

ГЕОХИМИЯ ТИТАНА И ФОРМЫ ЕГО НАХОЖДЕНИЯ В МЕТАСОМАТИТАХ СКАРНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

© 2003 г. С. М. Александров, М. А. Тронева

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
119991 ГСП-1, Москва, ул. Косыгина, 19*

Поступила в редакцию 25.04.2001 г.

Рассмотрено последовательное изменение форм нахождения титана в процессе формирования магнезиальных и известковых скарнов прогрессивного этапа метасоматизма карбонатных пород в контактах интрузий разного петрохимического состава. Изучено вхождение этого амфотерного элемента в простые и сложные оксиды: от титанатов до боратов, а также его изоморфизм в породообразующих силикатах. Показано, что в магнезиальных скарнах преимущественно распространены титанаты и титанобораты с разными количествами магния, мольное отношение Mg/Ti в которых изменяется от нуля до 5, тогда как в известковых скарнах титан представлен перовскитом и Ti -содержащими силикатами. Показано, что преимущественным источником титана являются магматогенные флюиды при подчиненной роли аутигенного титана метасоматически изменяемых карбонатных толщ. В изученных минералах проявлено изоморфное замещение титана оловом, ванадием, а также железом и алюминием. Приведены данные о химическом составе титанатов, боратов и силикатов скарнового генезиса и проведено сопоставление составов титанатов магнезиальных кальцифиров с таковыми в петрохимически подобных им карбонатитах.

Объектами исследования избраны скарновые ореолы интрузий, в которых проявлены различные, но генетически взаимосвязанные минеральные формы нахождения титана. Это изученные нами скарны из ореолов Тажеранской интрузии щелочных сиенитов и Озерской массива габброидов в Прибайкалье, борсодержащие мраморы месторождений Хол Кол и Чхейн в Северной Корее и горы Брукс на Аляске, США, кальцифиры и скарны Полярной Якутии, массива Кондёр в Хабаровском крае, Кала-и-Асад, Кандагар в Афганистане, Скаут Хилл, Ларн, в Северной Ирландии, карьер Калькар в Калифорнии, США, родохрозит-тефроитовые породы Среднего Урала и другие. В целом они выявляют геохимическое поведение и изменение минералогии титана в магнезиальных, известковых и марганцевых скарнах на прогрессивном и регрессивном этапах метасоматического изменения вмещающих интрузии карбонатных пород.

Известно, что магматические породы (от щелочных габброидов или гранитов до сиенитов, включая нефелиновые их виды) характеризуются повышенными содержаниями титана, что рассмотрено в работе В.В. Щербины [1]. Данные А.А. Конева и В.С. Самойлова [2] свидетельствуют, что в рудных пироксенитах Тажеранского щелочного массива количества TiO_2 суммарно достигают 9 мас. %. При этом в слагающих их пироксенах содержится менее 1%, но большая его часть заключена в составе оксидов. В карбонатитах и габброидах присутствуют ильмениты и перовскиты

переменного состава, содержащие и редкие металлы (V, Zr, Nb и другие) [1, 2].

Исследования [2–11] показали, что увеличение основности и щелочности расплавов, сопредельных со скарнами прогрессивного (магматического) этапа метасоматизма, является следствием ассимиляции вмещающих карбонатных пород перегретыми гранитными расплавами. Породообразующие и рудные минералы интрузивных пород концентрируют Ti . В базитах наиболее распространены являются ильмениты, титансодержащие магнетиты и шпинели, что не исключает вхождения Ti в пироксены (авгиты до 3 мас. % TiO_2), амфиболы и биотиты. В щелочных породах нередок титанит и другие силикаты с титаном, а в гранитоидах – биотит и титанит.

Постмагматические изменения породообразующих минералов интрузий способствуют миграции Ti в составе флюидов в ореол метасоматических пород. В последних отчетливо прослеживается ряд генетически взаимосвязанных форм нахождения Ti : от изоморфной примеси в породообразующих и рудных минералах до собственных его форм (от простых до сложных оксидов, оксиборатов и новообразующихся силикатов). В ранних метасоматитах экзоконтакта титан присутствует в титанфассаитах (до 3.9%), а на постмагматическом этапе – и в титанклиногумитах (до 0.1%) [2]. Скарновые минералы жильно-штокверковых тел метасоматитов, удаленных от интрузий, обеднены Ti по сравнению со скарнами непосредственных контактов. Это свидетельствует об ограни-

ченной миграционной способности Ti, которая ниже, чем у Si, Fe и Al.

ТИТАН В МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНАХ ПРОГРЕССИВНОГО ЭТАПА ИЗМЕНЕНИЯ ДОЛОМИТОВ

Метасоматизм карбонатных пород проявлен в образовании зональных скарновых тел в экзоконтактах магм широкого петрохимического спектра их состава. Возникающие скарновые ореолы различны по сложности строения и минеральному составу слагающих их зон. В них повсеместно наблюдается развитие скарнов, сопредельных с неизменными породами интрузий и обрамленных кальцифирами, с последующим переходом последних в периклазовые мраморы и доломиты. В зависимости от магнезиальности карбонатных толщ происходит образование магнезиальных или известковых скарнов, минеральный состав которых определяется *T-P-X*-условиями прогрессивного метасоматизма [12, 13]. Приводимые в этой работе данные характеризуют преимущественно гипабиссальные скарны.

Ореолы метасоматически измененных карбонатных пород около Тажеранской интрузии имеют зональное строение. Скарновые тела локализованы как в непосредственных контактах с магматическими породами, так и в тектонически нарушенных доломитах, где они представлены восстающими жильно-штокверковыми телами. Размеры скарновых ореолов широко варьируют и составляют от дециметров до сотен метров. Минеральные формы нахождения Ti качественно и количественно различны в разных зонах реакционных колонок и типах скарновых залежей.

Метасоматическая зональность магнезиальных скарнов гипабиссальной фации в контактах Тажеранской интрузии представлена шпинель-пироксеновыми скарнами, локальным проявлением монофорстеритовых скарнов, кальцифирами, содержащими силикаты (форстерит и гумиты) и шпинель в обрамлении периклазовых, интенсивно бруситизированных, мраморов, переходящих в доломиты [13]. Можно констатировать, что преобладающее распространение имеют примитивные виды зональности, локально усложняемые наличием зон, слагаемых высокотемпературными абиссофобными минералами (периклазом, монтichelлитом, геленитами) [5–8]. В каждой из зон ореола выявляется определенная последовательность образования метасоматических минералов. Первыми отлагаются силикаты, затем – оксиды Al и Fe и, позже, Ti (табл. 1), ассоциирующие с кальцитом, количество которого определяется отношением Mg/Ca в замещаемых доломитах и правилом сохранения объема замещенных и новообразованных пород при метасоматизме [3].

Широкое распространение ритмично-полосчатых скарнов и кальцифиров во внешнем ореоле Тажеранской интрузии отражает термодинамически неравновесные условия развития прогрессивного метасоматизма доломитов. Ими обусловлено прохождение совокупных, последовательно-параллельных конкурирующих химических реакций с образованием упорядоченных, самоорганизованных текстур пород, нередких и в магнезиальных, и в известковых скарнах [12, 13]. Изучение минералов ритмично-полосчатых кальцифиров показывает, что присутствующие в них оксиды характеризуются почти постоянным составом и высокой магнезиальностью (табл. 1 и др.).

На магматическом (прогрессивном) этапе замещения доломитов концентраторами Ti являются пироксеновые скарны и кальцифиры. Это связано с гетеровалентным замещением $2Al$ или $2Fe^{3+}$ суммой $(Ti^{4+} + Mg)^{6+}$ в фассаитах, слагающих зону, сопредельную с внедряющимся расплавом. А.А. Коневым и В.С. Самойловым [2] на примере Тажеранского скарнового поля в Прибайкалье показано, что фассаит жильных скарнов содержит от 0,25 до 1 мас. % TiO_2 , тогда как в титанфассаитовой зоне, сопредельной с сиенитами, установлено до 4% TiO_2 . Ими же отмечено, что при нефелинизации пироксеновых скарнов содержание TiO_2 в них уменьшается до 0,1%, что отражает перераспределение этого элемента. Преимущественным источником Ti при метасоматизме карбонатных пород следует полагать магматические флюиды, исходящие от расплавов изменяющейся основности, а увеличение их щелочности сопровождается дополнительной миграцией Ti, что согласуется с его отсутствием в мраморах Тажерана [2] и подтверждено нашими данными (табл. 1, ан. 10 и 11).

Настоящее исследование состава титансодержащих и других породообразующих и рудных минералов в метасоматитах Тажерана с применением микросондового анализа пополняет данные А.А. Конева [2, 9]. В совокупности с привлеченными литературными источниками это показывает последовательность образования минералов титана в магнезиальных и известковых скарнах. При этом становится возможным сопоставить их с данными о геохимии Ti и в марганцевых скарнах.

Ранними минералами Ti приконтактовых метасоматитов являются титанаты магния в магнезиальных скарнах по доломитам или титанаты кальция в известковых скарнах монтichelлитового и мелилит-мервинитового состава. В присутствии марганца ограниченное распространение получают его титанаты. Они представлены гейкилитом $MgTi^{4+}O_3$, перовскитом $CaTi^{4+}O_3$ и пирофанитом $MgTi^{4+}O_3$ (с некоторым количеством изоморфных с титаном Al, Fe^{2+} и Fe^{3+}). Их распростране-

Таблица 1. Состав форстерита, кальцита и Ti-Al-магномагнетита в ритмично-полосчатых кальцифирах берегового обнажения озера Байкал, Тажеран, Прибайкалье, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sb ₂ O ₃	0.02	0.00	0.07	0.04	0.04	0.00	0.01	0.03	0.00	0.12	0.12
TiO ₂	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02	0.04	15.48	17.03	14.08	0.00	0.00
SnO ₂	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.05	0.05	0.22	0.00	0.14
SiO ₂	42.38	42.52	42.22	41.82	42.11	42.35	0.11	0.04	0.08	0.03	0.04
Al ₂ O ₃	0.14	0.08	0.03	0.00	0.00	0.08	3.11	3.61	2.76	0.04	0.03
Cr ₂ O ₃	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05	0.02	0.04	0.00	0.00
MgO	56.32	56.17	56.45	57.21	56.73	56.17	21.01	19.84	17.65	1.30	1.46
FeO	0.61	0.62	0.64	0.68	0.71	0.81	56.61	55.65	61.87	0.00	0.02
MnO	0.04	0.08	0.06	0.08	0.03	0.10	1.46	1.47	1.24	0.06	0.01
CaO	0.17	0.09	0.06	0.09	0.02	0.14	0.07	0.00	0.06	53.95	53.92
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.04	0.05	0.00	0.09	0.11	0.00	0.05	0.01
CO ₂	–	–	–	–	–	–	–	–	–	44.03	44.16
Σ	99.89	99.59	99.47	99.99	99.72	99.69	98.05	98.14	97.99	99.58	99.91
Кристаллохимическая формула минералов:											
Mg	1.995	1.995	1.995	1.995	1.995	1.995	0.65	0.59	0.53	0.03	0.35
Fe ²⁺	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.31	0.37	0.435	0.00	0.00
Mn ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.035	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.97	0.965
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.12	1.08	1.18	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.14	0.11	0.00	0.00
Ti ⁴⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.39	0.355	0.00	0.00
Mg	–	–	–	–	–	–	0.38	0.39	0.355	–	–
CO ₃ ²⁻	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.00	1.00
Si ⁴⁺	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	–	–	–	0.00	0.00
O ²⁻	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	–	–

Примечание. Полосы в ритмах, слагаемые: 1–6 – форстеритом, 7–9 – Al-Ti-содержащим магномагнетитом, 10 и 11 – кальцитом, содержащим от 3 до 3.5 мол. % MgCO₃, совместно слагающих форстерит-кальцитовые ритмы с рудным минералом. Здесь и в других таблицах все железо в минералах определено как FeO. При расчете формул минералов, содержащих Fe₂O₃, поправка на дополнительное количество кислорода в сумму компонентов не вводилась.

ние в экзоконтактах интрузий часто ограничено зонами мраморов и кальцифиров.

Кроме метасоматитов Тажеранского скарнового поля нами изучены гейкилиты, титансодержащие оксиды и сопутствующие им минералы из мраморов месторождения Хол Кол, рудное поле Суан, и из варвикитсодержащих кальцифиров Чхьян в Северной Корее, из кальцифиров Докучанского, Титовского и других месторождений хр. Черского в Северной Якутии. Исследован состав перовскитов из скарнов и кальцифиров Эфкачанского месторождения Селенняхского кряжа в Полярной Якутии, Прибайкалья (контактные ореолы Озерского массива щелочных габброидов), Скаут Хилл, Ларн, в Северной Ирландии, массива Кондёр в Хабаровском крае и Кала-и-Асад, Кандагар, в Афганистане, а пиррофанита – из марганцевых скарнов Малоседельниковского месторождения на Среднем Урале. Полученные данные сопоставлены с составом гейкилитов из скарновых проявлений США, Пакистана и Италии [2, 14–16]. Для сравнения представлены данные о формах нахождения Ti в ритмично-полосчатых карбонатитах Якупиранги, провинция Сан-Пауло, Бразилия, петрохимия, минералогия и текстуры которых фактически аналогичны кальцифирам магнезиально-скарновых месторождений.

Кроме метасоматитов Тажеранского скарнового поля нами изучены гейкилиты, титансодержащие оксиды и сопутствующие им минералы из мраморов месторождения Хол Кол, рудное поле Суан, и из варвикитсодержащих кальцифиров Чхьян в Северной Корее, из кальцифиров Докучанского, Титовского и других месторождений хр. Черского в Северной Якутии. Исследован состав перовскитов из скарнов и кальцифиров Эфкачанского месторождения Селенняхского кряжа в Полярной Якутии, Прибайкалья (контактные ореолы Озерского массива щелочных габброидов), Скаут Хилл, Ларн, в Северной Ирландии, массива Кондёр в Хабаровском крае и Кала-и-Асад, Кандагар, в Афганистане, а пиррофанита – из марганцевых скарнов Малоседельниковского месторождения на Среднем Урале. Полученные данные сопоставлены с составом гейкилитов из скарновых проявлений США, Пакистана и Италии [2, 14–16]. Для сравнения представлены данные о формах нахождения Ti в ритмично-полосчатых карбонатитах Якупиранги, провинция Сан-Пауло, Бразилия, петрохимия, минералогия и текстуры которых фактически аналогичны кальцифирам магнезиально-скарновых месторождений.

Таблица 2. Состав минералов из борсодержащих метасоматитов, содержащих варвикит, из месторождения Чхьян, Северная Корея, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
TiO ₂	0.00	0.05	0.00	0.00	0.02	0.04	98.98	61.40	20.33	20.88	20.00
SnO ₂	0.00	0.00	0.07	0.05	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.02	0.02
SiO ₂	0.02	0.02	0.00	41.61	0.00	0.03	0.06	0.03	0.02	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.05	0.08	0.00	0.03	68.47	68.78	0.14	0.07	4.89	4.88	4.24
MgO	20.44	20.01	2.18	54.33	26.33	25.80	0.29	18.42	39.37	38.27	38.30
FeO	0.40	0.85	0.09	2.86	4.87	5.01	0.49	15.81	8.00	8.46	10.32
MnO	0.03	0.13	0.03	0.09	0.05	0.06	0.00	1.47	0.10	0.16	0.16
CaO	31.83	32.01	53.42	0.02	0.02	0.00	0.10	0.00	0.01	0.05	0.05
ZnO	0.06	0.00	0.00	0.08	0.13	0.15	0.03	0.00	0.08	0.18	0.10
B ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	–	24.86	24.62	24.61
CO ₂	47.33	47.20	44.33	–	–	–	–	–	–	–	–
Σ	100.16	100.35	100.13	99.06	99.89	99.87	100.11	97.24	97.68	97.52	98.00

Кристаллохимическая формула минералов:

Mg	0.995	0.99	0.05	1.97	0.950	0.935	0.00	0.65	1.00	0.975	1.00
Fe ²⁺	0.005	0.01	0.00	0.03	0.045	0.065	0.00	0.32	0.00	0.025	0.00
Mn ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.005	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	1.00	1.00	0.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.035	0.005	0.00	0.14	0.125	0.18
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	1.96	1.965	0.00	0.00	0.14	0.135	0.12
Ti ⁴⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	–	0.995	1.00	0.36	0.37	0.35
Mg	–	–	–	–	–	–	–	–	0.36	0.37	0.35
CO ₃ ²⁻	2.00	2.00	1.00	–	–	–	–	–	–	–	–
Si ⁴⁺	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B ³⁺	–	–	–	–	–	–	–	–	1.00	1.00	1.00
O ²⁻	–	–	–	4.00	4.00	4.00	2.00	3.00	4.00	4.00	4.00

Примечание. 1 и 2 – доломит, 3 – кальцит, 4 – форстерит, 5 и 6 – шпинель, 7 – рутил, 8 – гейкилит, 9–11 – варвикит.

ГЕНЕЗИС И СОСТАВ ТИТАНАТОВ МАГНИЯ

Состав гейкилита в мраморах и кальцифирах непостоянен и характеризуется изменением мольных содержаний ильменитового минала, Fe²⁺Ti⁴⁺O₃, варьирующих в магнезиальных скарнах от 2 до 35 мол. % (табл. 2, 3). Этот минерал из месторождений Хол Кол, Северная Корея, и Риверсайд в Калифорнии, США, высокомагнезиален, тогда как его железосодержащие разности обнаружены при настоящем исследовании в Чхьяне, Северная Корея [17], и известны в шпинель-клиногумит-форстеритовых кальцифирах экзоконтактового ореола монзонитового массива Бергелл на границе Италии и Швейцарии [16]. В последнем содержании минала MgTi⁴⁺O₃ составляет 60 мол. %. Для это-

го минерала из магнезиально-скарновых месторождений характерно присутствие в его составе пирофанитового минала (от 0 до 10 мол. % MnTiO₃), которое достигает 14 мол. % в гейкилите, содержащемся в брусит-форстеритовых кальцифирах с поздним перовскитом, из Балтистана, Кашмир [15] при его железистости около 7 мол. % Fe²⁺Ti⁴⁺O₃.

В.В. Щербина полагает, что формами переноса Ti являются его карбонатные соединения [1]. Принимая это во внимание, как и возможное присутствие примеси аутигенного рутила в карбонатных породах, можно представить образование магнезиальных титанатов либо как реакцию акцессорного рутила (табл. 2) с магнийсодержащими карбонатами (реакция 1) при высоких тем-

Таблица 3. Состав гейкилита из пород магнезиально-скарновых ореолов, мас. %

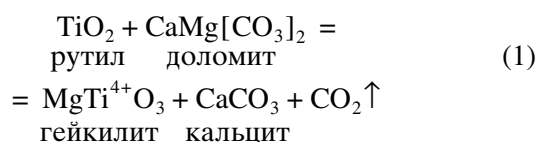
Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
V ₂ O ₅	–	–	–	0.15	0.20	0.10	–	–	–	–	–
TiO ₂	64.9	64.82	64.88	62.32	65.23	65.36	63.77	59.76	60.97	63.0	59.2
SnO ₂	–	–	–	0.06	0.03	0.00	–	–	0.09	–	–
ZrO ₂	–	–	–	0.15	0.11	0.19	–	–	–	–	–
SiO ₂	0.9	0.00	0.00	0.05	0.04	0.04	–	–	0.11	0.2	0.4
Al ₂ O ₃	1.3	0.07	0.07	0.04	0.12	0.12	–	–	0.06	–	–
Fe ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	1.93	6.98	–	–	2.2
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.05
MgO	31.8	31.86	31.57	30.67	31.34	31.42	28.50	30.26	25.02	25.0	18.1
FeO	1.4	1.90	2.15	2.06	2.28	2.43	10.00	2.24	12.25	3.9	18.9
MnO	0.4	0.57	0.61	0.47	0.20	0.22	–	0.27	0.70	8.1	1.57
CaO	–	0.60	0.32	0.26	0.06	0.12	–	–	0.18	0.3	0.01
ZnO	–	0.11	0.00	0.00	0.02	0.00	–	–	0.01	–	–
Σ	100.7	99.92	99.42	96.21	99.64	99.99	100.54	99.54	99.39	100.5	99.4

Кристаллохимическая формула минералов:

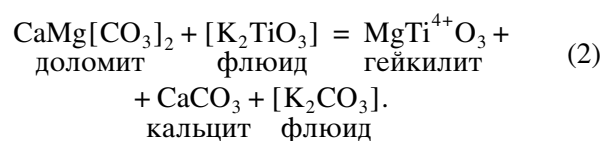
Mg	0.97	0.97	0.97	0.9625	0.96	0.955	0.875	0.925	0.80	0.783	0.60
Fe ²⁺	0.025	0.02	0.03	0.035	0.04	0.04	0.125	0.070	0.18	0.068	0.35
Mn ²⁺	0.05	0.005	0.005	0.0025	0.00	0.005	–	0.005	0.01	0.144	0.03
Zn	–	0.00	0.00	0.00	–	–	–	–	0.00	–	–
Ca	–	0.05	0.05	0.00	–	–	–	–	0.005	0.07	0.00
Fe ³⁺	0.00	0.01	0.005	0.005	0.055	0.015	0.015	0.08	0.03	0.03	0.04
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0025	0.0025	–	–	0.00	–	–
Ti ⁴⁺	1.00	0.99	0.995	0.995	0.995	0.995	0.985	0.92	0.97	0.995	0.970
Zr ⁴⁺	–	–	–	0.00	0.00	0.0025	–	–	–	–	–
V ⁵⁺	–	–	–	0.00	0.0025	0.00	–	–	–	–	–
O ²⁻	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00

Примечание. 1 – из кальцифиров, Риверсайд, Калифорния, США [2], 2 и 3 – из котоитового мрамора, Хол Кол, Суан, Северная Корея (обр. СК-07), из кальцифиров: 4 – Тажеран, Прибайкалье (обр. ТБ-028), 5 и 6 – то же (обр. ТБ-027), 7 и 8 – Шри Ланка [2], 9 – Наледное, хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия (обр. В-0524), 10 – Балтистан, Пакистан [15], 11 – из ореола массива Бергелл, Италия [16]. Данные о гейкилите месторождения Чхейн, Корея, приведены в табл. 2.

пературах, или как замещение карбонатов под воздействием титаносодержащих бескремниевых слабощелочных карбонатных флюидов (реакция 2). Продукты этих реакций соответствуют наблюдаемым ассоциациям гейкилитов:



и



Вероятно, что замещаемым карбонатом может быть и магнийсодержащий кальцит (Ca_{1-x}Mg_x)CO₃ как продукт частичного, более раннего замещения доломита периклазом или форстеритом. Появление прожилкового гейкилита в карбонатном обрамлении скарнов месторождения Хол Кол в Корее (рис. 1) и его вкрапленности в гумитовых кальцифирах Тажерана в Прибайкалье или Бергелл в Швейцарии более соответствует реакции (2). Напротив, обнаружение раннего (возможно, аутигенного ?) рутила в кальцифирах Чхейна (табл. 2) не исключает и прохождения реакции (1). Карбонатные соединения Ti не единственная форма его миграции. Экспериментальные данные В.К. Пуртова и А.Л. Котельникова [18] показали существенную роль растворов, содержащих хлоридные

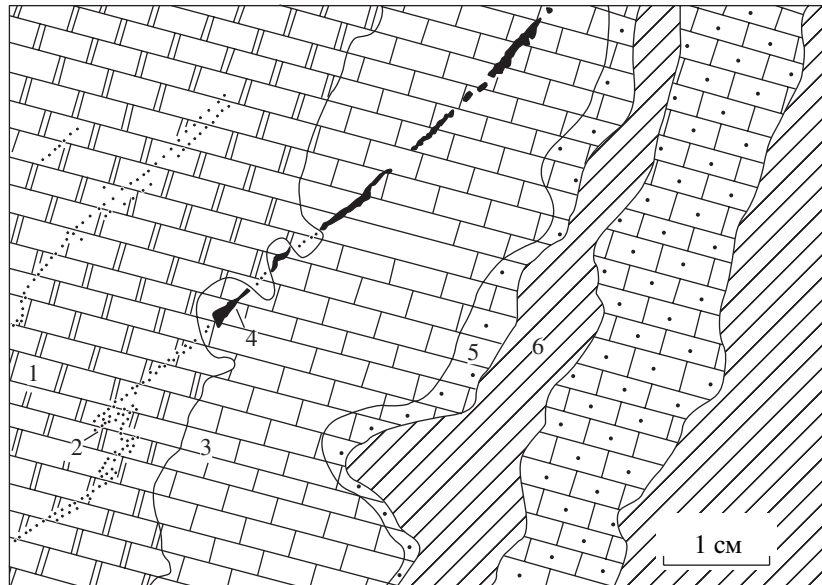


Рис. 1. Метасоматическая зональность жильных магнезиальных скарнов Северного рудного тела месторождения Хол Кол, Суан, Северная Корея, и генетическое положение гейкилита и варвикита (по данным Т. Ватанабе [24]).

1 – доломитовый мрамор, 2 – вкрапленность гейкилита в мраморе, 3 – котоитовый мрамор, 4 – прожилки варвикита, наследующие положение гейкилита, 5 – клиногумитовый кальцифир с вкрапленностью поздних сульфидов, 6 – диопсидовый скарн.

и фторидные комплексные соединения Ti, при гидротермальном минералообразовании.

ГЕНЕЗИС И СОСТАВ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ШПИНЕЛИДОВ И ФЕРРИТОВ

Распространение титансодержащих шпинелидов в кальцифирах ограничено (табл. 4, ан. 3, 4), а на удалении от контакта с интрузией более обычные их беститановые разновидности (табл. 2, ан. 5, 6). Отметим, что ранние магнезиальные шпинели почти сингенетичны форстериту (и монтчеллиту), что подчеркивается присутствием их включений в силикатах. Напротив, более поздние титансодержащие ферриты нередко цементируют силикаты с появлением сидеронитовых текстур. Это не исключает часто наблюдаемого постмагматического образования кайм и вrostков шпинели в ферритах при гипогенном распаде твердых растворов. Данные о составах шпинелидов в периклаз-форстеритовых кальцифирах Гренландии [19] показывают, что в них присутствует от 1.15 до 38.5 мас. % TiO_2 , тогда как в форстерит-монтчеллитовых кальцифирах месторождения Кондёр в Хабаровском крае [20] его количества не превышают 0.5 мас. %.

Промежуточные количества титана (25.6–27.4 мас. % TiO_2) обнаружены в сложном по составу шпинелиде (кандилите $Mg(MgTi^{4+})O_4$) из перовскит-шпинель-форстеритовых скарнов района Кала-Диез, Ирак [21]. Обнаруженный здесь

минерал отвечает формуле $(Mg_{0.72}Fe_{0.26}Mn_{0.02})(Ti_{0.60}Mg_{0.60}Fe_{0.64}Al_{0.16})O_4$, что соответствует совокупности минералов: кандилита (60 мол. %), магнетита (26%), Mg-шпинели (8%), магнезиоферрита (4%) и якобсита (2%). Породообразующие минералы представлены форстеритом (74 об. %), шпинелью $Mg(Al_{1.75}Fe_{0.21}Ti_{0.04})O_4$ (до 3.5 об. %), кальцитом (18 об. %) и перовскитом (3 об. %). Кандилит (1.7 об. %) выполняет промежутки между кристаллами форстерита в породах метасоматического экзоореола диоритов.

В минералах серии магнезиоферрита–магнетита, генетически связанных со скарнированием доломитов в контактах щелочных магм, титан отмечается постоянно (табл. 1, 4). Эти оксиды распространены и в форстерит-клиногумитовых кальцифирах и в скарнах фассаитового состава. Так, в береговом обнажении северного контакта Тажеранского щелочного массива нами взяты образцы из зоны рудных ритмично-полосчатых форстеритовых кальцифиров, расположенной между флогопитизированным шпинель-фассаитовым экзоскарном, сопредельном со щелочным сиенитом, и крупнозернистым карбонатом, переходящим в бруситизированный периклазовый мрамор [13]. Форстериты в кальцифирах высокомагнезиальны и содержат малые количества Ti (0.0л мас. %), тогда как алюмотитановые магнезиоферриты характеризуются присутствием в них от 14 до 17 мас. % TiO_2 (табл. 1), т.е. около 30 мол. % кандилитового

Таблица 4. Состав магнезиоферрита, шпинели и породообразующих минералов из приконтактовых и из жильно-штокверковых магнезиальных скарнов Тажерана, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
V ₂ O ₅	0.05	0.07	0.15	0.08	0.04	–	–	–	–	–	–
SiO ₂	0.10	0.12	0.03	0.06	39.00	42.74	0.02	38.17	37.88	54.78	54.61
TiO ₂	5.60	7.85	0.61	1.11	0.91	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
ZrO ₂	0.06	0.05	0.00	0.00	0.00	–	–	–	–	–	–
SnO ₂	0.08	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00
Al ₂ O ₃	2.89	4.09	68.67	70.07	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.08	0.07
CaO	0.03	0.18	0.05	0.01	0.00	0.06	54.82	36.22	36.18	26.04	26.07
MgO	18.00	17.11	27.16	27.18	56.02	56.64	0.79	25.16	25.41	18.61	18.66
FeO	64.69	60.97	2.05	2.04	0.55	0.15	0.02	0.40	0.42	0.01	0.11
MnO	0.60	0.92	0.01	0.00	0.01	0.04	0.08	0.04	0.06	0.00	0.06
ZnO	0.01	0.14	0.06	0.07	0.08	0.06	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00
BaO	–	–	–	–	–	–	–	0.00	0.00	0.00	0.07
Σ	92.10	91.47	98.80	100.63	96.66	99.72	99.82	99.99	99.96	99.79	99.67

Кристаллохимическая формула минералов:

Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.009	0.00	1.98	1.00	1.00	1.00	1.00
Mg	0.81	0.705	0.975	0.945	7.99	2.00	0.02	0.995	0.99	1.00	1.00
Fe ²⁺	0.175	0.260	0.025	0.055	0.005	0.00	0.00	0.005	0.01	0.00	0.00
Mn ²⁺	0.015	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.005	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti ⁴⁺	0.15	0.21	0.01	0.02	0.005	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.15	0.21	0.01	0.02	–	–	–	–	–	–	–
Al	0.12	0.17	1.97	1.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	1.58	1.41	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si ⁴⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	4.00	1.00	0.00	1.00	1.00	2.00	2.00
C ⁴⁺	–	–	–	–	–	–	1.00	–	–	–	–
O ²⁻	4.00	4.00	4.00	4.00	16.00	4.00	3.00	4.00	4.00	6.00	6.00

Примечание. 1 и 2 – титансодержащие магнезиоферриты (обр. ТБ-028), 3 и 4 – шпинели (обр. ТБ-028), 5 – титанклиногумит (обр. ТБ-027) из кальцифиров, 6 – форстерит, 7 – кальцит, содержащий 0.14 мас. % Sb₂O₅, из ритмично-полосчатых кальцифиров (обр. ТБ-071), 8 и 9 – белый монтичеллит и 10 и 11 – сопредельный с ним светло-голубой диопсид из жильно-штокверковых метасоматитов (обр. ТБ-047).

минала. В сопутствующих им карбонатах отмечено до 2–3 мол. % MgCO₃ (табл. 1). Такие содержания MgCO₃ в кальците отвечают (по данным Дж. Гольдсмита и Р. Ньютона) пределу его насыщения магнием при температурах минералообразования около 600°C.

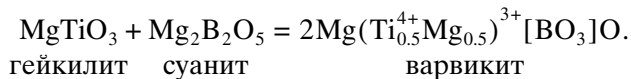
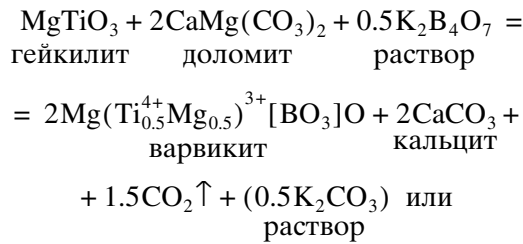
Отметим, что выше по склону от этого обнажения А.А. Коневым обнаружены в мраморах высокотитановые магнезиолюдовит и азопроит [6, 22]. Наши данные об их составе приведены ниже. Не исключено, что именно замещение титансодержащих шпинелидов (табл. 1) при вероятном отложении в мраморах магнезиальных боратов (котоита или суанита) вызвало появление высокотитановых боратов (азопроита).

Постмагматическое замещение интрузивных пород и титанфассаитовых скарнов флогопитом сопровождается локальной миграцией титана в экзоскарны с образованием титанклиногумита, тажеранита и других минералов в кальцифирах [2]. Это, в частности, согласуется с отсутствием титана в ранних форстеритах и шпинелях из кальцифиров, но его вхождением (до 1 мас. % и выше) в гумиты (табл. 1, 2, 4).

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И СОСТАВ ВАРВИКИТА

Поступление борсодержащих гидротермальных растворов определяет возможность появления в доломитовых мраморах боратов магния (суани-

та, котоита и др.), ассоциация которых с ранними рутилом или гейкилитом, как и со шпинелидами, является запрещенной, что и приводит к образованию варвикита (табл. 2):



Этот минерал относительно редок [23], установлен в кальцифирах шт. Нью-Йорк, США, провинций Онтарио и Квебек в Канаде, месторождений Хол Кол [24] и Чхейн [17] в Северной Корее, в людвигитовых рудах Полярной (месторождение Наледное) и Южной (месторождение Таежное) Якутии [25, 26], в мраморах Гренландии [27, 28] и ряде других месторождений. Не исключено, что его образование, в отличие от титансодержащих видов магнезиолюдвигита, определяется некоторым дефицитом магния в мраморах. Так, в якутских месторождениях варвикит образуется позже распространенного людвигита, что подтверждает это предположение и согласуется с фактом вхождения 2Fe^{3+} вместо $(\text{Ti}^{4+} + \text{Mg})^{6+}$ в варвикиты Таежного месторождения в Якутии [26] и Гренландии [27].

Нами изучен состав варвикита, обнаруженный А.А. Маракушевым и его коллегами [17] в кальцифирах месторождения Чхейн, Северная Корея. Результаты исследования (табл. 2) показали, что его кристаллы содержат включения реликтов рутила и гейкилита в ассоциации с ранними беститановыми форстеритом и шпинелью. Минеральные формы нахождения Ti отражают последовательность реакций замещения его оксида гейкилитом, а затем и варвикитом. При этом подтверждены данные А.А. Маракушева и его коллег [17] о присутствии в кальцифирах Чхейна петрографически диагностированных ими реликтового доломита, реакционного кальцита, шпинели, форстерита, флогопита и рутила (табл. 2). Состав варвикита из Чхейна (табл. 2) непостоянен за счет разной степени замещения $(\text{Ti}^{4+} + \text{Mg})^{6+}$ в минерале двумя ионами Al и/или Fe^{3+} . Напротив, данные Т. Ватанабе [24] о варвиките из суанит-котоитовых мраморов Хол Кола (рис. 1) и наши данные об этом минерале из людвигитсодержащих кальцифиров Наледного месторождения, диагностированных по оптическим свойствам и рентгенометрически, свидетельствуют о его низкой железистости. Это согласуется с новыми данными о высокой магнезиальности гейкилита в мраморах Хол Кола

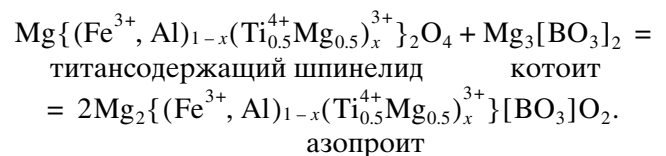
(табл. 3, ан. 2, 3), где он ассоциирует со шпинелью и форстеритом и замещается варвикитом.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И СОСТАВ ЛЮДВИГИТ-АЗОПРОИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

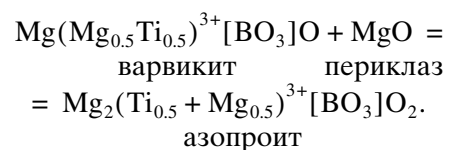
Эндогенные бораты в ореоле Тажеранской интрузии представлены высокотитановыми разновидностями магнезиолюдвигита и азопроитом [2, 22]. Локальная распространенность этих минералов только в мраморах северной части ореола предопределила необходимость выявить их генетическое положение в метасоматической зональности. Это оказалось возможным при изучении береговых обнажений.

В них интрузивные породы представлены нефелиновыми сиенитами, непосредственно контактирующими со шпинель-фассаитовыми, интенсивно флогопитизированными скарнами незначительной (1–3 см) мощности. Сопредельными с ними являются ритмично-полосчатые клиногумит-форстеритовые кальцифиры, содержащие обильный темно-коричневый высокомагнезиальный Ti-Fe-шпинелид (табл. 1). Кальцифиры отделены от бруситизированных периклазовых мраморов зоной крупнозернистого карбоната. Выше по распадку в таком карбонате обычна редкая вкрапленность титансодержащего магнезиолюдвигита, достигающего состава азопроита.

В котоитовых мраморах и/или доломитах ранняя высокотитановая шпинель, реагируя с магнезиальными боратами (котоитом или суанитом), преобразуется в титанмагнезиолюдвигит и азопроит (табл. 5). Этот процесс, идущий в магнезиальной среде, может быть выражен как реакция замещения котоита и шпинели:



При этом не исключается и непосредственное замещение ранних минералов титана в доломитах боратами под воздействием борсодержащих гидротермальных растворов или преобразование варвикита в высокотитановые магнезиолюдвигиты или азопроит при наличии магния на границе кальцитовых и периклазовых мраморов:



Эти процессы могут сопровождаться образованием и иных по составу боратов. В провинции Ляонин, Китай, титансодержащие людвигиты ха-

Таблица 5. Состав азопроита и титансодержащего магниолюдовигита из мраморов и магниальных скарнов Тажерана (Прибайкалье) и других месторождений, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	0.02	0.04	0.08	0.03	0.00	0.04	0.03	0.04	0.09	0.04	0.15
TiO ₂	11.03	10.93	10.10	9.98	9.64	9.66	8.47	8.37	8.09	5.00	5.07
SnO ₂	0.04	0.10	0.10	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	6.00	1.02	4.86
Al ₂ O ₃	3.95	7.89	3.65	6.07	8.32	4.25	3.08	7.91	4.97	0.29	7.75
Cr ₂ O ₃	0.04	0.00	0.04	–	–	0.01	0.02	0.02	–	–	–
CaO	0.00	0.08	0.00	0.03	0.16	0.06	0.00	0.04	0.21	0.04	0.23
MgO	48.35	49.29	47.29	48.54	47.79	47.98	46.72	47.97	45.12	13.21	39.73
FeO	16.75	12.29	19.20	12.94	11.61	18.20	20.84	15.43	15.86	62.33	21.90
MnO	0.08	0.06	0.06	0.11	0.13	0.04	0.05	0.03	0.13	0.67	0.21
ZnO	–	–	–	0.12	0.13	–	–	–	–	–	–
B ₂ O ₃	18.89	19.33	18.73	18.50	18.80	18.84	18.42	19.10	18.16	14.51	17.69
Σ	99.17	100.00	99.24	96.32	96.58	99.11	97.68	98.91	98.63	97.11	97.50

Кристаллохимическая формула минералов:

Mg	1.96	1.97	1.95	1.992	1.970	1.975	1.995	1.98	1.88	0.62	1.75
Fe ²⁺	0.04	0.03	0.05	0.00	0.012	0.025	0.005	0.02	0.12	1.36	0.25
Mn ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.004	0.009	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Zn	–	–	–	0.004	0.004	–	–	–	–	–	–
(Ti ⁴⁺ Mg) ³⁺ _{0.5}	0.51	0.495	0.47	0.47	0.45	0.45	0.40	0.38	0.39	0.30	0.25
(Sn ⁴⁺ Mg) ³⁺ _{0.5}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.035	0.13
Al	0.14	0.26	0.13	0.225	0.300	0.15	0.115	0.28	0.19	0.015	0.30
Fe ³⁺	0.35	0.245	0.40	0.305	0.250	0.40	0.485	0.33	0.27	0.65	0.32
B ³⁺	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
O ²⁻	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00

Примечание. Тажеранское скарновое поле, Прибайкалье: 1 – азопроит (обр. ТА3-04); высокотитановые магниолюдовигиты: (обр. ТБ-09/1), 3 – (обр. ТА3-03), 4 и 5 – (обр. ТА3-09/1), 6 – (обр. ТБ-014/1), 7 – (обр. ТБ-018), 8 – (обр. ТБ-09/2); 9–11 – Ti-Sn-содержащие бораты серии людовигита: 9 – месторождение Докучан, хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия (обр. В-01163), 10 – Ляонин, КНР (обр. УН-42), 11 – из котоитовых мраморов в ореоле горы Брукс, хр. Йорк, Аляска, США (обр. US-0251).

рактируются возрастающей железистостью (табл. 5), а в контактовом ореоле гранитов горы Брукс, Аляска, США, и, в меньшей мере, на месторождении Эфкчан, Селенняхский кряж, Полярная Якутия, магниолюдовигиты из котоитовых мраморов содержат не только Ti, Fe³⁺ и Al, но и Sn⁴⁺ [29–31] (табл. 5), чем подчеркивается геохимическая общность форм миграции в гидротермальных растворах титана и олова и возможность образования их ранних оксидов и поздних силикатов. Следует отметить, что титансодержащие магниально-железистые бораты пользуются распространением в рудах магниально-скарновых месторождений многих регионов (рис. 2), но максимальные содержания Ti характеризуют только магниолюдовигитовые их разности и количественно убывают по мере возрастания желе-

зистости боратов. Исключение составляют титансодержащие вонсениты Италии, в которых содержания TiO₂ (по данным П. Боннацци и С. Минкетти [32]) достигают 2 мас. % (о-в Вулькано), что сопряжено с их генезисом в газовых пустотах щелочных лав и туфов.

Характеризуя условия образования и составы ортоборатов серии людовигита–вонсенита (Mg, Fe²⁺)₂Fe³⁺[BO₃]O₂, необходимо отметить, что они являются типоморфными минералами магниальных скарнов всех фаций глубинности: от абиссальной до приповерхностной, а также и некоторых видов пород иного генезиса, петрохимически имитирующих их. Состав боратов на скарновых месторождениях существенно изменяется вследствие замещения магния на Fe²⁺ и Mn²⁺, а трехвалентного железа на Al, Cr и т.п. [13, 23, 30–34], но

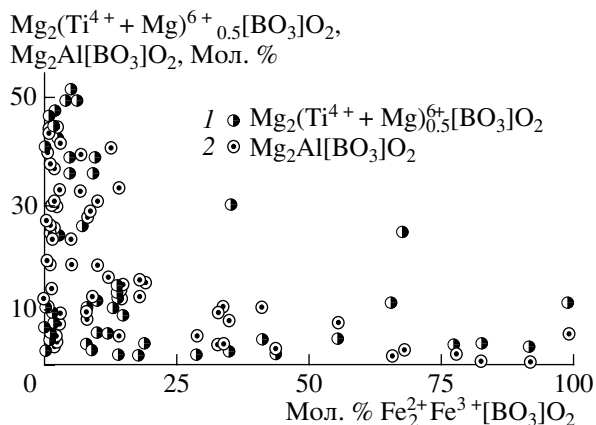


Рис. 2. Изменения составов азопроита и титансодержащих боратов серии людвигита–вонсенита, мол. %.

Содержания компонента: 1 – $\text{Mg}_2(\text{Ti}^{4+} + \text{Mg})_{0,5}^{6+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ и 2 – $\text{Mg}_2\text{Al}[\text{BO}_3]\text{O}_2$.

при этом нет изоморфного замещения бора другими элементами.

Сопоставление наших и литературных данных выявляет неограниченный изовалентный изоморфизм Mg и Fe^{2+} в боратах: от $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ (магнезиолюдвигита) до $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ (вонсенита) и увеличение присутствия Mn^{2+} в вонсенитах. При этом в магнезиолюдвигитах с железистостью от 0 до 25 мол. % $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ трехвалентное железо замещается алюминием (до 40–45 ат. %) (рис. 2) и/или хромом (до 15 ат. %) [13, 23]. Кроме этого на ряде месторождений бора установлено гетеровалентное вхождение в магнезиолюдвигиты значительных количеств Ti^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} и V^{5+} [28, 29, 34, 35].

Эти элементы, занимая в структуре боратов позиции Fe^{3+} , обуславливают размещение в элементарной ячейке (при соблюдении ее электронной нейтральности) дополнительных количеств ионов Mg или Fe^{2+} , что иллюстрируется на примере азопроита [2, 22] и честерманита [35]. При этом компенсационный гетеровалентный изоморфизм имеет вид: $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow (\text{Ti}^{4+} + \text{Mg})^{6+}$, $\{\text{Sn}^{4+} + (\text{Mg}$ или $\text{Fe}^{2+})\}^{6+}$ или $3\text{Fe}^{3+} \rightarrow (\text{Sb}^{5+} + 2\text{Mg})^{9+}$ и $(\text{V}^{5+} + 2\text{Mg})^{9+}$. Наши данные [29–34] показали, что содержания магния в магнезиолюдвигитах с отчетливо проявленным гетеровалентным изоморфизмом многовалентных ионов количественно значительно превышают возможности его вхождения в позиции двухвалентных ионов боратов “чистой линии”. Это подтверждает правомерность приведенных выше схем компенсационного гетеровалентного замещения при полном заполнении ионных позиций в структуре элементарной ячейки минерала. В данной работе это показано на примере титан-

содержащих боратов, а в литературе эти закономерности проявлены в олово- и титансодержащих гранатах [12, 34, 36, 37].

Оксидные соединения титана являются типоморфными минералами и для иных видов пород, минеральный и петрохимический состав которых имитирует состав зон магнезиально-скарновых ореолов. Таковыми являются карбонатиты Якупиранги в Бразилии и карбонатиты и лампроиты (хумиллиты) провинции Муркия в Испании. С целью установления отличий составов титанатов и варвикитов из этих пород и магнезиальных скарнов нами изучены образцы якупирангитов из Бразилии из коллекции В.И. Герасимовского (ГЕОХИ РАН) и П.-М.Л. Росси (Университет г. Болонья, Италия) с привлечением литературных данных по этому месторождению [38] и по лампроитам и карбонатитам Испании [32, 38–40]. Текстуры и минеральный состав (табл. 6) якупирангитов аналогичны таковым для ритмично-полосчатых кальцифиров из северного контакта Тажеранской интрузии с доломитами (табл. 1, 3). Не исключено, что якупирангиты имеют метасоматический генезис, обусловленный реакцией вмещающих пироксенитов с карбонатитовым расплавом в термодинамически неравновесных условиях. В этом убеждают контактовые изменения вмещающих алюмосиликатных пород с карбонатитами Кольского полуострова (месторождения Вуориярви и Ковдор), где нами проведены исследования ритмично-полосчатых текстур таких пород и их минерального состава.

Сопоставляя аналитические данные (табл. 6 и табл. 1, 4) видим, что ранние форстериты из якупирангитов Бразилии содержат около 12 мол. % Fe_2SiO_4 , тогда как в кальцифирах Тажерана они высокомагнезиальны [2]. При этом магнезиоферриты Тажерана имеют более высокую глиноземистость и титановость по сравнению с бразильскими титаномagnetитами. Гейкилит в кальцифирах по доломитам близок к магнезиальному титанату, тогда как в Якупиранге он содержит около 40 мол. % железистого минала и фиксируют присутствие в нем компонента пирофанита. В бразильских образцах флогопит также имеет повышенную железистость (до 20 мол. % аннитового минала), а кальцит содержит 4.5% MgCO_3 , что выше, чем в кальцитах Тажерана. По диаграмме Дж. Гольдсмита это соответствует его насыщению магнием при температурах около 675°C , отвечающих карбонатитовому расплаву.

Данные Р. Митчела [38] о минералогии карбонатитов Якупиранги фиксируют высокую магнезиальность содержащейся в них ранней шпинели и малые количества титана, входящего в ее состав, тогда как магнийсодержащие ильмениты, как это отмечено раньше, имеют высокие его содержания (табл. 6). Им показано, что форстериты

Таблица 6. Состав минералов из ритмично-полосчатых якупирангитов и карбонатитов месторождения Якупиранга, Бразилия, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
V ₂ O ₅	0.51	0.45	0.41	0.02	0.00	0.00	0.00	–	–	–	–
TiO ₂	53.09	54.26	1.76	0.01	0.03	0.00	0.45	59.24	57.59	2.11	0.18
SiO ₂	0.56	0.33	0.00	41.66	41.54	0.00	41.44	–	–	–	–
Al ₂ O ₃	0.13	0.11	0.01	0.05	0.02	0.01	8.97	0.00	0.00	0.59	67.23
Fe ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	4.56	5.61	65.07	0.00
MgO	15.08	15.39	2.32	52.60	52.44	1.78	27.45	23.46	17.24	3.34	25.04
FeO	25.05	25.26	87.99	6.19	6.21	0.08	6.21	9.15	13.10	29.27	6.79
MnO	3.45	3.27	0.41	0.54	0.52	0.17	0.04	2.29	7.87	0.60	0.77
CaO	0.06	0.13	0.00	0.07	0.15	53.41	0.02	–	–	–	–
BaO	0.62	0.68	0.00	0.02	0.04	0.21	0.06	–	–	–	–
ZnO	0.01	0.05	0.12	0.04	0.00	0.00	0.08	–	–	–	–
K ₂ O	0.20	0.10	0.00	0.07	0.01	0.00	10.36	–	–	–	–
Na ₂ O	0.05	0.02	0.00	0.01	0.01	0.04	0.52	–	–	–	–
CO ₂	–	–	–	–	–	43.93	–	–	–	–	–
Σ	98.81	100.34	93.02	101.28	100.98	99.64	95.60	98.70	101.40	100.98	99.49

Кристаллохимическая формула минералов:

Mg	0.52	0.51	0.065	1.87	1.86	0.045	2.40	0.785	0.593	0.125	0.91
Fe ²⁺	0.40	0.42	0.905	0.12	0.13	0.00	0.60	0.170	0.252	0.855	0.075
Mn ²⁺	0.07	0.06	0.025	0.01	0.01	0.005	0.00	0.045	0.154	0.020	0.015
Zn	0.00	0.00	0.005	0.00	0.00	0.00	0.00	–	–	–	–
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.950	0.00	–	–	–	–
Ba	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	–	–	–	–
K	–	–	–	–	–	–	1.00	–	–	–	–
Fe ³⁺	0.06	0.06	1.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.037	0.046	1.86	0.054
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99	0.00	0.00	0.02	1.940
Ti ⁴⁺	0.92	0.93	0.055	0.00	0.00	0.00	0.01	0.963	0.954	0.06	0.03
Mg	0.006	–	0.055	–	–	–	–	–	–	0.06	0.03
V ⁵⁺	0.004	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	–	–	–	–
Si ⁴⁺	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00	0.00	3.00	–	–	–	–
C ⁴⁺	–	–	–	–	–	1.00	–	–	–	–	–
O ²⁻	3.00	3.00	4.00	4.00	4.00	3.00	10.00	3.00	3.00	4.00	4.00

Примечание. 1 и 2 – гейкилит, 3 – титансодержащий магнетит, 4 и 5 – хризолит, 6 – кальцит, 7 – железистый флогопит (обр. JB-20, коллекция П.-М.Л. Росси, Университет г. Болонья, Италия); 8 и 9 – Mn-Mg-ильменит, 10 – магнетит, 11 – шпинель из карбонатитов Якупиранги [38].

в карбонатитах свободны от титана, но замещаются титанклиногумитом с 3 мас. % TiO₂, а состав ассоциирующего с ними флогопита сопоставим с нашими данными. Отличие составляют изученные им (вероятно, поздние) марганецсодержащие доломиты, стерильные в отношении титана. Приведенные сведения о составе минералов кальцифиров и якупирангитов подчеркивают явные их различия, предопределенные их генетической принадлежностью.

ГЕНЕЗИС И СОСТАВ ПИРОФАНИТА В МАРГАНЦЕВЫХ СКАРНАХ

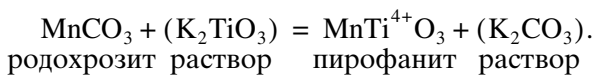
Пирофанит (марганцевый аналог гейкилита) является типоморфным акцессорным минералом марганцевых скарнов. Он диагностирован на многих метасоматических месторождениях марганца, но его состав мало изучен. Нами исследован пирофанит Малоседельниковского месторождения родонита на Среднем Урале [41]. Он образуется,

Таблица 7. Состав пиррофанита из марганцевых скарнов и перовскита из магнезиальных и известковых метасоматитов, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sb ₂ O ₅	–	–	0.48	0.09	0.15	0.11	0.11	0.09	0.11	0.11	0.08
V ₂ O ₅	–	–	–	–	–	–	4.21	4.44	3.02	–	–
SiO ₂	0.05	0.01	1.58	0.40	0.06	0.05	0.11	0.12	0.12	0.10	0.00
TiO ₂	53.58	53.26	50.49	55.20	57.70	57.99	56.31	56.42	54.23	47.46	48.78
SnO ₂	0.02	0.04	–	0.14	0.28	0.04	0.12	0.05	0.05	0.01	0.02
Fe ₂ O ₃	–	–	1.16	–	–	–	–	–	–	–	–
Al ₂ O ₃	0.10	0.10	–	0.94	0.25	0.02	0.55	0.33	0.54	1.99	1.57
Cr ₂ O ₃	–	–	–	0.04	0.06	0.00	0.07	0.00	0.08	0.00	0.05
MgO	0.00	0.07	–	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	7.97	8.04	–	1.15	0.54	1.13	0.85	0.91	0.96	8.47	7.52
MnO	37.07	36.63	46.92	0.04	0.04	0.01	0.00	0.00	0.06	0.11	0.00
ZnO	0.00	0.00	–	0.00	0.09	0.00	0.00	0.07	0.00	0.09	0.00
CaO	0.00	0.01	–	41.73	40.47	40.44	37.64	37.53	40.42	41.52	41.50
BaO	0.97	0.89	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Σ	99.76	99.05	100.63	99.87	99.91	99.69	99.97	99.66	93.93	99.86	99.52
Кристаллохимическая формула минералов:											
Fe ²⁺	0.19	0.17	0.00	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00
Mn ²⁺	0.80	0.82	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.00	–	0.98	0.99	0.98	0.98	0.98	0.98	1.00	1.00
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.005	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.12
Al	0.00	0.00	–	0.025	0.005	0.01	0.015	0.010	0.015	0.05	0.04
Ti ⁴⁺	1.00	1.00	0.995	0.975	0.995	0.99	0.925	0.925	0.940	0.80	0.74
V ⁵⁺	–	–	–	–	–	–	0.060	0.065	0.045	–	–
O ²⁻	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00

Примечание. 1 и 2 – пиррофанит из родонитового скарна Малоседельниковского месторождения, Средний Урал (обр. М-09), 3 – он же из района Верmland, Швеция [14], перовскиты: 4 – из кальцифиров Титовского месторождения (обр. В-060-81), 5 – то же из Докучанского месторождения (обр. В-01333), хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия, 6 – то же из шпинель-форстерит-монтчеллитовых кальцифиров, месторождение Кондёр, Хабаровский край (обр. КХ-03), 7 и 8 – то же из кальцифиров ореола Озерского массива, Прибайкалье (обр. ОЗ-05, коллекция А.А. Конева), 9 – то же (обр. 95-76), 10 и 11 – то же из спёррит-ларнитовых известковых скарнов Скаут Хилл, Северная Ирландия (обр. 388 из коллекции С.Э. Тилли, Британский музей Естественного, Лондон).

как и на месторождениях Швеции (табл. 7), с замещением реликтового родохрозита в тефроит-родонитовых скарнах [40]:



Наложение поздних процессов вызывает замещение пиррофанита марганецсодержащими силикатами (спессартином, аксинитом, бементитом и др.), в состав которых входит титан.

ГЕНЕЗИС И СОСТАВ ПЕРОВСКИТА В СКАРНАХ ПО ДОЛОМИТАМ И ИЗВЕСТНЯКАМ

Перовскит – распространенный титановый минерал в скарнах прогрессивного этапа метасома-

тизма карбонатных пород [12]. В отличие от уже рассмотренных преимущественно высокомагнезиальных титанатов и титансодержащих боратов, перовскит является более поздним по отношению к гейкилиту и шпинелидам. Он замещает избыточный или реакционный кальцит в кальцифирах и скарнах, слагаемых высокотемпературными абиссофобными монтчеллитом, мервинитом, мелилитом в измененных доломитах, ларнитом, спёрритом и другими кальцийсодержащими минералами, замещающих известняки. Состав перовскита CaTiO₃ (табл. 7) практически постоянен в отношении содержания в нем Ca, но Ti частично изоморфен с Fe, V и редкими элементами (Nb, La, Ce, Zr и др.) [2, 19]. Наиболее высокие содержания V₂O₅ (от 3 до 4.4 мас. %) выявлены нами в пе-

ровските из мервинитовых скарнов внешнего ореола Озерского массива габбро в Прибайкалье [12].

Высокотемпературные скарны малых глубин, образованные в контактах с интрузиями магм габбрового состава, и процессы их гидротермального изменения в Прибайкалье исследованы А.А. Коневым [9], В.Б. Савельевой, З.Ф. Ущеповской и их коллегами [42–44]. Присутствие в контактовых ореолах шпинель-форстеритовых кальцифиров, шпинель-магнетит-монтичеллитовых, шпинель-фассаитовых, мервинитовых и шпинель-мелилитовых скарнов отражает замещение ими магнийсодержащих карбонатных пород, т.е. принадлежность к метасоматическим породам прогрессивного этапа. Ранние породообразующие минералы (монтичеллит, мервинит, мелилиты и спёррит) не содержат титана. Это подтверждено нами [12] при изучении скарнов других регионов, в которых присутствуют перовскит, шпинель и магнетит. В известковых скарнах Северной Ирландии образование перовскита завершает прогрессивный этап метасоматизма (табл. 7). Это согласуется с фактами его развития как позднего минерала по периферии зерен гейкилита в исходно доломитовых мраморах Балтистана, Пакистан [15], или титансодержащих шпинелидов в скарнах Ирака [21].

Образование перовскита в гипабиссальных кальцифирах и скарнах магнезиального и известкового составов [10] является следствием реакции избыточного кальцита либо с рутилом, либо при поступлении титана в составе магматогенных флюидов:



Первая реакция более вероятна для генезиса перовскита *in situ* в мраморах Титовского месторождения (участок Ага), Полярная Якутия, а вторая – для форстерит-монтичеллитовых кальцифиров Докучанского месторождения, хр. Тас-Хаяхта в Полярной Якутии, Кондэра в Хабаровском крае и в кальцифирах Пакистана.

ТИТАН В НАЛОЖЕННЫХ ИЗВЕСТКОВЫХ СКАРНАХ РЕГРЕССИВНОГО ЭТАПА

В постмагматических условиях магнезиальные и магнезиально-известковые скарны претерпевают изменения минерального состава, фиксируемые как в сопредельных с интрузиями зонах, так и в кальцифирах. Происходит последовательное увеличение роли кальция в породообразующих минералах и железа и марганца в аксессуарных оксидах при одновременном изменении минеральных форм нахождения титана в более сили-

цизированных породах, замещающих сопредельные с интрузиями тыловые зоны. Это сопровождается локальной миграцией магния из тыловых зон ореола во внешние с образованием в последних гумитов и магнийсодержащих боратов [8, 12, 13, 34].

Породы шпинель-пироксеновой и плагиоклаз-пироксеновой зон магнезиальных скарнов, сопредельные с интрузией, последовательно замещаются салитом, клинтоном, амфиболами, включая паргасит, везувианом, андрадит-гроссуляровым гранатом, цоизитом и даже волластонитом [12, 33]. Абиссофобные шпинель-монтичеллитовые и шпинель-мервинитовые с геленитом и ларнитовые скарны преобразуются в бескварцевые везувиан-, гранат-, волластонит- и спёрритсодержащие ассоциации [4, 12, 13, 34, 37, 42–44]. Их составы характеризуются ростом кремнекислотности и увеличением роли кальция и железа при резком снижении магнезиальности.

При силификации метасоматитов ранние титанаты становятся неустойчивыми, что приводит к образованию титансодержащих силикатов (везувиана, граната, титанита и др.), в которых Ti присутствует и в качестве катиона, подтверждая его амфотерность. Количества изоморфного Ti в везувианах достигает 4 мас. % TiO_2 , а в гранатах гроссуляр-андрадитового состава возрастает роль моримотоитового компонента $\text{Ca}_3(\text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+})^{6+}[\text{SiO}_4]_3$ [12, 37] вместо минала андрадита $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}[\text{SiO}_4]_3$ (табл. 8). Данные анализов гранатов свидетельствуют, что вхождение Ti в эти минералы не всегда отвечает типу изоморфизма этого элемента, установленного для шерломита $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}[\text{Ti}^{4+}, \text{Si}]\text{O}_{12}$ [45], в котором титан замещает кремний, а не трехвалентное железо, что более характерно для содержащих его щелочных пород малой кремнекислотности. Моримотоитовый компонент в зональных гроссуляр-андрадитовых гранатах установлен в наложенных ассоциациях скарновых проявлений Фуко в Японии [37], в мелилит-спёрритовых скарнах Кала-и-Асад в Афганистане (до 14–20 мол. %) [12] и в метасоматитах Крестовского массива в Прибайкалье (до 28 мол. %) [44]. Кроме того, А.А. Коневым в скарнах Тажерана найдены зональные кристаллы граната, в которых ядро содержит Ti, а внешняя кайма сложена гроссуляром [2]. Возможно, что источником титана в новообразованных везувиане и гранате является замещаемый ими перовскит ранних метасоматитов.

В наложенных известковых ассоциациях характерным типоморфным минералом становится титанит (сфен). Это отчетливо выражено в заме-

Таблица 8. Состав титансодержащих гранатов с компонентом моримотоита, мас. %

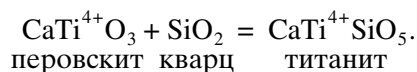
Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sb ₂ O ₅	0.07	0.16	0.02	–	–	–	–	–	–	–
V ₂ O ₅	–	–	0.23	–	–	–	–	–	–	–
SiO ₂	36.44	36.33	36.39	34.45	35.95	33.45	28.39	29.18	28.70	28.60
TiO ₂	2.97	3.30	3.38	8.50	1.99	5.37	10.78	12.87	19.07	19.59
SnO ₂	0.07	0.10	0.00	–	–	–	–	–	–	–
ZrO ₂	–	–	–	–	0.47	1.27	3.19	1.00	0.02	0.03
Al ₂ O ₃	6.12	6.25	7.27	7.81	6.69	6.62	3.81	4.36	1.02	0.10
Fe ₂ O ₃	–	–	–	–	20.24	17.82	18.46	11.06	8.22	8.77
CaO	33.57	33.80	32.53	33.59	34.52	33.91	32.48	32.72	32.22	32.53
MgO	0.22	0.06	0.13	0.80	0.27	0.41	0.50	0.68	0.31	0.22
FeO	18.78	18.78	17.66	13.82	0.27	1.37	2.90	8.25	9.66	9.78
MnO	0.09	0.07	0.00	0.43	0.09	0.04	0.11	0.15	0.01	0.01
ZnO	0.00	0.10	0.08	–	–	–	–	–	–	–
Σ	98.43	98.95	97.69	99.40	100.49	100.26	100.62	100.35	99.22	98.62

Кристаллохимическая формула минералов:

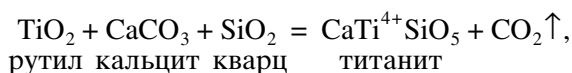
Ca	2.96	2.99	2.89	2.88	3.00	2.98	2.95	2.94	2.95	2.98
Mg	0.03	0.01	0.01	0.09	0.03	0.05	0.06	0.09	0.04	0.03
Mn ²⁺	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
Ti ⁴⁺	0.19	0.20	0.21	0.28	0.12	0.33	0.69	0.81	1.23	1.26
Zr ⁴	–	–	–	–	0.02	0.05	0.13	0.04	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.19	0.20	0.36	0.28	0.02	0.09	0.20	0.27	0.69	0.70
Fe ³⁺	1.02	0.98	0.80	0.65	1.24	1.10	1.18	0.97	0.53	0.57
Al	0.60	0.62	0.73	0.70	0.64	0.64	0.38	0.43	0.10	0.01
Si ⁴⁺	3.00	3.00	3.00	3.00	2.29	2.75	2.40	2.45	2.46	2.45
O ²⁻	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00

Примечание. Титансодержащие гранаты андрадит-гроссулярового ряда с компонентом моримотоита: 1–2 – из мелилит-сперритовых скарнов Кала-и-Асад, Кандагар, Афганистан (обр. МБ-01 из коллекции М.А. Богомолова, МГУ), 3 – из измененных монтичеллитовых скарнов в контактах массива Монциони, Доломитовые Альпы, Италия (обр. 079-20 из коллекции Р. Пирани, Университет г. Болонья, Италия), 4 – из мелилитовых скарнов в ореоле Крестовского массива, Прибайкалье [44], 5–11 – из известковых скарнов эндоконтакта, месторождение Фука, префектура Окаяма, Япония [37].

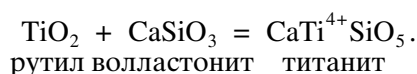
пении им перовскита, ассоциация которого с волластонитом или кварцем является “запрещенной”:



То же можно сказать и о рутиле в скарнах, включая кварц- и кальцитсодержащие их виды:



или



Титаниты в качестве минералов регрессивно-го известкового метасоматизма распространены в экзо- и эндоскарнах на ряде месторождений.

При этом нередко вхождение в их состав олова, вплоть до образования малайита CaSnSiO₅. Примером этого являются месторождения Арандис в Намибии, Большой Каньон в Колымском хребте на Северо-Востоке России, Мелдон в Дартмуршире и Лэнд Энд в Корнуолле, Англия, Эль-Хамман в Марокко, Кительское в Карелии и другие [13, 36], где титансодержащие минералы отвечают составу промежуточных разновидностей серии титанита–малайита (табл. 9). Постмагматические скарны этих месторождений генетически связаны с внедрением гранитных магм в карбонатные породы разной магнезиальности.

В качестве малораспространенных минералов в обсуждаемых метасоматитах присутствуют барийсодержащие титантарамеллит Ba₄(Ti⁴⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg)₄(B₂Si₈O₂₇)O₂Cl_x [47] и пабстит

Таблица 9. Состав минералов серии титанита–малайяита и бенитоита–пабстита, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sb ₂ O ₅	–	–	–	0.74	0.59	–	–	–	–	–	–
SiO ₂	28.32	24.61	24.39	24.24	24.01	29.07	22.87	44.18	43.56	43.61	37.7
TiO ₂	24.46	7.60	4.69	0.00	0.00	31.51	0.00	19.18	20.18	19.50	3.8
SnO ₂	17.52	41.89	46.61	53.69	54.10	6.71	55.39	0.00	–	–	24.4
Al ₂ O ₃	2.13	0.46	0.31	0.28	0.26	3.34	0.04	0.41	–	–	–
Fe ₂ O ₃	–	–	–	–	–	1.13	–	–	–	–	–
CaO	23.96	22.66	22.45	20.58	21.12	28.09	21.91	0.04	–	–	–
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	–	–	–
BaO	–	–	–	–	–	–	–	35.96	36.34	37.01	33.2
FeO	3.41	0.44	0.52	0.29	0.27	–	0.48	0.10	–	–	–
MnO	0.13	0.03	0.03	0.06	0.05	0.00	0.04	0.00	–	–	–
ZnO	–	–	–	–	–	0.00	0.00	0.02	–	–	–
Σ	99.92	97.69	98.99	99.88	99.99	100.96	100.65	99.95	100.08	100.12	99.1
Кристаллохимическая формула минералов:											
Ca	0.90	1.00	1.00	1.00	1.02	1.02	1.03	0.00	–	–	–
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	–	–	–
Ba	–	–	–	–	–	–	–	1.00	1.00	1.00	1.00
Fe ²⁺	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	–	–	–
Mn ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	–	–	–
Zn	–	–	–	–	–	0.00	0.00	0.00	–	–	–
Ti ⁴⁺	0.645	0.85	0.89	0.00	0.00	0.80	0.00	1.00	1.00	1.00	0.23
Sn ⁴⁺	0.245	0.15	0.11	0.98	0.98	0.09	0.97	0.00	–	–	0.77
Al	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.01	–	–	–
Fe ³⁺	–	–	–	0.00	0.00	0.02	–	–	–	–	–
Si ⁴⁺	1.00	1.00	1.00	1.10	1.05	0.98	1.00	2.99	3.00	3.00	3.00
O ²⁻	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	9.00	9.00	9.00	9.00

Примечание. 1 – оловосодержащий титанит из месторождения Арандис, Намибия (обр. из коллекции П. Рамдора), 2 и 3 – титансодержащий малайяит из месторождения Большой Каньон, Сеймчанский район Магаданской области (обр. КБК-034), 4 и 5 – малайяит из месторождения Эль-Хаммам, Марокко (обр. из коллекции Ф. Сонне), 6 – титанит (содержит F = 1.22 мас. %, Σ_{испр} = 100.35%) и 7 – и малайяит из месторождения Баталлак, Корнуолл, Англия [46], 8 – синий бенитоит из Калифорнии (обр. БЧ-05), 9 – голубой и 10 – белый бенитоит из Сан-Бенито, Калифорния [50], 11 – пабстит из кальцифиров карьера Калькар, Санта-Круз, Калифорния, США [48].

Ba(Sn_{0.77}Ti_{0.23})⁴⁺[Si₃O₉] – аналог бенитоита BaTiSi₃O₉ [48–50]. Пабстит содержит 3.8 мас. % TiO₂, 24.4% SnO₂, 37.7% SiO₂ и 32.2% BaO. Исследование бенитоита, проведенное Е. Гроссом и его коллегами [49], показало наличие в нем 4.1 мас. % SnO₂, что отвечает составу Ba(Ti_{0.886}Sn_{0.114})⁴⁺[Si₃O₉] и, вероятно, свидетельствует о существовании изоморфной серии бенитоит–пабстит. Отметим, что изучение бенитоита, образцы которого были представлены нам Ч. Честерманом, не обнаружило в нем олова (табл. 9). Из литературы известно о присутствии касситерита в пабститсодержащих породах карьера Калькар, Санта-Круз, Калифорния, тогда как в округе Сан-Бенито, Калифорния,

бенитоит ассоциирует с анатазом [50]. В справочниках есть сведения о содержании в рутиле до 1.2 мас. % изоморфного SnO₂, так что процесс образования минералов Ti и Sn генетически сопряжен, свидетельствуя о возможном существовании общих форм миграции этих элементов, например, как их гидроксофторсодержащих комплексных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный материал отражает геохимическое поведение титана, выраженное в эволюционном изменении форм его нахождения на прогрес-

сивном и регрессивных этапах метасоматизма карбонатных пород доломит-известкового состава.

Несмотря на вероятное присутствие аутигенного акцессорного рутила в осадочных породах изученных месторождений, общее количество Ti в них незначительно. Это следует из данных о химическом составе мраморов. Можно полагать, что наличие титансодержащих минералов в скарнах и кальцифирах преимущественно определяется магматогенным источником титана.

Исследованием выявлен эволюционный ряд последовательного образования и усложнения состава оксидных соединений титана в магнезиальных скарнах доломитовых контактов и в наложенных известковоскарновых ассоциациях. Для оксидных минералов это отражено в уменьшении атомных количеств титана при возрастании роли магния в их составе, что может быть показано величиной отношения Me^{2+}/Ti^{4+} , где Me^{2+} равно сумме $Mg + Fe^{2+} + Mn^{2+}$. В магнезиальных аналогах минералов титана оно возрастает от нуля в рутиле, до 0.5 – в $MgTi_2O_5$ (карруите), 1.0 – в гейкилите $MgTi^{4+}O_3$, 2.0 – в титановой шпинели $Mg(Ti^{4+} + Mg)O_4$, 3.0 – в варвиките $Mg(Ti^{4+} + Mg)_{0.5}^{3+}VO_3O$ и до 5.0 – в предельно высокотитановом азопроите $Mg_2(Ti^{4+} + Mg)_{0.5}^{6+}VO_3O_2$. В обсуждаемых минералах, что следует из аналитических данных (табл. 1–5), эти значения могут быть иными вследствие замещения в них суммы (Ti + Mg) другими элементами. Отношение Me^{2+}/Ti^{4+} отражает роль возрастающей магнезиальности (и железистости) среды, например, замещаемых карбонатов и боратов в образовании разных минеральных форм нахождения титана в скарных ореолах.

На приведенной Р. Митчелом [38] диаграмме составов минералов изоморфной серии $MgTiO_3$ – $FeTiO_3$ совмещены данные, согласно которым в них последовательно возрастает роль ильменитового компонента: в карбонатитах (от 15 до 43 мол. %), в кимберлитах (от 30 до 90 мол. % $FeTiO_3$ при возможном присутствии минала гематита) и в лампрофирах, гранитах и иных интрузивных породах высокой основности (от 80 до 100 мол. %) [37]. Сопоставляя это с данными нашего исследования гейкилитов из кальцифиров скарных месторождений, отметим предельно высокую их магнезиальность. Подобная тенденция в полной мере прослеживается и для варвикитов разной железистости из магнезиально-скарновых метасоматитов и из имитирующих их состав хумиллитов и карбонатитов Испании [22, 27, 38, 39]. В последних существенно возрастает степень замещения $(Ti^{4+} + Mg)^{6+}$ на $2Fe^{3+}$ и/или $2Cr^{3+}$. Данные [14] позволяют полагать, что эта тенденция имеет место и в отношении иных изоморфных серий полигенных титансодержащих оксидов, включая и мар-

ганцевые их виды (пирофаниты переменного состава).

ВЫВОДЫ

1. Состав последовательно образующихся минералов титана в скарнах по доломитам отражает изменения магнезиальности замещаемых ими пород и ранних парагенезисов, что выражено отношением Me^{2+}/Ti^{4+} в ряду титанатов и титансодержащих боратов.

2. В марганцевых метасоматитах титан входит в состав пирофанита, а в кальциевых ассоциациях он представлен перовскитом.

3. В наложенных известково-скарновых ассоциациях регрессивного этапа концентраторами титана становятся силикаты (гранаты, титаниты и др.), нередко барий- и оловосодержащие.

4. В оксидах и силикатах титан (совместно с магнием или двухвалентным железом) изоморфно нередко замещается оловом или трехвалентным железом и алюминием, а также ванадием и редкоземельными элементами.

5. Многообразие форм нахождения титана в скарно-рудных месторождениях предопределено его амфотерностью, что выражено в образовании титанатов или присутствием его в катионной и анионной части иных, преимущественно силикатных минералов.

Авторы глубоко благодарны А.А. Коневу, А.А. Маракушеву, П. Рамдору, В.И. Герасимовскому, П.-М.Л. Росси, Ч. Честерману, Р. Эрду, Ф. Сонне и другим геологам за содействие в изучении скарных месторождений и за предоставленные нам образцы титановых минералов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербина В.В. К геохимии титана // Геохимия. 1971. № 3. С. 302–309.
2. Конев А.А., Самойлов В.С. Контактный метаморфизм и метасоматоз в ореоле Тажеранской интрузии. Новосибирск: Наука, 1974. 246 с.
3. Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд. АН СССР, 1955. С. 335–456.
4. Александров С.М. Метасоматические изменения карбонатных пород в контактах основных и ультраосновных интрузий // Геохимия. 1985. № 8. С. 1218–1238.
5. Александров С.М. Количественные зависимости между составами приконтактных магматических пород и сопредельных с ними зон магнезиальных скарнов // Геохимия. 1992. № 5. С. 641–651.
6. Александров С.М. Ассимиляция гранитными магмами метаморфически и метасоматически измененных карбонатных толщ // Геохимия. 1992. № 11. С. 1398–1415.

7. Александров С.М. Количественные зависимости между составами приконтактных магматических пород и сопредельных с ними зон магнезиальных скарнов // Геохимия. 1992. № 5. С. 641–651.
8. Александров С.М. Скарнообразование по доломитам в контактах гранитных магм // Геохимия. 1993. № 6. С. 801–820.
9. Конев А.А. Нефелиновые породы Саяно-Байкальской горной области. Новосибирск: Наука, 1982. 200 с.
10. Tilley C.E., Harwood H.F. The dolerite – chalk contact of Scawt Hill, Co. Antrim. The production of basic alkali-rocks by the assimilation of limestone by basaltic magma // Miner. Mag. 1931. V. 22. № 132. P. 439–468.
11. Жариков В.А. Магматическое замещение карбонатных толщ // Тр. Междунар. геол. конгр. XXI сессия, Докл. сов. геологов. Пробл. 14, Гранито-гнейсы. Киев: Изд. АН УССР, 1966. С. 66–79.
12. Александров С.М. Генезис и минеральный состав известковых скарнов прогрессивного и регрессивного этапов метасоматизма // Геохимия. 2002. № 3. С. 281–297.
13. Aleksandrov S.M. Geochemistry skarn and ore formation in dolomites // VSP, Utrecht, The Netherlands – Tokyo, Japan, 1998. 300 p.
14. Минералы (справочник). 1967. М.: Наука, Т. 2. Вып. 2 и 3.
15. Gressey G. Geikielite and perovskite in serpentine-brucite marble from Baltistan, Northern Areas (Kashmir), Pakistan // Mineral. Mag. 1986. V. 50. № 356. P. 345–346.
16. Giere R. Titanclinohumite and geikielite in marbles from the Bergell contact aureole // Contribs Mineral. and Petrol. 1987. V. 96. № 4. P. 496–502.
17. Маракушев А.А., Ким Хак Дзе, Ким Хенсо, Мишкин М.А. Докембрийские метаморфические комплексы Северо-Восточной Кореи и Юго-Западного Приморья и связанные с ними полезные ископаемые. В кн.: Геологическое строение Северо-Восточной Кореи и Юга Приморья. М.: Наука, 1966. С. 9–123.
18. Пуртов В.К., Котельников А.Л. О миграционных формах титана в хлоридных и фторидных гидротермальных растворах по экспериментальным данным // Геол. рудных м-ний, 1992. Т. 34. № 6. С. 61–69.
19. Gittins J., Fawcett J.J., Rucklidge J.C. An occurrence of the spinel end-member Mg_2TiO_4 and related spinel solid solutions // Miner. Mag., 1982. V. 45. P. 135–137.
20. Орлова М.П., Баздасаров Э.А., Соседко Т.А. Шпинель и перовскит из пород экзоскарновой зоны Кондёрского массива (Хабаровский край) // Зап. Всес. Минерал. о-ва, 1979. Ч. 108. № 5. С. 590–595.
21. Al-Hermezi H.M. Qandilite, a new spinel end-member, Mg_2TiO_4 , from the Qala-Dizeh region, NE Iraq. // Mineral Mag. 1985. V. 49. № 354. P. 737–744.
22. Конев А.А., Лебедева В.С., Кащеев А.А., Ущановская З.Ф. Азопроит – новый минерал из группы людвигита // Зап. Всес. Минерал. о-ва. 1970. 99. № 2. С. 225–231.
23. Александров С.М., Тронева М.А. Изоморфизм хрома в магнезиально-железистых боратах и геохимические особенности их генезиса // Геохимия. 1998. № 7. С. 674–686.
24. Watanabe T. On the occurrence of warwickite (Mg, Fe) $_3TiB_2O_8$ at Hol Kol, Korea: a study of boron metasomatism // J. Fac. Sci., Univ. Tokyo. Sec. 2. V. 9. Pt. 3. P. 337–344.
25. Шабынин Л.И., Перцев Н.Н. Варвикит и серендитит из магнезиальных скарнов Южной Якутии // Зап. Всес. Минерал. о-ва. 1956. Ч. 85. № 4. С. 515–528.
26. Руднев В.В., Кривоконева Г.К., Малинко С.В. и др. Новые данные об юаньфуллите из Южной Якутии и изоморфизм в ортоборатах ряда варвикит–юаньфуллит // Зап. Всерос. Минерал. о-ва. 2000. № 3. С. 86–98.
27. Appel P.W.U. Al-rich warwickite from Inglefield Land, North-West Greenland // Mineral. Mag. 1997. V. 61. P. 693–698.
28. Appel P.W.U., Bigi S., Brigatti M.F. Crystal structure and chemistry of yuandulite and its relationships with warwickite // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. № 4. P. 483–491.
29. Александров С.М., Тронева М.А. Изоморфизм в боратах серии людвигита–вонсенита из магнезиальных скарнов Северной Америки // Геохимия. 2000. № 2. С. 172–186.
30. Александров С.М., Тронева М.А., Курильчикова Г.Е. Геохимические особенности генезиса и состав борооловянной минерализации в контактовых ореолах горы Брукс, Аляска, США // Геохимия. 2000. № 8. С. 852–868.
31. Александров С.М., Тронева М.А., Курильчикова Г.Е. Геохимические особенности образования и состав оловосодержащих боратов серии гулсита–пайгеита в скарновых месторождениях Северо-Востока России // Геохимия. 2000. № 7. С. 746–759.
32. Александров С.М., Тронева М.А. Генезис и состав эндогенных боратов Европы // Геохимия. 2002. № 6. С. 639–656.
33. Александров С.М. Магнезиально-железистые бораты, их природные модификации и аналоги // Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976. № 25. С. 1–26.
34. Александров С.М. Геохимия бора и олова на месторождениях магнезиально-скарновой формации. М.: Наука, 1982. 272 с.
35. Erd R.C., Foord E.E. Chestermanite, a new member of the ludwigite–pinakiolite group from Fresno county, California // Canad. Mineral., 1988. V. 26. P. 911–916.
36. Aleksandrov S.M. Geochemistry and mineralogy of tin and boron in skarn deposits // Conf.: “High heat production (HHP) granites, hydrothermal circulation and ore genesis”. St. Austell, Cornwall, England. 1985. P. 425–435.
37. Henmi Ch., Kusachi I., Henmi K. Morimotoite, $Ca_3Ti^{4+}Fe^{2+}Si_3O_{12}$, a new titanian garnet from Fuka, Okayama prefecture, Japan // Mineral. Mag., 1995. V. 59. № 1. P. 115–120.
38. Mitchel R.H. Manganon magnesian ilmenite and titanian clinohumite from the Jacupiranga carbonatite, Sao Paulo, Brazil // Amer. Mineral., 1978. V. 63. № 5–6. P. 544–547.
39. Aleksandrov S.M. Endogenous borates in eruptive rocks imitating composition of magnesian skarns // Experiment in Geosciences, 1998. V. 7. № 2. P. 12–13.

40. *Bigi S., Brigatti M.F., Capedri S.* Crystal chemistry of Fe- and Cr-rich warwickite // *Amer. Mineral.*, 1991. V. 76. № 11–12. P. 1380–1388.
41. Александров С.М. Генезис и минеральный состав марганцовых скарнов прогрессивного и регрессивного этапов метасоматизма карбонатных пород // *Геохимия*. 2002. № 7. С. 718–733.
42. Савельева В.Б., Ущановская З.Ф., Медведева Т.И. Новые данные о контактовом метаморфизме в Озерском массиве // *Геология и геофизика*. 1990. № 12. С. 51–59.
43. Савельева В.Б., Ущановская З.Ф., Нартова Н.В. О килхаонитовой породе из Приольхонья (Западное Прибайкалье) // *Зап. Всерос. минерал. о-ва*. 1992. № 3. С. 111–117.
44. Савельева В.Б., Медведева Т.И., Петрова Г.П., Рукавова В.А. Мелилитовые скарны Крестовского массива (Западное Прибайкалье) // *Зап. Всерос. Минерал. о-ва*. 1996. № 3. С. 24–37.
45. Минералы (справочник). 1972. М.: Наука. Т. 3. Вып. 1 (силикаты). 867 с.
46. *Van Marcke de Lummen G.* Tin-bearing epidote from skarn in the Land's End aureole, Cornwall, England // *Canad. Mineral.* 1986. V. 24. № 4. P. 411–415.
47. *Alfors J.T., Stinson M.C., Matthews R.A., Pabst A.* Seven new barium minerals from eastern Fresno County, California // *Amer. Mineral.*, 1965. V. 50. № 3. P. 314–340.
48. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
49. *Gross E.B., Wainwright J.E.N., Evans B.W.* Pabstite, the tin analogue of benitoite // *Amer. Mineral.* 1965. V. 50. № 9. P. 1164–1169.
50. *Louderback G.D.* Benitote, its paragenesis and mode occurrence // *Univ. Calif. Publ. Geol.* 1909. V. 5. № 23. P. 331–380.