего брукит из альпийских жил Швейцарии, отмечается, что еще в 1929 г. Арнольд спектрально установил в черных зонах брукита

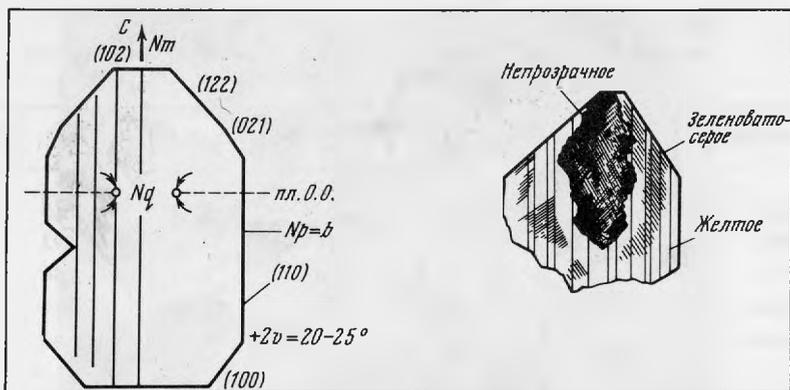


Рис. 3. Характер развития граней плоского кристалла брукита, его оптическая ориентировка и распределение окраски

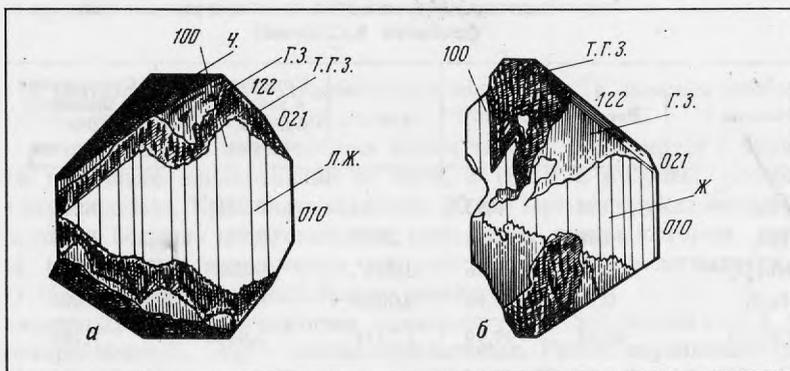
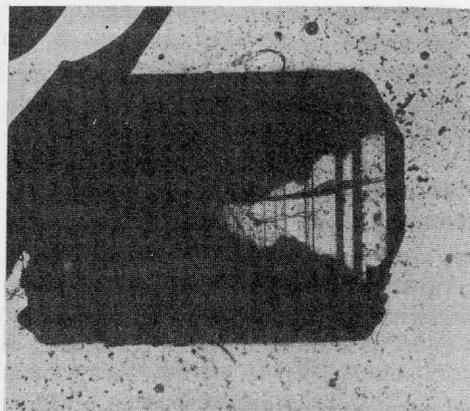


Рис. 4. Распределение окраски в кристаллах брукита: черная (ч.), темно-грязно-зеленая (т.г.з.), грязно-зеленая (г.з.), желтая (ж.), лимонно-желтая (л.ж.)

Рис. 5. Кристалл брукита в иммерсионном препарате при одном никеле, увел. 20

Отчетливо видна секториальная окраска. По пирамидам роста  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 021 \rangle$  кристалл окрашен очень интенсивно, штриховка параллельна оси  $c$ . В перпендикулярном направлении к штриховке, т.е. от грани  $(010)$  брукит бесцветен



Nb и Fe, а в 1957 г. Втеленский обнаружил в черных участках брукитов из трещин в гнейсах Чехословакии до 1% Nb и Fe.

В описываемых нами образцах брукита спектральным анализом были установлены: Ti – линии выше средней интенсивности; Fe, Y – средние "+"; Si, Nb – средние; Sr, Ce – слабые; Mg, Al, Ca – очень слабые; Ta, Ge – следы.

В связи со всем вышеизложенным мы посчитали необходимым изучить на рентгеновском микроанализаторе состав желтой и черной зон в бруките.

Предварительные исследования однородности желтой и черной зон на сканирующем электронном микроскопе (при увеличении до 10 000), сделанные на свежем

Таблица 1  
Рентгеноспектральный анализ желтой (1) и черной (2) зон в бруките  
(аналитик В.С. Малов)

Окислы	Вес. % (1)	$\alpha$	Содержание в эл. яч.	Вес. % (2)	$\alpha$	Содержание в эл. яч.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,53	0,0316	0,1044	1,72	0,0215	0,0706
TiO <sub>2</sub>	92,29	1,1550	3,8166	92,63	1,1593	3,8097
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,09	0,0233	0,0769	4,60	0,0346	0,1137
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,16	0,0006	0,0019	0,41	0,0018	0,0059
Сумма	98,07	1,2105	3,9998	99,36	1,2172	3,9999

Примечание.  $K_1 = 0,302625$ ,  $K_2 = 0,3043$ .

Таблица 2  
Рентгеноспектральный анализ анатаза  
(аналитик В.С. Малов)

Окислы	Вес. %	K 100%	$\alpha$	Содержание в элементар. ячейке катиона	Содержание в элементар. ячейке кислорода	$W_K$
FeO	0,91	0,93	0,012	0,038	0,038	0,076
TiO <sub>2</sub>	94,58	96,46	1,207	3,901	7,802	15,604
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,42	2,46	0,018	0,058	0,145	0,29
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,14	0,0006	0,002	0,004	0,01
Сумма	98,05	99,99	1,2376	3,999	7,989	15,98

Примечание.  $K = 0,3094$ .

поперечном сколе, захватывающем обе зоны (ж. и ч.), не обнаружили никаких включений и никакой разницы в строении между желтым и черным участками. Однако рентгеноспектральный анализ этих зон установил некоторую разницу в их составе (табл. 1).

1.  $(\text{Fe}_{0,26}^{3+}\text{Ti}_{0,954}\text{Nb}_{0,019}\text{Ta}_{0,000(5)})_{0,999(5)}\text{O}_{1,997}$
2.  $(\text{Fe}_{0,018}^{3+}\text{Ti}_{0,952}\text{Nb}_{0,028}\text{Ta}_{0,001})_{0,999}\text{O}_{2,006}$ .

Таким образом, в желтой зоне, несмотря на расчет с учетом Fe<sup>3+</sup>, кислорода чуть маловато, а в черной, напротив, некоторый избыток. Это обстоятельство свидетельствует о справедливости предположения, высказанного ранее Н.Ю. Икорниковой о том, что в желтой зоне содержится Fe<sup>3+</sup>, а в черной Fe<sup>2+</sup>.

Мы рассчитали примеси Nb и Ta на минерал-примесь из группы воджинита. В желтой зоне расчет на все Fe<sup>3+</sup> все же обнаружил уже значительный недостаток кислорода. Это, возможно, связано с недоопределением Nb и Ta в этом анализе также.

Fe<sup>3+</sup> (Fe<sub>1,2773</sub><sup>3+</sup>Nb<sub>1,6707</sub>Ta<sub>0,0519</sub>)<sub>2,999</sub>O<sub>7,7219</sub>, а в черном — Fe<sub>0,999</sub>(Fe<sub>0,485</sub> × Nb<sub>2,387</sub>Ta<sub>0,127</sub>)<sub>2,999</sub>O<sub>8,014</sub>, напротив, избыток кислорода. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что часть Fe<sup>3+</sup> в этой формуле взята с избытком, что количество Fe<sup>2+</sup> надо при расчете увеличить.

В желтой зоне брукита железа больше, чем в черной, но менее Nb и Ta. Вследствие того, что в бруките даже на электронном микроскопе не удалось обнаружить неоднородность, можно предположить, что Nb и Ta являются изоморфными примесями этого минерала, тем более, что количество пятиокисей не покрывает количество железа (последнее в избытке) при расчете анализа на минералы группы колумбита-танталита или воджинита. Очень возможно, что присутствие трехвалентного железа, изоморфно замещающего титан, компенсируется пятивалентными Ta и Nb.

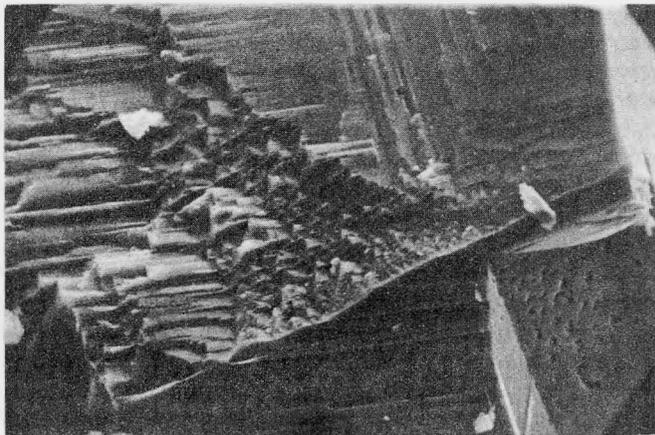


Рис. 6. Свежий излом анатаза в электронном микроскопе. увел. 3250. В правом нижнем углу отчетливо виден кристалл анатаза, переполненный клиновидными включениями

Впервые в анатазе и бруките количественно определен Ta, помимо ниобия, что мог дать только рентгеноспектральный анализ.

Анатаз — тетрагональная модификация окиси титана. Ассоциирует с брукитом, располагаясь несколько изолированно от него, а также с кварцем, прозрачным альбитом, гидрослюдами. Кристаллы анатаза в 20 раз меньше брукитовых. Обычно это двуконечные острые тетрагональные пирамиды, грани которых покрыты штриховкой (совершенно аналогичные тем, что встречаются в пегматитах Адун-Чолона [2]). Цвет его иссиня-черный, блеск граней алмазный.

Под поляризационным микроскопом плеохроирует в зеленовато-серых тонах:  $N_e$  — густо-серо-зеленый,  $N_o$  — светло-серо-зеленый. Гаснет параллельно следам спайности. Расчет рентгеноспектрального анализа (табл. 2) привел к формуле, которая соответствует анатазу с небольшой примесью железа, ниобия и тантала, унаследованных им из ильменита.

При пересчете анализа мы подсчитали все железо за двухвалентное, и обнаружился некоторый дефицит кислорода, в то время как при пересчете с трехвалентным железом, напротив, оказался избыток его. В связи с этим мы допустили возможность присутствия в анатазе фазы типа воджинита (или, по другой терминологии, — моноклинного танталита), содержащей и  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ :  $(Fe_{0,038}Ti_{3,901} \times Nb_{0,058}Ta_{0,002})_{3,999}O_{7,987}$ .

Изучение свежего скола анатаза в электронном сканирующем микроскопе обнаружило, помимо многоблочности его строения и ступенчатости излома (рис. 6), включения клиновидной формы размером 1,5–2 мкм, возможно, принадлежащие фазе типа воджинита.

В случае с анатазом примеси рассчитываются лучше, чем в зонах брукита. Возможно, это объясняется более низкой температурой образования этого минерала по сравнению с брукитом, отсюда и меньшее содержание пятиокисей в минералообразующих растворах и даже выпадение самостоятельной фазы (воджинита?).

Судить точно о температуре выделения всех трех модификаций  $TiO_2$  трудно, хотя, вероятнее всего, здесь имеет место такая последовательность: рутил, брукит, анатаз. Все три минерала — продукт поздней гидротермальной деятельности пегматита, подобной той, которая протекает в альпийских жилах Швейцарии.

В псевдоморфозах по ильмениту в тесной ассоциации с рутилом развивается еще один минерал, образующий мельчайшие чешуйчатые пластинки плохо оформленных кристаллов, собранные в розетки они хорошо видны на электронографическом снимке (рис. 2) в виде белых комочков на балках рутила.

На рентгеновском электронном микроанализаторе "Камебакс" (аналитик С.С. Степанов) был установлен состав этого чешуйчатого минерала: P, Y, Ca, Si около 5%, Al — 2–2,5%, Ti — (последний элемент, вероятно, принадлежит рутилу, на котором прикрепилась розетка-друзочка анализируемого минерала).

Эти данные с учетом морфологических особенностей и генезиса позволяют предположить в чешуйчатом минерале – чёрчит –  $(\text{TR}, \text{Ca})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – водный фосфат иттрия. Присутствие в составе этого минерала Si и Al также правомерно, если учесть работы В.И. Нонешниковой [9], где в чёрците отмечается 2,48%  $\text{SiO}_2$  и В.Ю. Эшкина [10], где  $\text{SiO}_2 = 2,10\%$ , а также исследование А.В. Костерина и др. [11], описывающих в чёрците содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,82\%$  и  $6,23\%$ .

В.Ю. Эшкин [10] объясняет возможность замещения  $[\text{PO}_4]^{-3}$  группой  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  незначительной разницей в их размерах, хотя А.В. Костерин [11] считает присутствие Si механической примесью кварца.

Морфологически чёрчит из лейкоксенов весьма похож на ранее описанные различными авторами его выделения, наблюдаемые под бинокляром: коломорфные, почковидные, натечные агрегаты, отдельные образования, напоминающие плохо оформленные кристаллы, а также "сферолитообразные агрегаты очень мелких вытянутых чешуек" [9, 11].

Содержание иттрия, обнаруженное спектральным анализом в бруките, по-видимому, связано также с примесью чёрчита.

В СССР чёрчит встречен в коре выветривания, развившейся на щелочных породах Красноярского края [9], на лампрофирах Приморья [11], на гранитных пегматитах Южного Урала [10], и считается типичным гипергенным минералом. В нашем случае совершенно аналогично позднегидротермальному чёрчиту из пегматитов Кента в Казахстане [12] наш чёрчит также образовался в позднегидротермальную стадию жизни пегматита, когда ее разрушающему действию подвергаются ранее отложившиеся иттрийсодержащие минералы, такие, как гадолинит, например [13].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н. Лабунцов. О нескольких новых минералах из Ильменских гор. – Тр. Минералогического музея АН СССР. М.: Наука, 1950, вып. 2.
2. В.А. Корнетова. Брукит и анатаз в пегматитах Восточного Забайкалья. Тр. Минералогического музея АН СССР. М.: Наука, 1954, вып. 6.
3. М.Б. Чистякова, М.Е. Казакова. Ильменит и продукты его изменения из хрусталоносных пегматитов Кента (Центральный Казахстан). – В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1975, вып. 24.
4. К. Bächtiger. Schweiz. Min. und Petr. Mitt., 1965, В. 45, Н. 1.
5. А.Г. Жабин, Г.Н. Мухитдинов, М.Е. Казакова. Парагенетические ассоциации акцессорных минералов редких элементов в экзоконтактовых фенитизированных породах интрузии миаскитов Вишневых гор. – Тр. ИМГРЭ, 1960, вып. 4.
6. Н.Ю. Икорникова. К морфологии брукита. – Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1948, ч. 77, № 4.
7. Н.Ю. Икорникова. Окраска брукита. – ДАН, 1948, т. 59, № 8.
8. Н.Ю. Икорникова. Примеси в бруките. – ДАН СССР, 1948, т. 59, № 9.
9. В.И. Нонешникова. Чёрчит из Красноярского края. – Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1960, ч. 89, вып. 2.
10. В.Ю. Эшкин, С.А. Руденко, Т.А. Бакланова. Чёрчит из пегматитовых жил Южного Урала. – Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1967, ч. 96, вып. 6.
11. А.В. Костерин, К.Н. Алехина, В.Е. Кизньора. Чёрчит из Приморья. – Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1963, ч. 92, вып. 6.
12. М.Б. Чистякова. Минералогические и генетические особенности хрусталоносных пегматитов Кента. – В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1974, вып. 23.
13. В.А. Корнетова, М.Е. Казакова, В.Б. Александров. Окисленный кристаллический гадолинит из хрусталоносных пегматитовых жил Сибири. – Тр. Минералогического музея АН СССР. М.: Наука, 1966, вып. 17.