

Г. П. ЛУГОВСКОЙ, Т. И. СТОЛЯРОВА

СТРЮВЕРИТ ИЗ МЕТАСОМАТИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННЫХ
ГРАНИТОВ

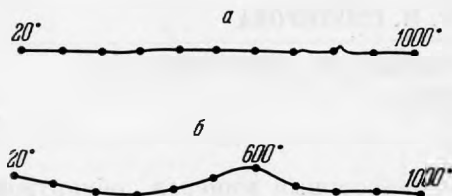
Стрюверит, относительно редкий акцессорный минерал, обнаружен в значительных количествах при изучении одного из массивов метасоматически измененных гранитов. Акцессорный стрюверит из гранитов описан только В. В. Дистлером и другими (1963). А. А. Ситниным и другими (1961) указывается на присутствие стрюверита с низким содержанием тантала в экзоконтактной зоне метасоматически измененных гранитов. До этих находок стрюверит был известен исключительно как акцессорный минерал гранитных пегматитов.

Стрюверит из метасоматически измененных гранитов образует мелкие зерна и бипирамидальные кристаллы размером 0,05—0,2 мм. Встречаются также различные двойники. Цвет минерала черный. Не просвечивает даже в тонких осколках. Цвет порошка темно-бурый. Блеск сильный, металлический. Хрупкий. Излом неровный, раковистый. Спайность отсутствует. Удельный вес 5,10 г/см³. В прозрачных шлифах не просвечивает. Средний показатель преломления $N = 2,50 \pm 0,05$ (определено в сероселеновых сплавах). В отраженном свете стрюверит кремово-серый, двуотражение слабое. Анизотропен. В масляной иммерсии обнаруживает очень слабые красновато-бурые внутренние рефлексии. Многие зерна в полированных шлифах характеризуются двойниковым строением с неправильными границами между двойниками. В стрюверите встречаются тончайшие, около 0,1 мм, изометричные и неправильной формы включения зерен колумбита. От стрюверита они отличаются более низкой отражательной способностью.

Дебаграмма стрюверита близка к эталонной, по В. И. Михееву (1957), и идентична рентгенограмме стрюверита из гранитов, приведенной В. В. Дистлером и другими (1963). Параметры тетрагональной ячейки изученного стрюверита: $a_0 = 4,608 \pm 0,006 \text{ kX}$, $c_0 = 2,978 \pm 0,013 \text{ kX}$ — несколько меньше, чем для эталона.

Примечательно высокое содержание в этом минерале трехвалентного железа. Микрохимический анализ стрюверита был выполнен из навески 70 мг. Сумму пятиокисей ниобия и тантала определяли весовым методом с последовательным выделением их пирогалловой и фениларсоновой кислотой. Содержание ниобия устанавливали колориметрически по цветной реакции с кислотным хромфиолетовым реагентом К. Определение титана выполнено по реакции с перекисью водорода. Остальные элементы определены обычными микрохимическими методами. Закисное железо определяли несколькими методами: 1) разложением $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ в токе CO_2 ; 2) разложением концентрированной H_3PO_4 в токе CO_2 ; 3) разложением H_2SO_4 в запаянных трубках под давлением. Незначительное содержание FeO, равное 0,17%, удалось обнаружить только в одном из двух опытов, выполненных по третьему методу.

На отсутствие закисного железа в минерале или на весьма низкое содержание его указывает также термический анализ минерала. Дифференциальная кривая нагревания (см. рисунок, а) представляет собой практически прямую линию. Прокаленный материал по данным рентгеноструктурного анализа не обнаружил отклонений (в пределах точности анализа) от данных изучения минерала в естественном состоянии. Для сравнения полученных результатов приведена кривая нагревания стрюверита¹ из пегматитов Монгольского Алтая (см. рисунок, б) с характерным пологим экзотермическим пиком при температуре 500—650°, свидетельствующим об окислении железа (9,7% FeO, по Н. Е. Залашковой, 1959).



Кривые нагревания стрюверита

а — с трехвалентным железом из метасоматически измененных гранитов; б — с двухвалентным железом из пегматитов Монгольского Алтая

Из минералов группы рутила известны только нигрин, содержащий исключительно трехвалентное железо (Дэна, 1951), и «железный» ильменорутил, установленный В. В. Гордиенко и Е. А. Кульчицкой (1962). Для этих минералов характерна черная окраска. Минералы не просвечивают в проходящем свете. Увеличение интенсивности темной окраски происходит также с увеличением содержания Ta, Nb, Fe²⁺ (Серну а. о., 1964).

Таблица

Химические анализы стрюверита

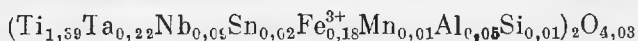
Компоненты	Из метасоматически измененных гранитоидов				Из пегматитов Монгольского Алтая, Н. Е. Залашкова (1959)	Из гранитов Забайкалья, В. В. Дистлер и др. (1963)
	вес. %	атомные количества катионов	коэффициенты	W_K		
TiO ₂	57,12	0,7149	1,39	5,56	47,0	46,39
Ta ₂ O ₅	24,65	0,4116	0,22	1,10	33,12	5,0*
Nb ₂ O ₅	6,16	0,0463	0,09	0,45	9,30	6,43
Fe ₂ O ₃	7,25	0,0910	0,18	0,54	—	—
FeO	0,00	—	—	—	9,70	8,78
MnO	0,59	0,0080	0,01	0,02	0,09	2,64
CaO	0,00	—	—	—	0,05	0,94
MgO	0,00	—	—	—	0,03	—
SnO ₂	1,43	0,0095	0,02	0,08	—	—
SiO ₂	1,29	0,0220	0,04	0,16	0,41	—
Al ₂ O ₃	1,35	0,0260	0,05	0,15	0,60	3,51
H ₂ O ⁺	0,80	—	—	—	—	—
Сумма	100,64	1,0293, фактор K = 1,94	2,00	8,06 : 2 = 4,03	100,3	—
Уд. вес	5,10	—	—	—	5,47	4,93
Аналитики	Т. И. Столярова				М. В. Курчарчик	Т. А. Вурва

* Определены: выполнено полуколичественным рентгенохимическим методом.

¹ Кривая нагревания была любезно предоставлена авторам С. А. Горжевой.

Однако даже при очень высоких содержаниях этих компонентов железистые разновидности просвечивают в тонких срезах и имеют отчетливый плеохроизм. Вероятно, что наиболее темные — черные разности образуются в связи с присутствием в них примесей окисного железа. По-видимому, черная окраска стрюверита из грейзенов Восточной Сибири (Ситнин, 1961), характеризующегося весьма низким содержанием тантала (6,07% Ta_2O_5) и ниобия (0,20% Nb_2O_5), обусловлена присутствием по крайней мере части железа (8,60% FeO) в трехвалентной форме. Минералы этой группы с трехвалентным железом распространены, очевидно, более широко, на что, однако, не обращалось внимания, и при определении железа в трехвалентной форме оно полностью пересчитывалось на двухвалентное, как это было и для минералов ряда колумбит — танталит до последней работы С. А. Горжевской и других (1964).

Проанализированный стрюверит по содержанию других компонентов близок к стрювериту из пегматитов Монгольского Алтая (см. таблицу). Пересчет данных химического анализа укладывается в кристаллохимическую формулу рутила



или



Граниты, в которых установлен стрюверит, образуют небольшой массив трещинного типа, приуроченный к толще известняков. Массив сложен лейкократовыми биотитовыми и аляскитовыми гранитами, преобразованными в альбитизированные и грейзенизированные породы и грейзены. Наиболее существенные изменения гранитов происходили в течение двух этапов. С первым аутометасоматическим этапом связаны относительно равномерная альбитизация и умеренная грейзенизация лейкократовых биотитовых гранитов, а также грейзенизация аляскитовых гранитов. Второй этап характеризуется наложением интенсивной грейзенизации, проявившейся более локально и преобразовавшей ранее уже измененные породы в топаз-кварцевые и слюдисто-кварцевые грейзены. Стрюверит генетически связан с грейзенизацией — топазизацией аутометасоматического этапа. Наиболее высокие концентрации стрюверита установлены в грейзенизированных аляскитовых гранитах, сложенных микроклином (45—50%), кварцем (40—50%) и зернами короткопризматического топаз (10—15%).

В участках, где эти породы преобразованы в грейзены, микроклин полностью замещен тончайшим агрегатом позднего волокнистого и тонкоигльчатого топаза и кварца либо мусковита и кварца.

Стрюверит ассоциируется с ранним короткопризматическим топазом. Наблюдениями в шлифах было установлено, что из 126 зафиксированных зерен стрюверита более 50% находится в топазе либо на стыках с его кристаллами, хотя сам топаз при этом составляет всего 10—15% объема породы. Теснейшая связь стрюверита с топазом является, очевидно, следствием одновременного их образования, а так как значительная часть стрюверита заключена внутри кристаллов, вероятно, он выделялся несколько раньше и был «захвачен» кристаллами топаза в процессе роста.

В ассоциации со стрюверитом весьма часты касситерит, колумбит и циртолит. Примечательны взаимоотношения колумбита и стрюверита — колумбит почти всегда содержит тончайшие, эмульсионного характера включения стрюверита. Химическим анализом в колумбите установлено 4,5% окиси титана, значительная часть которого связана с тончайшей вкрапленностью стрюверита. Срастания более крупных индивидов колумбита и стрюверита встречаются редко. Между минералами в этих сростках характерны фестончатые границы с обилием включений одного минерала в другом. Наблюдаются случаи, когда пластинчатые кристаллы колум-

бита находятся внутри зерен стрюверита и также содержат тонкие вкрапленники стрюверита. Характер этих вкрапленников указывает на образование их в результате распада твердого раствора.

В большинстве кристаллов стрюверита также находятся мельчайшие, неправильной формы зерна, однако здесь они предстали колумбитом¹. Такие зерна размером в сотые доли миллиметра распределяются равномерно по всему объему кристаллов или концентрируются в отдельных участках. Присутствие тонких включений колумбита в ильменорутилах отмечалось многими исследователями.

Черни и другие (Сергу а. о., 1964), обобщая данные по изучению минералов группы рутила, приходят к выводу о существовании гетерогенных (чаще двухфазных) и гомогенных минералов. На это же указывает и Флинтер (Flinter, 1964). Авторами устанавливается, что неоднородное строение характерно исключительно для ильменорутилов. Появление колумбитовой фазы объясняется распадом твердого раствора рутиловой и моосит-тапиолитовой составляющих в связи с меньшей устойчивостью ниобиевого компонента в структуре тетрагонального минерала с понижением температуры.

Характер сростаний стрюверита и касситерита более определен. Касситерит обрастает стрюверит и образует псевдоморфозы по его кристаллам. Имеет место вся гамма постепенных переходов от частично замещенных кристаллов до полных псевдоморфоз касситерита по стрювериту, когда в последнем сохраняются лишь редкие различные размеров реликты.

Распределение аксессуарных минералов — постоянная связь их с зернистым топазом, скопление в виде агрегатов и прерывистых прожилков — указывает на их метасоматическую природу и образование в связи с процессами ранней грейзенизации. Выделение минералов хотя и было очень сближено, но происходило, по-видимому, в такой последовательности: колумбит — стрюверит — касситерит.

Появление стрюверита, а также ильменорутила в пегматитах и других образованиях обычно рассматривается как следствие повышенного содержания титана в исходных породах за счет изначально высокой концентрации его (Залашкова, Сидоренко, 1959) или в результате заимствования титана из вмещающих пород (Корнетова, 1963). Источником титана для стрюверита в гранитах могут служить биотит и аксессуарные минералы титана, из которых он высвобождается в процессе автосоматического замещения (Дистлер и др., 1963).

В рассматриваемом нами случае первичные лейкократовые граниты весьма бедны титаном, в наименее измененных разностях содержание его составляет около 0,02—0,03%. Вмещающие известняки — также с низким содержанием титана (около 0,01%). Специфические условия формирования гранитов, характеризующиеся низкой концентрацией титана и вместе с тем незначительным рассеянием его (темноцветные минералы отсутствуют в аляскитовых гранитах, а в биотитовых гранитах содержание биотита не превышает 3—5%), привели к накоплению титана наряду с танталом и ниобием в послемагматических растворах. Частично титан был заимствован из замещенного протолигионитом биотита. Выделение стрюверита происходило в начале процесса ранней топазизации при возрастании щелочности растворов и высоком окислительном потенциале, чем и объясняется вхождение в стрюверит трехвалентного железа в качестве компенсирующего элемента при замещении титана танталом по схеме, предложенной еще В. М. Гольдшмитом (1933), $2\text{Ti}^{4+} - \text{Ta}^{5+} / \text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$.

Компенсация валентности по указанной схеме должна быть не менее благоприятной, чем при вхождении закисного железа ($3\text{Ti}^{4+} - 2\text{Ta}^{5+} +$

¹ Колумбит, ассоциирующийся со стрюверитом и идентичный по отражательной способности с колумбитом включений, содержит примерно 47,5% Ta_2O_5 и 54% Nb_2O_5 .

+ Fe²⁺), в связи с большей близостью ионного радиуса Fe³⁺ (0,67 Å) к Ti³⁺ (0,64 Å), чем Fe²⁺ (0,80 Å).

Обращает на себя внимание вывод, сделанный Шрёкке (Schrocke, 1962), что железо и ниобий в ильменорутилах присутствуют в форме Fe³⁺Nb⁵⁺O₄. Брандт (Brandt, 1943) установил монарутиловую структуру для соединений типа A³⁺B⁵⁺O₄. В этой связи в минералах группы рутила, очевидно, возможен и изоструктурный изоморфизм типа Fe³⁺ / Ta⁵⁺/O₄ — Ti⁴⁺O₄.

В заключение нужно отметить следующее:

1. Установленная разновидность стрюверита расширяет диапазон известных минералов группы рутила с существенным содержанием трехвалентного железа. Вероятно, что такие минералы развиты гораздо шире, чем представлялось ранее.

2. Исследованный стрюверит образуется в специфических условиях при процессе автотметасоматической грейзенизации гранитов в обстановке низкой концентрации титана. Однако в связи с отсутствием минералов, в которых титан может рассеиваться, он выделяется в виде стрюверита.

3. Обнаруженный частичный распад твердого раствора стрюверита не характерен для минералов группы рутила с преобладанием тантала в связи с устойчивостью этого компонента в рутиловой структуре, как было показано Черни и другими (Cerný a. o., 1964), а также Флинтером (Flinter, 1964). Очевидно, и в рассмотренном случае в выделившуюся колумбитовую фазу уходит главным образом ниобий.

ЛИТЕРАТУРА

- Гордиенко В. В., Кульчицкая Е. А. О находке железного ильменорутила и некоторых особенностях изоморфизма титана, железа, ниобия и тантала в группе рутила. — Сб. «Материалы по минералогии Кольского полуострова», вып. II. Изд-во АН СССР, 1962.
- Гольдшмит В. М. Проблемы и методы геохимии. — В кн. «Основные идеи геохимии», вып. 1. ОНТИ, 1933.
- Горжевская С. А., Грекулова Л. А., Сидоренко Г. А. Физические свойства и состав колумбит-танталитов. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1964, № 13, вып. 3.
- Дистлер В. В., Попов С. Д., Овчарова З. Ф. Стрюверит — аксессуарный минерал гранитов. — Труды Минерал. музея АН СССР, 1963, вып. 14.
- Дэна Дж. и др. Система минералогии, т. I, полутом 2. ИЛ, 1951.
- Залашкова Н. Е., Сидоренко Г. А. Стрюверит из пегматитов Монгольского Алтая. — Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3.
- Корнетова В. А. Ассоциация ильменорутила и монацита в пегматитах Сибири. — Труды Минерал. музея АН СССР, 1963, вып. 14.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Ситнин А. А., Леонова Т. А. О находке стрюверита в экзоконтактных грейзенах одного из гранитных массивов в Восточной Сибири. — Докл. АН СССР, 1961, 137, № 3.
- Brandt K. X-ray studies on ABO₄ compounds of rutile type and AB₂O₆ compounds of columbite type. Ark. Kemi. — Miner. Geol., 1943, 17A, N 15.
- Cerný P., Sěch F., Povándra P. Review of ilmenorutile-strüverite minerals. — Neues Jahrb. f. Miner., 1964, 101, H. 2.
- Flinter B. H. Re-examination of struverite a further note. — Amer. Miner., 1964, 49, N 5—6.
- Schröcke E. Heterotype Mischbarkeit zwischen Wolframit-und Rutilgruppe. — Beitr. Miner. Pert., 1962, N 8.