

Д. П. СЕРДЮЧЕНКО, В. Г. ФЕКЛИЧЕВ

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНИТОВ МЕТАОСАДОЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Геологические наблюдения и минералогические исследования, произведенные многими геологами в архейских толщах Сибири, Украины и Белоруссии, в Финляндии, в северо-восточной части США и других районах мира, позволяют прийти к выводу, что титанит в осадочно-метаморфических комплексах является распространенным минералом, нередко приурочен к определенным стратифицированным литологическим горизонтам, имеет в разных районах и геологических провинциях свои минералого-химические особенности и играет в некоторых регионах роль надежного коррелятива.

Условия образования титанитов в осадочно-метаморфических толщах

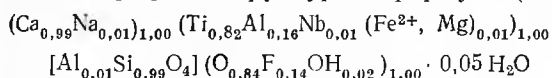
Так как титан в области биосферы начинает свой геохимический цикл при формировании на кристаллических породах кор выветривания в условиях теплого и влажного климата и необычайно интенсивного развития растительности, его элювиально-остаточные, делювиально-кластогенные и хемогенно-сорбционные концентрации в илах материковых и морских водоемов существенно дополняются и расширяются биогенными в результате свойственной титану высокой биофильности: физиологически накапливаемый растениями (особенно простейшими, в докембрии) титан, при их приповерхностном окислении и разложении, а особенно при метаморфизме (контактовом и региональном) выделяется из растительных углефицированных, графитизированных тканей и (в зависимости от геохимических и *P*, *T*-условий среды) входит изоморфно в состав различных силикатов или образует собственные минеральные фазы.

Поэтому содержание титанита в различных парасланцах и парагнейсах, а также в некоторых метаморфизованных известняках и доломитах нередко устойчиво. Он закономерно распределен среди породообразующих минералов в виде сходных с ними по величине зернышек, часто образующих согласные с общим напластованием прерывистые струйки и полоски, которые чередуются со слоями другого состава. Характерна его приуроченность главным образом к пироксенам и амфиболам (в том числе щелочным), к биотиту, графиту, магнетиту и титаномagnetиту. Все это отражает геохимические и генетические связи титанита с минеральными компонентами и органическим веществом материнских осадков и дает полное основание рассматривать здесь сфен как сингенетическое метаосадочное образование, не имеющее никакой связи с ювенильными процессами или магматическими источниками вещества. При этом титанит часто образовывался за счет Ti-содержащих глинистых, мергелистых или углисто-битуминозных прослоев (местами только, возможно, с некоторой примесью вулканогенного вещества), которые формировались за счет перетолжения и дифференциации биогенно-осадочных комплексов более древних континентальных (железисто-глинозе-

мистых, песчаных и мергелистых) титансодержащих кор выветривания.

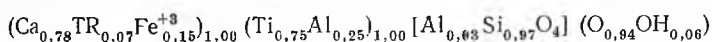
Таковы, например, четковидные цепочки и прерывистые струйки овальных зернышек светло-кремового титанита, согласные с напластованием вмещающих их тремолито-графито-кварцитовых пачек в протерозойской толще богатых силлиманитом, графитом, гранатом, местами турмалином и ортитом кварц-биотитовых сланцев, мраморов и кварцитов в приамурской части Малого Хингана [1] прямая генетическая и корреляционная связь между графитом и титанитом (и апатитом) устанавливается также в богатых углеродистым веществом слюдисто-гранато-графитно-кварцевых сланцах и гнейсах в зоне Санарского гранитного массива на Южном Урале [13] в графитисто-слюдистых рифейских сланцах Тимана и в других районах.

В глубоко метаморфизованных докембрийских известняках Паранена в Финляндии выделения гротита (с 4,44% Al_2O_3 и 1,40% F) приурочены в основном к метаморфизованным углеродисто-мергелистым прослойкам [35]; его структурная формула (анализ 8):



делает очевидным наличие в минерале сопряженного катионно-анионного изоморфизма $AlF \rightarrow TiO$.

В районе архейских пластовых магнетитовых месторождений Стерлинга и Адирондака на северо-востоке США (в штатах Нью-Йорк и Нью-Джерси) слоистые кварцево-олигоклазовые парагнейсы, нередко с биотитом, графитом и альмандином, иногда с пироксеном, многократно переслаиваются с пироксеновыми параамфиболитами и мраморами. В них на протяжении более 20 км по простиранию Юнг [37] проследил устойчивую примесь свежего титанита, который является руководящим минералом и может служить коррелятивом. Однако оптический характер минерала и его состав варьируют, что непосредственно связано с изменчивостью состава вмещающих пород: светопреломление сфена то обычно (N_g около 2,10; N_p около 1,91), то значительно снижено ($N_g = 1,943$; $N_p = 1,843$); в последних случаях титанит содержит много иттрия и Се-редких земель (3,58%) и глинозема (7,32%). Его структурная формула (анализ 10)



показывает сильно выраженный катионный изоморфизм $TR(Fe^{3+}, Al) - CaTi$ при небольшом количестве «летучих» и Al_{IV} .

В метаосадочных гнейсовых толщах Южной Якутии титанит, сингенетичный другим породообразующим минералам, почти всегда присутствует. Неправильные или ячеенообразные зернышки и хорошо ограниченные, нередко конвертовидные его кристаллики рассеяны в породе или образуют гнездовидные скопления; часто они вытянуты линейно вдоль сланцеватости и своими прерывистыми цепочками сопровождают главным образом темноцветные минеральные полоски, к которым вблизи рудных зон приурочены и зернистые выделения магнетита.

В частности, в скаполит-дионсидовых железных рудах Сивагли-Пионерской зоны в Южной Якутии зернистые скопления и цепочкообразные струйки титанита приурочены почти исключительно к пироксен-амфибол-магнетитовым слоям, представлявшим, очевидно, среди материнских вмещающих засоленных мергелей, магнизиально-железистые углеродисто-мергелистые прослойки [16, 17].

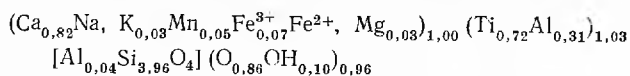
Высокоглиноземистый марганецсодержащий титанит (ан. 19), в котором, очевидно, недоопределено количество летучих (F и др.), а содержание Al_2O_3 немного преувеличено, приурочен к гондитовой метаосадочной

Таблица (окончание)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
<i>Np</i>	1,950	1,868	1,94	1,843	1,912	1,875	1,90	1,84	1,855	1,843	1,906	1,840	1,882	1,857	1,875	1,90	1,92	1,925	1,847
<i>Nm</i>		1,911		1,876						1,870	1,916		1,905	1,909	1,888			1,94	
<i>Ng</i>	2,092	2,071	2,095	2,011	2,08	1,992	1,99	1,975	1,951	1,943	2,040	1,925	2,012	2,060	2,003	2,04	2,09	2,13	>1,90
<i>Ng — Np</i>	0,142	0,203	0,15	0,168	0,17	0,117	0,09	0,13	0,096	0,100	0,134	0,085	0,130	0,203	0,128	0,14	0,17	0,205	
$2V^\circ (+)$	19	48	23	44	36		42	38	40	40	34		36	31		70	15,5	28	38

Примечание. 1. Лучистый сфен, Хибинский массив [3]. 2. Желто-зеленый сфен из скаполито-диопсидовой (метаэвапоритовой) породы, речка Эльконка, Якутия. Из колл. Д. А. Михайлова, обр. 452, аналитик В. С. Быкова. 3. Красно-бурый сфен из нефелинового сиенита, Кольский п-ов [35]. 4. Красно-бурый титанит из архейских пироксеновых микроклин-пертитовых мигматитов, Якутия [2]. 5. Сфен из песка, залив Уайнуи, Новая Зеландия [30]. 6. Темно-бурый сфен из автоскарнов в гнейсе, Амердлоп-Фьорд, Западная Гренландия [33]. 7. Темно-коричневый титанит из щелочного метаосадочного «гнейсо-гранита» с флюоритом и F-апатитом, Канозеро, Кольский п-в [2]. 8. Бурый гротит из метаморфизованного известняка, Паранен, Финляндия [35]. 9. Буро-коричневый титанит из гранодиоритов (ассимилировавших вмещающие парагнейсы), село Шнипка, Белоруссия [23]. 10. Кейльгаут из парагнейсов (гранито-гнейсов) района Стерлинг, Нью-Джерси, США [37]. 11. Сфен ранней генерации светло-желтый до светло-коричневого (неплеохронный) из биотит-плагиоклазовых мигматитов Приднепровья [11]. Среднее из 3 близких анализов. 12. Метамиктный титанит из инфицированных пегматондными жилками парасланцев и парагнейсов с автоскарнами вблизи Дманиска в Западной Моравии (Чехословакия) [26]. 13. Коричневые (плеохронные) крупные кристаллы сфена поздней генерации из микроклин-плагиоклазовых мигматитов на левобережье Днепра у хут. Ясеноватого [11]. 14. Желтовато-коричневый сфен из траппов Сибирской платформы [101]. 15. Бурый сфен из гранита, Борщовочный краж [5]. 16. Черный кейльгаут из гранитного пегматита, Эфиопия [32]. 17. Волокнистый сфен из пегматита, Хибинский щелочной массив [14]. 18. Бурый сфен из щелочных пород массива Африканда на Кольском п-ве [7]. 19. Марганцовистый гротит из гондитовой формации Мадхья Прадеш, Индия [34]. 20. Светло-коричневый титанит в смоляно-блестящих конвертовидных кристаллах из мелкозернистого диопсидо-скаполитового (метаэвапоритового) сланца; обр. С-19/53, р. Неричи, Алдан; аналитик В. А. Молева. 21. Сфен темно-бурый смоляно-блестящий, конвертовидный из крупнозернистого щелочного гранита, в диопсид-скаполит-роговообманковых гнейсах, обр. С-174/51, р. Тин, Алдан; аналитик В. А. Молева. 22. Коричнево-черный стекляно-блестящий сфен в округлых (до 5 см в длину) зернах из пегматондных гранитов Эмельджакского флогопитового месторождения, Якутия [4]; среднее из двух близких анализов Н. И. Забавниковой.

формации Мадхья Прадеш в Индии; он также генетически связан с метаэвапоритовыми, богатыми фосфором и щелочами метаморфизованными осадками: его хорошо образованные винно-красные кристаллы входят в один парагенезис с микроклин-кварц-олигоклаз-апатит-бланфордит-винчитовой ассоциацией [34]. Нами рассчитана его структурная формула (ан. 19), где очевидны замещения $Al(OH) \rightarrow TiO$:

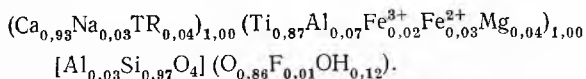


Все три титанита, сингенетические породообразующим минералам вмещающих осадочно-метаморфических пород, представляют собой пример первой генерации этого минерала.

Однако титанит содержат в своем составе не только изохимически метаморфизованные осадки, но и породы инъекционно-ассимиляционного и анатектически-палингенного происхождения, в состав которых (местами в значительном количестве) вовлечен глинистый, карбонатный, галогенный, органогенно-углеродистый материал, неравномерно обогащенный на отдельных участках титаном, редкими землями, фтором и другими компонентами.

Спорадическая концентрация относительно крупнокристаллического титанита уже второй генерации, в мигматитах, в некоторых щелочных породах, в магнезиально-кальциевых автоскарнах среди парагнейсовых толщ или в эндоконтактно-измененных серо-розовых массивных гранитах и гранодиоритах, а также в мелких и крупных пегматоидных жилах, инъецирующих и частично ассимилирующих указанные выше осадочно-метаморфические толщи, свидетельствует о собирательной перекристаллизации первичного титанита или об его генерации за счет перераспределения ультраметаморфически переработанного материала вмещающих пород. Часто при этом выделение титанита происходит уже в стадии поздней и постмагматических замещений; микроклиннизация и мусковитизация плагиоклазов сопровождается освобождением Са; биотитизация роговой обманки, мусковитизация биотита, хлоритизация амфибола приводит к освобождению Тi; аксессуарные монацит и ортит, отчасти Са-силикаты и Са-алюмосиликаты материнских осадочных и метаморфических пород палингенно, ассимиляционно или динамо-пневмато-гидротермально перерабатываются и служат источником TR.

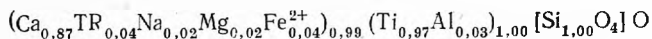
К этому типу относятся, например, идиоморфные аксессуарные титаниты из мусковитизированных биотитов в гранитах, которые прорываются на Южном Тимане углеродисто-титаноносные слюдясто-известковые рифейские сланцы, а также некоторые кейльгауиты из перекристаллизованных скаполит-диопсидовых сланцев на Алдане, нередко (р. Тин) содержащие сингенетичный ортит. В частности, такие скарнированные породы, расположенные вблизи лейкократовых гранитов и кальцифиров и нередко содержащие значительное количество карбонатов, по рекам Большой Саалах и Неричи образуют мощные (до нескольких метров) неправильной формы крупнозернистые скаполито-диопсидовые участки, содержащие коричневые или коричнево-красные конвертовидные кристаллы титанита до 1,0—1,5 см в длину. Минерал этот неравномерно рассеян в породе или образует значительные неправильно-линзовидные или гнездовидные концентрации с содержанием титанита до 25% по объему. Количество редких земель и глинозема повышено, летучих — мало; имеет место как катионный, так и катионно-анионный (сопряженный) изоморфизм, последний за счет R^{2+} и R^{3+} в группе Ti и Al_{IV} (табл. ан. 20):



Титаниты в породах такого состава (осложненного скарнированием, магматической инъекцией и ассимиляцией осадочно-метаморфического материала) наиболее часто химически необычны и отклоняются от своего типичного (идеального) состава повышенным содержанием глинозема (сдвиг в сторону гротита), редких земель (сдвиг в сторону кейльгауита) или фтора (сдвиг в сторону фтор-титанитов) [16, 17].

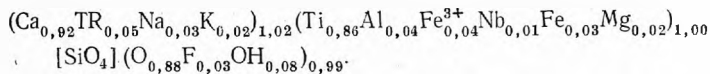
В Южной Якутии в эндоконтактных зонах поздних лейкократовых гранитов, вторгшихся и частично ассимилировавших архейские метаосадочные породы (магнетитсодержащие гнейсы, биотито-графитовые с гранатом или с турмалином сланцы, амфибол-пироксен-скаполит-плаггиоклазовые с кварцем гнейсы, гастингсит-скаполит-ортитовые гнездышки и прослойки и др.), нередко встречаются прерывисто-полосчатые, частично резорбированные, а также пятнистые выделения диопсида, биотита, амфибола, титанита; последний обычно хорошо раскристаллизован, местами ассоциирует с апатитом или акцессорными монацитом, оранжитом, но ортит при этом почти совсем или полностью отсутствует. В частности, крупнокристаллические участки микроклин-пертитовых розовых гранитов из района магнетитового месторождения по р. Тин в зоне такого эндоконтакта содержат довольно много призмовидных, часто конвертовидных коричнево-черных кристаллов титанита длиной от нескольких до 20 и даже 30 мм; некоторые из них частично деформированы и резорбированы тонкомозаичным кварцевым агрегатом [22].

Его структурная формула (ан. 21)



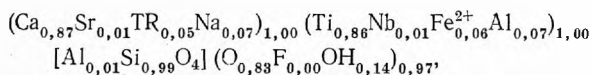
показывает при отсутствии Al_{IV} и летучих изовалентные и отчасти гетеровалентные катионные замещения в группе Ca, компенсирующиеся в группе Ti.

Подобный же минералогический и генетический характер имеют коричнево-черные титаниты из района флогопитового месторождения по руч. Эмельджак (вблизи впадения р. Тимптон в Алдан): в пегматоидных микроклин-пертитовых гранитах с кварцем, альбит-олигоклазом и Al-диопсидом (фассанитом) встречается неравномерно распределенный в породе титанит, в овально-округлых зернах, размеры которых соразмерны с общей зернистостью породы; в краевых частях массива, вблизи контактов с вмещающей осадочно-метаморфической толщей, количество сфена в результате ассимиляции стенок заметно возрастает — до 20% [4]. Формула минерала по его среднему составу (табл., ан. 22)



Здесь очевидно замещение $(\text{R}^{3+}, \text{R}^{2+}) (\text{OH}, \text{F}) \rightarrow \text{TiO}$.

В этом же районе красно-бурый стеклянно-блестящий титанит (второй генерации) в виде крупных уплощенно-округлых неправильных зерен находится в пироксеновом инъекционном микроклин-пертитовом мигматите (обр. 1005 из коллекции Л. В. Климова); в минерале — значительное количество глинозема и редких земель, но мало летучих (анализ 4)



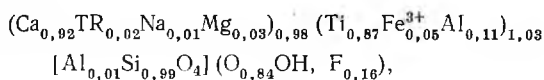
преобладает катионный эквивалентный изоморфизм $\text{NaTR} - \text{CaCa}$, $\text{NaNb} - \text{CaTi}$, но проявлены также сопряженные катионно-анионные замещения $\text{Fe}^{2+}\text{OH} \rightarrow \text{TiO}$, $\text{AlOH} \rightarrow \text{TiO}$ и $\text{AlOH} \rightarrow \text{SiO}$.

Титаниты, развитые в мигматитах среднего Преднепровья, обнаруживают ясные геохимические отличия для ранней и поздней их генерации [11]. Все они приурочены к инъецированным и метасоматически преобразованным метаосадочным породам с повышенным содержанием темноцветных минералов; в лейкократовых же слоях сфен почти совсем отсутствует. Вдоль амфиболовых или биотитовых прослоев обычны цепочечные выделения сфена, но особенно широко развит он за счет метасоматической перекристаллизации или разложения биотита, довольно часто замещает зерна титаномагнетита, но в свою очередь корродируется микроклином и кварцем и в связи с этим, очевидно, происходит его переотложение в сильно микроклинизированных гнейсах и мигматитах.

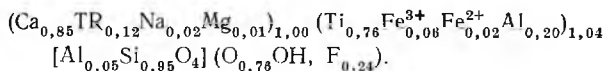
В архее Приднепровья титаниты ранней генерации имеют светлую окраску в желто-серых или светло-бурых тонах, не плеохроируют, образуют обычно мелкие (до 0,8 мм) неправильной формы зерна, содержат включения минералов основной ткани и представляют собою скорее всего первичные сингенетические выделения в метаморфической породе, а их состав (ан. 11), сравнительно с титанитами поздней генерации характеризуется относительно малым количеством изоморфных примесей, высоким свето- и двупреломлением; уд. вес 3,536.

Титаниты поздней генерации окрашены в бурые и коричнево-бурые тона, плеохроируют (по *Np*) до бледно-бурого, образуют крупные кристаллы, не содержащие включений, имеют повышенные содержания изоморфных примесей (ан. 13), с чем связаны их сниженные свето- и двупреломление; уд. вес 3,492.

Структурные формулы титанитов из мигматизированных гнейсов Приднепровья рассчитаны нами на 5 анионов, причем «летучие» (H_2O и F) уточнены в формулах расчетным способом: ранняя генерация (ан. 11) —



поздняя генерация (ан. 13) —



Кроме $NaTR-CaCa$, $Mg-Ca$, здесь, особенно во второй генерации, отчетливо проявлены $TRAl-CaTi$, а также $R^{3+}OH \rightarrow TiO$ и $AlOH \rightarrow SiO$.

Первый тип отличается от второго не только глиноземностью и количеством редких земель, но и их составом: сфены 1-й генерации имеют существенно цериевый характер с (Ce—Nd)-максимумом ($TR_{Ce}=76,8\%$), а сфены 2-й генерации — типично иттриевый состав ($TR_Y=83,9\%$) с Y-максимумом. Следует отметить, что титаниты из анатектических гранитоидов и мигматитов Алдана (2-я генерация) по составу редких земель близки к этому раннему типу: у них, в среднем $TR_{Ce}=68\%$, а в анатектических гранитоидах Белоруссии (см. ниже) сфены имеют $TR_{Ce}=93\%$.

Характер изоморфизма и его влияние на светопреломление у фтор-глиноземистых титанитов

При изучении титанитов из некоторых протерозойских анатектических гранитоидов Белоруссии [23] установлены подобные же инъекционно-ассимиляционные их генетические отношения к вмещающим (архейским) метаосадочным породам.

Для белорусской докембрийской толщи, вскрытой скважинами в районе г. Щучина, характерно развитие гнейсов: биотитовых, в том числе с гранатом и графитом, биотито-роговообманковых, местами с обогащенными магнетитом прослоями, а также параамфиболитов; гнейсы интенсивно инъецированы жилками гранитного материала и в них в результате калиевого метасоматоза отчетливо проявилась микроклинизация плагиоклазов (андезинов), биотитизация роговых обманок, развитие антипертитов в гранитоидных телах и прожилках. Позже эти последние, на этапе натрового метасоматоза, были метасоматически частично замещены альбититами-олигоклазитами. Наиболее поздним стадиям метасоматических преобразований парагнейсов отвечает их редкоземельная аксессуарная минерализация: образование прерывисто-послойных выделений монацита, ортита и апатита, которые местами явно замещают биотит, но при этом без выделения каких-либо вторичных титановых минералов.

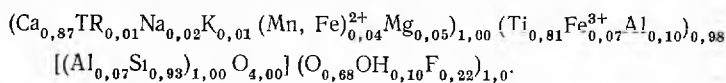
Все эти TR-минералы представляют собою, очевидно, результат переработки и собирательной кристаллизации (под влиянием гидротермально-метаморфических и инъекционно-магматических процессов) тех редких земель, фосфора, галоидов и других компонентов, которые были первоначально сорбированы, находились в изоморфном рассеянии или в виде мелких и мельчайших собственных минералов в материнской известково-глинистой, неравномерно обогащенной $C_{орт}$ породе и ее метаморфических производных, — процесс, вообще, широко распространенный в осадочно-метаморфических толщах, подвергшихся глубоким преобразованиям с анатексисом, магматической инъекцией и метасоматозом, и местами приводящий к формированию промышленных месторождений [17, 19].

Однако в изученных нами белорусских гнейсах титанит отсутствует, но он (за счет аксессуарного монацита и ортита и других минералов гнейсов) появляется в виде крупных зерен и сростков в составе Мостовского гранитного палингенного массива (западнее Щучинской магнитной аномалии), расположенного в толще парагнейсов и представляющего средне-крупнозернистые, розово-серые до мясо-красных породы. По своему составу вследствие широкой ассимиляции вмещающих метаосадочных толщ они сдвинуты в сторону гранодиоритов и отличаются повышенной основностью и магнитностью; в них содержится (%): плагиоклаза 34—42, микроклина 20—30, кварца 25—36, биотита (+ мусковит и хлорит) 2,5—8, рудных до 0,9, флюорита 0,1, апатита и циркона 0,8 и сфена 0,7; монацита и ортита нет. Характерной особенностью этих гранитов является присутствие флюорита и развитие поздне- и постмагматических процессов замещения: плагиоклаза мусковитом (освобождение Ca), амфибола биотитом (Ca), биотита мусковитом и хлоритом (Ti), а в связи с этим и с разложением монацита и ортита — появление довольно крупных агрегатов редкоземельного сфена.

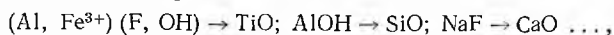
В непосредственной близости от Мостовского, в толще тех же гнейсов находится Выгодский массив, но его гранитоиды более кислые, менее контаминированы, они содержат (%): плагиоклаза 21—28, микроклина 35—50, кварца 26—32, биотита (+ мусковит и хлорит) 0,9—3,4, рудных 0,1—0,8, флюорита 0,1—0,6, апатита и циркона единичные зерна, монацита и ортита нет, но совсем нет и титанита, для формирования которого в этих гранитоидах, по-видимому, была необходимо, но отсутствует значительная контаминация гранитного расплава и захват им в достаточном количестве титансодержащих глинисто-известково-углистых реактивно-способных компонентов, необходимых для титанитообразования.

Обращает на себя внимание высокое содержание в белорусском титаните Al_2O_3 и F, что вполне соответствует окружающей минералого-петрографической обстановке.

Расчет структурной формулы (ан. 9) этого и других сфенов произведен нами на пять кислородов, при этом «летучие» (ОН+F) представлены в эквивалентах кислорода¹



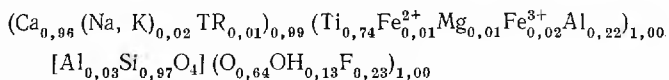
В титаните из Белоруссии эквивалентных замещений в катионных группах — TRAl(Fe³⁺)→CaTi, NaNb→CaTi, NaCe→CaCa и др. — практически нет, но электростатическое равновесие обеспечивается явно сопряженным изоморфизмом катионов и анионов



т. е. снижение валентности катионов в структуре минерала сопровождается соответствующим уменьшением валентности анионов, но число тех и других не меняется.

Пересчет же химического анализа на структурную формулу показал, что около 7% мест кремния замещено в тетраэдрах алюминием, но в октаэдрических позициях уже 18% позиций титана занято алюминием и трехвалентным железом; одновременно около 30% не связанных с кремнием кислородов также заменены по требованиям структурного равновесия фтором и отчасти гидроксидом.

Позже такой же характер сопряженных изоморфных замещений был отмечен [26] в титаните из контакта пегматоидных жилок с полосчатыми гранат-гиперстен-амфибол-кварц-олигоклазовыми парасланцами среди метаосадочных гнейсовых толщ западной Моравии. Структурная формула этого минерала (ан. 12)



показывает, что около 3% мест кремния замещено алюминием, но им и Fe³⁺ занято уже почти 25% позиций титана; в небольшой степени он замещается R²⁺, а в группе Ca имеется немного Mn и U+Th. При этом равновесие решеток, подобно белорусскому титаниту, обеспечивается не катионным изоморфизмом, а заменой соответствующей части не связанных с кремнием кислородов на фтор и частично — гидроксил.

Титанит из Моравии связан почти исключительно с той частью пегматитовых жилок, которая богата плагиоклазом и ассоциирует с расположенными уже главным образом в гнейсах другими аксессуориями: цирконом, апатитом, ортитом, скаполитом и флюоритом.

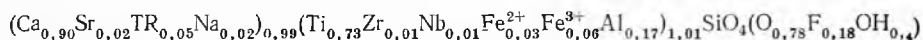
Близкий к белорусскому и моравскому по составу и минеральному парагенезису титанит из района Канозера на Кольском полуострове [2] находится в щелочных полосчатых гнейсо-гранитах с плоскостной и линейной ориентировкой цветных минералов — феррогастингсита, эгирин-авгита, лепидомелана.

Из описания в [2] и последующего, имеющегося в литературе литолого-структурного изучения «щелочных гранитов» в различных местах Кольского п-ва, следует, что они скорее всего относятся к глубоко метаморфизованным слоистым метаосадочным породам. Сфен, образующийся за счет цветных минералов, накладывается на первичную кварц-микроклин-пертитовую с альбитом и аксессуориями (апатит, циркон и др.) ассоциацию, занимает промежутки между полевыми шпатами, нередко

¹ Это неизбежно вытекает из условий сопряженного катионно-анионного изоморфизма, когда число анионов остается прежним (пять) и по требованиям структуры — предельным, а соответствующие количеству ОН и F излишние кислороды (полученные при химическом определении катионов в виде окислов) должны быть исключены; это соответствует F₂=O и (ОН)₂=0.

разъедает их зерна и содержит включения их реликтов. В титанитсодержащей породе имеются также ортит, флюорит сульфиды, гранат, гематит. В титаните 23% октаэдрических мест титана занято Al и Fe³⁺, а соответственно 22% позиций свободного кислорода замещено в структуре фтором и отчасти ОН.

Из выведенной автором (и уточненной нами) структурной формулы этого минерала (ан. 7) —



следует, что при идеальном, неизменном составе тетраэдрических кремнекислородных групп и почти катионно уравновешенной группе кальция в титаните имеется сопряженный катионно-анионный изоморфизм в группе титана: (Al, Fe³⁺) (F, ОН)→TiO.

По-видимому, совместное нахождение в рассмотренных выше метасадочных породах Моравии и Кольского по-ва ортита и титанита оказалось возможным при имевшихся там условиях слабых и местных контактов-метасоматических преобразований парагнейсов, ограниченного участия инъекционных и полного отсутствия ассимиляционно-анатектических процессов.

Захариасен [38] только предполагал в титанитах замещения типа Al(F, ОН)→TiO, но Сахама [35] в темно-буром гротите из известняков Параинена в Финляндии показал, что в нем ничтожная часть Са замещена на Na+TR, но почти 20% мест Ti занято Al и отчасти Fe³⁺ при одновременном компенсационном появлении в структуре минерала F и ОН взамен О (ион за ион).

Проанализировав 18 титанитов из разных месторождений, Н. И. Забавникова [6] также показала, что в некоторых из них (например, в сфене из Вишневых гор) проявлен сопряженный изоморфизм Ti—(Al, Fe³⁺) и одновременно О—(F, ОН); замещения такого типа отмечались и Д. П. Сердюченко [16—23] однако в последней сводке о сфенах [5] изоморфизм такого рода совсем не упоминается.

Мы вновь исследовали химически и оптически (определения В. Г. Фекличева в высокопреломляющих мышьяковистых жидкостях) титаниты 2, 4, 9 из мигматизированных парагнейсов и контаминированных гранитоидов Сибири (Алдан) и Белоруссии (район сел. Шнипки) и привлекли ряд литературных данных, чтобы уточнить и детализировать влияние Al и F, а также TR в составе сфенов на их оптические свойства (табл. 1), так как именно эти (TR—Ca, Al—Ti, F+ОН—О) замещения наиболее характерны и значительны у титанитов и являются широко распространенными. Однако не только замещения типа Al(ОН, F)→TiO вызывают энергетическую деградацию, но и TRAl→CaTi (при отсутствии летучих) обуславливают неизбежные энергетические потери (см. ниже) в решетке титанитов, и минералы в обоих случаях становятся более низкотемпературными и обнаруживают сниженное светопреломление. Отметим, что собранные нами даже относительно новые анализы далеко не всегда, к сожалению, содержат определения F (и Cl) и H₂O⁺.

При этом было установлено, во-первых, что генетически различным, в том числе метасадочным титанитам не свойственны избирательно какие-либо определенные типы изоморфных замещений, в частности сопряженные катионно-анионные, которые проявляются в них нередко одновременно с другими (катионными) формами изоморфизма или совсем отсутствуют; во-вторых, в химическом составе многих сфенов наблюдается обратная зависимость в содержании TiO₂ и суммы Al₂O₃ и F, что указывает на изоморфные замещения между миналами CaTiO(SiO₄) и CaAlF(SiO₄), причем изоморфизм такого рода подтверждается и про-

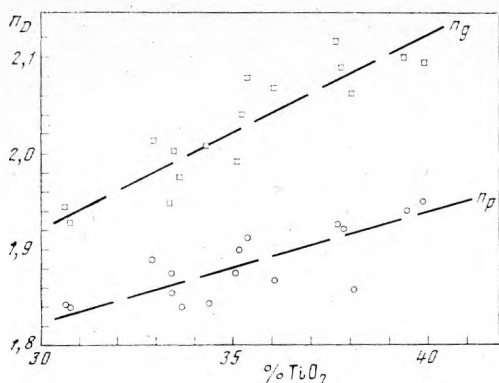


Рис. 1. Зависимость светопреломления сфенов от содержания TiO_2

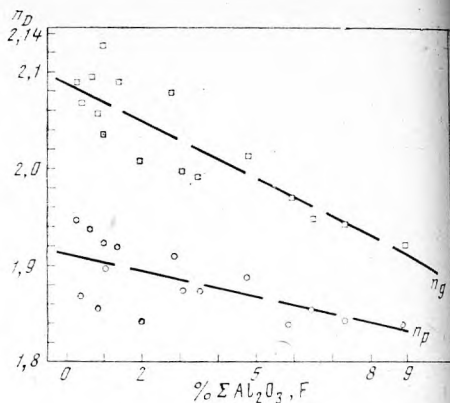


Рис. 2. Зависимость светопреломления сфенов от суммы Al_2O_3 и F

стой (аддитивной) зависимостью оптических свойств сфенов от содержания в них Al_2O_3 , TiO_2 и F. В химическом составе титанитов TiO_2 является компонентом с наибольшей рефракцией, а Al_2O_3 и F — с наименьшей. Согласно закону Гладстона — Дейла, удельная рефракция $K = (n - 1)/d$ (где n — светопреломление, d — плотность) компонентов в виде условных окислов или ионов равна: у TiO_2 — 0,397, SiO_2 — 0,207, Al_2O_3 — 0,204, F — 0,043, кислорода — 0,203.

Сравнение показывает, что разница удельных рефракций больше разницы в молекулярных и атомных весах в парах: Al_2O_3 — TiO_2 и F—O.

Таким образом, предельное содержание минала $CaTiOSiO_4$ обеспечивает высокое (типичное) светопреломление сфена, а возрастание в нем роли минала $CaAlFSiO_4$ должно снижать N_g и N_p . Это и наблюдается в действительности (рис. а, б).

Очевидно, что и замещения SiO на $Al(F, OH)$ также приводят к снижению показателей светопреломления.

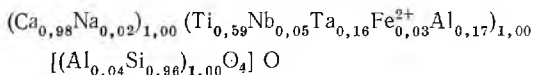
При рассмотрении влияния на оптические свойства титанитов редких земель ($TR \rightarrow Ca$) мы переходим уже (при насыщенности структуры кислородом) к обязательным условиям компенсации с помощью эквивалентных замещений катионов: $TRNa$ — $CaCa$; $TRAl$ — $CaTi$.

Рефракция у CaO равна 0,225, а у TR_2O_3 — 0,147, т. е. при изоморфизме ($TR + Al$) ($Ca + Ti$) у титанитов должно произойти значительное снижение N_g и N_p . Это и наблюдается в действительности у сфенов, богатых редкими землями. При избыточном (сравнительно с TR) атомном содержании Al , снижение N_g и N_p еще более усиливается, как показано выше, за счет сопряженного вхождения в решетку титанита не только Al взамен Ti , но и F и (или) OH взамен не связанных с тетраэдрами кислорода, как это хорошо видно на сфенах Шнипки, Стерлинга, Параинена, Канозера и др.

Катионы в пределах каждой группы (Ca и Ti) или обеих этих групп атомов могут эквивалентно замещаться (атом за атом) высоко- и низковалентными элементами $2Ca$ — $NaTR$ или $2Ti$ — $AlNb$, $NaTa$ — $CaTi$, но при отсутствии катионной компенсации возможно изоморфное замещение только более высоковалентных катионов на низковалентные (идеальный $CaTiSiO_5$ до предела насыщен кислородными ионами и некомпенсированное катионами вхождение, например, TR взамен Ca и Nb вместо Ti исключено), т. е. Ca на Na , Ti на Al , Si на Al , и в этих случаях равновесие структуры сохраняется только при ее энергетической деградации посредством обязательного частичного замещения пятого кислорода на F, OH , Cl. Что касается предположений об изоморфизме $TR_2 \rightarrow Ca_3$, то появление в природных условиях сфенов с «пористой» струк-

турой представляется возможным, но среди реальных титанитов такие составы с достоверностью нигде в литературе пока не отмечены. Нет сведений о таких редкоземельных титанитах и в монографии Е. И. Семенова [15], на которого, по-видимому ошибочно, ссылается Н. И. Забавникова [5].

В связи с этим отметим недавно описанный [28] сфен с высоким содержанием тантала и алюминия из пегматитов со стрюверитом (Италия). Его состав, определенный с помощью электронного микроскопа, следующий: SiO_2 — 26,9, TiO_2 — 22,2, SnO_2 — 0,1, Al_2O_3 — 5,1, Nb_2O_5 — 2,9, Ta_2O_5 — 16,0, FeO — 0,9, MnO — 0,05, CaO — 25,6, Na_2O — 0,3, сумма — 100,05. Порошковая рентгенограмма близко отвечает типичному титаниту. Та с Nb и почти весь Al в решетке сфена занимают позиции Ti. Высчитанная нами его структурная формула:



показывает также, что, вопреки Кларку, в Са-многогранниках отсутствуют вакансии.

Представляет интерес сопоставление высчитанных с помощью рефракции данных с результатами и закономерными тенденциями, которые для сфенов можно получить, пользуясь, как это мы сделали ранее [20], приближенными (и тоже подчиненными в сложных соединениях аддитивной зависимости от слагающих простых окислов) энергетическими коэффициентами А. Е. Ферсмана [27].

Для главных элементов титанита эки $W^2/2R_i$ приблизительно равны

$$\left(\frac{1,75}{\text{Ca}}, \frac{3,90}{\text{TR}}, \frac{6,80}{\text{Th}}, \frac{0,45}{\text{Na}} \right) \left(\frac{8,40}{\text{Ti}}, \frac{4,95}{\text{Al}}, \frac{13,60}{\text{Nb, Ta}} \right) \left[\frac{8,60}{\text{Si}} \right] \left(\frac{1,55}{\text{O}}, \frac{0,70}{\text{OH}}, \frac{0,35}{\text{F}} \right).$$

Легко видеть, что при замене СаTi на TRAl (10,15 взамен 8,85) получается потеря 1,30 энергетических единиц. И действительно, не только светопреломление редкоземельных и глиноземистых титанитов (кейльгауитов и гротитов) ниже, чем у обычных, но кристаллизуются они позже и при более низких температурах, чем сфены идеального (типичного) состава, что давно уже отметил А. Е. Ферсман (1940), обобщая эмпирические наблюдения. Равным образом расчеты по системе эквов показывают снижение светопреломления у титанитов при замещениях типа AlF → TiO (5,30 взамен 9,95 с потерей 4,65 энерг./ед.), что согласуется с нашими расчетами по величинам рефракции и с геологическими данными.

С помощью рентгенодифрактограмм 8 образцов титанитов известного химического состава и различного генезиса установлено [26], что замещения типа Al(OH, F) → TiO приводят к снижению значений *a*, *b*, *c* и к уменьшению объема элементарной ячейки, но вызывают увеличение угла моноклинности β: для сфенов получены параметры их моноклинных решеток, колеблющиеся в пределах: *a* от 7,0563 до 7,0811 Å, *b* от 8,6731 до 8,7050 Å, *c* от 6,5471 до 6,5591 Å, β от 113°48' до 114°03'. При этом степень сопряженного катионно-анионного изоморфизма, как показывают и наши исследования, не всегда прямо связана с условиями образования данного минерала.

Выводы

Таким образом, в продуктах метаморфизации и мигматизации осадков, в гранит-пегматитовых и щелочных контаминационных процессах в состав титанитов могут вовлекаться «нетипичные» катионные и анионные компоненты, причем формирование таких минералов происходит при сниженных термодинамических условиях, когда решетка титанита

энергетически деградирует и, в частности, существенно снижаются при этом его показатели светопреломления.

Такие характерные элементы, как титан, глинозем, редкие земли, фтор извлекаются при титанитообразовании из вмещающих метасадочных, обычно известковистых глинисто-углеродистых, нередко засоленных толщ или прослоев, а в непосредственной близости или в некотором отдалении от древних высокоглиноземистых, железистых или марганцовистых отложений титаниты сопутствуют соответствующим рудным минералам или сами обогащаются Al, Fe, Mn. Необходимые для титанитов элементы изначально были изоморфно (и сорбционно) рассеяны в пороодообразующих минералах, содержались в интерстиционных растворах или входили в состав более ранних рудных и редкометалльных аксессуариев; в условиях же метаморфизма, анатексиса и палингенеза происходила их мобилизация, перераспределение и при благоприятных физико-химических параметрах (P , T , C) — природный синтез титанита; использовался при этом имеющийся на месте материал, включая и более ранние TiO_2 — минералы и аксессуарные ортиты, монациты, апатиты, местами тантало-ниобаты.

Часто, но не всегда метасоматические или палингенно-инъекционные гранитоиды вызывают титанитообразование в своих эндо- и экзоконтактах или в связи с поздне- и постмагматическими процессами; при этом обычно происходит исчезновение на первом этапе ортита, монацита, ТР-апатита, но эти же минералы хорошо сосуществуют с титанитом поздних низкотемпературных генераций [20, 22], Маки [31] в результате изучения гранитов Шотландии, а И. А. Островский [12] — гранитов западного Тянь-Шаня пришли к выводу, что эти монацитсодержащие граниты обычно титанита не содержат. Однако совместное нахождение монацита и титанита известно в лейстерских гранитах Англии [36] в древних гранитах Колорадо, США [26]. Очевидно, во всех этих и подобных случаях мы имеем дело не только с варьирующими термодинамическими условиями и химизмом среды минералообразования, но и (в связи с этим) с различным составом самих титанитов, генерирующихся на разных энергетических уровнях.

При становлении или повторном внедрении гранитоидных, обычно анатектических или палингенных массивных и жильных тел, при пульсационном развитии инъекционной и метасоматической мигматизации и гранитизации нередко происходит перекристаллизация (в том числе собирательная) метаморфогенных титанитов, сопровождаемая в зависимости от химизма окружающей среды значительным изменением их состава и свойств.

Следует отметить, что сфен при диафторезе осадочно-метаморфических пород и гипергенном их выветривании полностью или частично замещается лейкоксом, часто (в углеродисто-сланцевых сланцах Тимана) с сохранением форм и граней — типично сфеновых кристаллов и их разрезов в шлифах. Кроме этого, в рифейских сланцах такого типа на Тимане имеется местами обильный метаколлоидально-сегрегационный, неправильно лапчатых форм, с бухтообразно изрезанными краями и гелицитовой (ситовидной) структурой первичный лейкоксен рутил-анатазового состава, содержащий в своих контурах много тонкозернистых включений из основной сланцевой ткани (кварца, слюд и др.). При повышении степени регионального метаморфизма или под влиянием наложенных гидротерм нередко происходит местная, струйчатая или всеобщая ильменитизация (Тимац, Патомское нагорье, Таймыр, Колыский п-ов и др.), причем в зонах контактов с поздними гранитоидами и другими изверженными породами размеры пластинчатых или столбчатых кристаллов ильменита значительно увеличиваются, а их состав (в части основных «миналов») все более приближается к идеальному.

При лейкоксенизации сфена нередко вторичные продукты (помимо тонкозернистых включений минералов основной ткани) концентрируются в рамках материнского зерна или в непосредственной от него близости, дифференцируясь при этом по слагающим титанит элементам: рутил, анатаз, брукит (Ti), кальцит (Ca), кварц (Si). Однако кремнезем не всегда удаляется из титанита полностью или обособляется в виде кварца; часть его, порою значительная, остается внутри псевдоморфозы, образуя, по-видимому, тонкий коллоид или сложные Ti-Si-гели: в таких микроскопически однородных («однофазовых») лейкоксеновых зернах на Тимане [16] и на Алдане [4] иногда сохраняется еще метастабильная (на разных этапах стадийных изменений) часть (4—10% и более) кремнезема исходного титанита.

Изоморфные замещения в титанитах охватывают главным образом элементы группы Ca и группы Ti; обычно отсутствует или появляется в очень незначительном количестве Al_{IV} в SiO_4 -тетраэдрах; ограничено 25—30% и замещение свободного (пятого) кислорода на OH и F (Cl), когда сопряженно катионы и анионы больших валентностей заменяются на ионы маловалентные. Намеченное еще Захариасеном [38] распределение изоморфных элементов по группам Ca и Ti в действительности является только наиболее часто встречающимся; в природных же сфенах не только Fe^{3+} , но и Fe^{2+} , Mg, Mn могут входить в одну и другую группы, т. е. почти все титанитообразующие «второстепенные» катионы (замещающие основные) в структуре очень мобильны и широко изоморфно взаимозаменяемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Афанасьев Г. Д.* Петрографическое описание приамурской части Малого Хингана.— Труды Дальневост. фил. АН СССР. Сер. геол., вып. 1, 1939.
2. *Бельков И. В.* Титанит из щелочных гранитов района Канозера.— В кн.: Вопросы геол. и минер. Кольского полуострова, вып. 2. М.—Л., Изд-во АН СССР.
3. *Бонштедт Э. М.* О сфене Хибинских тундр.— Труды Ломоносов. ин-та геохимии, кристалл. и минер. АН СССР, № 7, 1936.
4. *Галюк В. А.* Диопсид и кейльгауит из гранит-пегматитов Эмельджакского флогопитового месторождения в Южной Якутии. Изв. вузов, сер. Геол. и разв., 1973, № 6.
5. *Забавникова Н. И.* Титанит.— В кн.: Минералы, т. 3, вып. 1, «Наука», 1972.
6. *Забавникова Н. И.* Об изоморфных замещениях в сфенах.— Геохимия, 1957, № 3.
7. *Кухаренко А. А., Орлова М. П., Булах А. Г., Багдасаров Э. А., Римская-Корсакова О. М., Нефедов Е. И., Ильинский Г. А., Сергеев А. С., Абакумова Н. Б.* Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. «Недра», 1965.
8. *Ларсен Е., Берман Г.* Определение прозрачных минералов под микроскопом. «Недра», 1965.
9. *Михайлов Д. А., Быкова В. С.* Метасоматические сфен и ортит из диопсидовых пород Алданского щита.— В кн.: Ультраметаморфизм и метасоматоз докембрийских формаций СССР. Л., 1966.
10. *Надеждина Е. Д., Юдина В. В., Забавникова Н. И.* Акцессорный сфен из метасоматически измененных траппов Сибирской платформы (район р. Большой Ботуобии).— Труды Минер. музея им. А. Е. Ферсмана, вып. 14, 1963.
11. *Орса В. И., Елисеєва Г. Д.* Акцессорные сфены из мигматитов среднего Приднепровья.— Львовск. минер. сб., № 19, вып. 3, 1965.
12. *Островский И. А.* Тяжелые минералы из гранитов Средней Азии.— Труды Таджикско-Памирской экспедиции, 1935. Изд-во АН СССР, 1937.
13. *Паняк С. Г.* Графит кристаллических сланцев северного обрамления Санарского гранитного массива на Южном Урале.— Труды Свердл. горн. ин-та, 1973, вып. 91.
14. *Померанцева Н. Г.* О волокнистом сфене Хибинских тундр.— В кн.: Материалы по минералогии Кольского полуострова. Вып. 3. Апатиты. 1962.
15. *Семенов Е. И.* Минералогия редких земель. 1963. М., Изд-во АН СССР.
16. *Сердюченко Д. П.* Минералы бора и титана в некоторых осадочно-метаморфических породах.— Труды ГИН, вып. 5, 1956.
17. *Сердюченко Д. П.* Образование и разрушение ортита в метаморфических породах.— Труды ИМГРЭ, вып. 17, 1963.

18. Сердюченко Д. П. Редкоземельная минерализация в осадочно-метаморфических породах.— В кн.: Очерки по металлогении осадочных пород. Изд-во АН СССР, 1961.
19. Сердюченко Д. П. О геохимической наследственности в ряду осадочных — метаморфических — палингенных пород.— Труды Всесоюз. литологического совещания, 1965. М., 1968.
20. Сердюченко Д. П. Граниты Южного Тимана и их акцессорные минералы (1943). Изд-во АН СССР, 1959.
21. Сердюченко Д. П. Новый тип редкометального рудообразования в метаосадочных породах.— Сов. геол., 1972, № 2.
22. Сердюченко Д. П., Молева В. А. Титаниты из архейских пород Южной Якутии.— Докл. АН СССР, 1960, 132, № 1.
23. Сердюченко Д. П., Пан А. М. Особенности состава и происхождения ортита и титанита из кристаллических пород Белорусского докембрия.— Докл. АН СССР, 185, № 1, 1969.
24. Ферсман А. Е. Геохимия, т. IV. Госхимиздат, 1939.
25. Ферсман А. Е. Пегматиты. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
26. Černý P., Povondra P. An (Al.—Fe)-rich metamict titanite from Czechoslovakia.— Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1972, N 9.
27. Černý P., Riva di Sanseverino L. Comments on crystal chemistry of titanite.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1972, N 3.
28. Clark A. M. A tantalum-rich variety of sphene.— Mineral. Mag., 1974, 39, 306.
29. Fuller-Boos M. Some heavy minerals of the front-range granites.— J. Geol., 1935, 43.
30. Hutton C. O. Studies of heavy detrital minerals.— Bull. Geol. Soc. America, 1950, 61.
31. Mackie W. The heavier accessory minerals in the granite of Scotland.— Trans. Edinburgh Geol. Soc., 1928, 12.
32. Morgante S. La titanite at terra rare del granito pegmatitico di Quoscescer.— Period. Miner. Rome, 1964, 14.
33. Pauly H. Calcite and skarn minerals in the gneisses of the Holsteinsborg district, West Greenland.— Medd. Dansk geol. för., 1948, 11.
34. Roy S. Manganooan sphene from Garra Balaghat district, Madhya Pradesh, India.— Acta mineral.— petrogr. Szeged, 1974, 21, N 2.
35. Sahama T. G. On the chemistry of the mineral titanite.— Bull. Commiss. géol. Finlande, 1946, 24, N 138.
36. Smithson F. The petrography of the northern portion of Lester Granite.— Geol. Mag., 1932, 820.
37. Yung J. A. Keilhauite, a guide mineral in the Sterling granite — gneiss of Rhode Island.— Amer. Mineralogist, 1938, 23.
38. Zachariasen W. H. The crystal structure of titanite.— Z. Kristallogr., 1930, 73.