

© Д. члены А. О. КРАСОТКИНА, * М. М. МАЧЕВАРИАНИ, * Н. М. КОРОЛЕВ, **
А. Б. МАКЕЕВ, *** С. Г. СКУБЛОВ*, **

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НИОБИЕВОГО РУТИЛА ИЗ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ ИЧЕТЬЮ (СРЕДНИЙ ТИМАН)

* Санкт-Петербургский горный университет,

199106, Санкт-Петербург, 21-я линия В. О., 2; e-mail: krasotkina93@mail.ru

** Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,

199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2; e-mail: skublov@yandex.ru

*** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., 35; e-mail: abmakeev@igem.ru

Проведено детальное исследование рутила и сопутствующих минералов из шлиховых проб рудопроявления Ичетью (Средний Тиман). Для диагностики минеральных фаз использована рамановская спектроскопия. С помощью электронного микрозонда (EDS) выделены разновидности рутила, различающиеся содержаниями Fe и Nb. Показано, что гидротермальная переработка высокониобиевого рутила (с содержанием Nb₂O₅ до 24 мас. %) приводила к выносу Nb и снижению его содержания до 1 мас. %. Этот процесс сопровождался выносом Fe из железистого рутила, слагающего секущие прожилки в ниобийсодержащем рутиле. Выделены две минеральные ассоциации: первая — представлена ниобиевым рутилом и колумбитом, вторая — включает ильменит, который замещался железистым рутилом и «псевдорутилом». Последний в свою очередь очищался от примеси Fe и превращался в лейкоксен в гидротермальных условиях, на что указывает переход железистого рутила в анатаз.

Ключевые слова: рутил, ниобиевый рутил, ильменит, «псевдорутил», рудопроявление Ичетью, Средний Тиман.

A. O. KRASOTKINA, * M. M. MACHEVARIANI, * N. M. KOROLEV, ** A. B. MAKEEV, ***
S. G. SKUBLOV, ** ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НИОБИЕВОГО РУТИЛА
FROM THE POLYMINERAL OCCURRENCE ICHETU (THE MIDDLE TIMAN)

* Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

** Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, St. Petersburg, Russia

*** Institute of Geology of Ore Deposits, Petrology,

Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russia

The detail study of rutile and associated minerals in samples of heavy mineral concentrate from Ichetju polymineral occurrence has been carried out with use of Raman spectroscopy to define mineral phases. The electron microprobe (EDS) analysis has allowed to distinguish varieties of rutile with different contents of Fe and Nb. It is shown that the hydrothermal alteration of the rich-in-niobium rutile (up to 24 wt % Nb₂O₅) has lead to outflow of niobium with decrease of its content down to formation of the «pure» rutile. This process was accompanied by leaching of iron from the Fe-bearing rutile composing small crossing veinlets in the Nb-bearing one. There were determined two mineral associations: the first one consists of Nb-bearing rutile and columbite; the second includes ilmenite which was replaced by the Fe-bearing rutile and a «pseudorutile». The latter, in its turn, was purified from the iron admixture and transformed into leucoxene in hydrothermal conditions; this is confirmed by transition of the Fe-bearing rutile into anatase.

Key words: rutile, Nb-bearing rutile, ilmenite, «pseudorutile», Ichetju occurrence, Middle Timan.

Главным объектом исследования в настоящей работе является высокониобиевый рутил из рудопроявления Ичетью (Средний Тиман), имеющий промышленное значение и характеризующийся разнообразием типоморфных

особенностей (Макеев, Борисовский, 2013). Изучение его состава, внутренне-го строения и характера преобразования важно для решения дискуссионных вопросов коренных источников и генезиса оруденения.

Характеристика рудопроявления. Полиминеральное алмаз-золото-ред-кометалльно-редкоземельно-титановое рудопроявление Ичетью представля-ет собой горизонт конглобрекчийных пород со сложной пятнисто-струйча-то-линзовидной морфологией рудных тел мощностью от 0.2 до 1.5 м. Рудоп-роявление сложено светло-серыми кварцевыми песчаниками, гравелитами, конгломератами и конглобрекциями, залегающими между толщей мономине-ральных кварцевых песчаников пижемской свиты среднего девона (D_2 p_z) и ильменит-лейкоксен-кварцевой титаноносной толщей Пижемского место-рождения (Макеев, Дудар, 2001; Макеев и др., 2012; Макеев, 2016).

Породы рудопроявления отличаются разнообразием минерального соста-ва. В их составе диагностировано более 50 минералов, главные из которых: кварц, рутил, анатаз, ниобиевый рутил, ильменит, циркон, монацит, колум-бит, гранаты, хромшпинелиды, турмалин, ставролит, самородное золото с примесью серебра и кристаллические алмазы уральско-бразильского типа (Макеев, Дудар, 2001). Титановые минералы конглобрекций — рутил, ниобиевый рутил, анатаз и ильменит — по характеру срастаний можно разделить на две ассоциации: 1) ниобий-титановую — колумбит, ниобиевый рутил, рутил, ана-таз и 2) железо-титановую — ильменит, Fe-рутил, «псевдорутил»,¹ лейкоксен (рутил, анатаз + кварц). Предполагается, что рассматриваемые ассоциации имеют разные коренные источники, и их образование и преобразование свя-зано с разными геологическими процессами.

Методика исследования. Химический состав минералов изучался мето-дом SEM-EDS в ИГГД РАН (аналитики Н. М. Королев, О. Л. Галанкина) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энергодиспер-сионной приставкой JED-2200. Шайбы с зернами рутила напылялись углеро-дом. Точечные определения состава минералов выполнялись с использо-ванием электронного луча с ускоряющим напряжением в 20 кВ и током 1 нА, раз-мер пятна составлял 3 мкм. Время накопления каждого спектра равнялось 50 с, в качестве стандартов использовались природные минералы, чистые ок-сиды и металлы. Для коррекции матричного эффекта применялся алгоритм ZAF.

Съемка спектров комбинационного рассеяния рутила проводилась на ра-мановском спектрометре Renishaw InVia в Горном университете. Источником возбуждения служил полупроводниковый красный лазер (785 нм), интенсив-ность лазера была снижена до 10 %, повреждений поверхности кристалла из-за длительного облучения не наблюдалось. Разрешение прибора составля-ло ~1 мкм, с каждой точки проводился трехкратный сбор спектра, установ-ленное время накопления спектра — 30 с. Положение линии кремния зафик-сировано на 520.1 см⁻¹. Всего было снято 32 спектра (на 7 зернах рутила) в диапазоне от 100 до 1000 см⁻¹ в точках анализа элементного состава.

Особенности состава рутила. Рутил и ассоциирующие с ним титановые минералы были выделены из 6 шлиховых 20-литровых проб конглобрекции,

¹ Название фазы «псевдорутил» мы заключаем в кавычки, так как под этим названием под-разумевается агрегат зерен Fe-Ti состава пористого строения с многочисленными включениями кварца, каолинита и серицита, который пересчитывается на формулу $Fe_2^{3+}Ti_5O_{13}$, наиболее близ-кую по составу к минеральному виду псевдорутилу с формулой $Fe_2^{3+}Ti_3O_9$ (Макеев, Борисов-ский, 2013; Макеев, 2016).

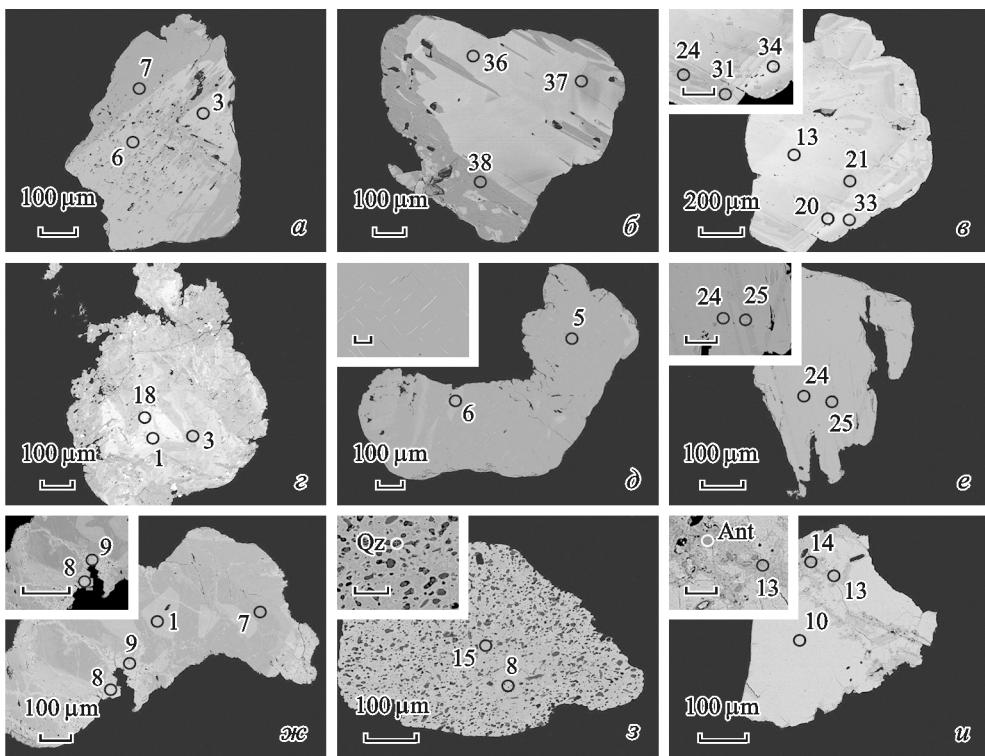


Рис. 1. Изображение зерен рутила в обратноотраженных электронах.

a — пробы UM212-2; *б* — пробы CM215-9; *в* — пробы CM215-5; *г* — пробы PM201-1; *д* — пробы MU08-7-2; *е* — пробы UM212-7; *жс* — пробы CM215-3; *з* — пробы UM212-3 («псевдорутиль»); *и* — пробы PM202-4. Кружками обозначены точки анализа состава, номера проб соответствуют номерам проб в таблице. Ant — анатаз, Qz — кварц.

Fig. 1. BSE images of rutile grains. Circles mark points of analyzed composition; number of samples corresponds to data in Table. Ant — anatase, Qz — quartz.

отобранных из коренных обнажений по рекам Пижма, Умба, Средняя, а также в карьерах ~~и карьерах~~ по всей площади проявления Ичетью.

Цвет кристаллов рутила меняется от светло-желтого до бурого. Размер кристаллов варьирует от 0.1 до 2 мм, большей частью они изометричные (рис. 1). Присутствуют зерна дипирамидального и пирамидального габитуса. Кроме этого встречаются обломки зерен, зерна неправильной формы, бочонковидные кристаллы и редко удлиненные призматические кристаллы, на граниях которых наблюдается комбинационная штриховка. Зависимость окраски от формы кристаллов не выявлена.

Значительно реже встречаются дипирамидальные тетрагональные кристаллы бледно-голубого анатаза, размером до 1 мм, который также замечен в виде мелких кристаллов (10—50 мкм) и «гребешковых» наростов на поверхности ламелей лейкоксена.

На фотографиях в обратно-отраженных электронах кристаллы рутила обнаруживают зональность и секториальность. Наиболее сильно при этом варьирует содержание Nb_2O_5 (от порога обнаружения до 24 мас. %.) По содержанию Nb_2O_5 выделены следующие разновидности рутила (см. таблицу): 1) «чистый» рутил с содержанием Nb_2O_5 до 1 мас. % (домены зерен в режиме BSE имеют темно-серый цвет); 2) умеренно ниобиевый рутил (1—5 мас. %, серый

Представительные анализы титан-ниобиевых минералов рудопроявления Ичтюй
Representative analyses of titanium-niobium minerals of the Ichtyu occurrence

Продолжение таблицы

Продолжение таблицы

Компо-нент	Рутил										Железистый рутил										«Псевдорутил»										Анатаз
	высокониобиевый					CM215 CM215 CM215 CM215 CM215					MU08-7 MU08-7 MU08-7 MU08-7 MU08-7					PM202 PM202 PM202 PM202 PM202					UM212 UM212 UM212 UM212 UM212					CM215 CM215 CM215 CM215 CM215					
	9	5	5	5	1	1	1	4	3	9	4	1	4	3	10	15	8	9	3	3	3	8	7	2	4	4	14	14			
	36	34	20	13	1	18	13	8	33	13	1	10	15	8	9	35	33	6	7	2	4	4	14	14							
FeO	2.26	8.24	8.14	5.4	6.75	7.58	20.69	26.36	28.65	30.7	30.21	28.88	17.01	19.4	25.24	32.59	47.95	45.09	42.41	42.41	1.66										
MnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.76	1.59	1.88	0.64	0.66	1.31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.25			
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Nb ₂ O ₅	5.72	17	16.7	15.2	20.6	23.91	—	—	1.86	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
WO ₃	1.67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00				

Причесн. Прочерк — содержание элемента ниже порога чувствительности. Для каждого анализа указаны номера пробы, зерна и точки.

цвет); 3) ниобиевый рутил с содержанием (5—11 мас. %, светло-серый цвет); 4) высокониобиевый рутил (>11 мас. %, наиболее светлый оттенок).

Почти каждое из проанализированных зерен содержит примесь FeO, содержание которой варьирует от 0.2 до 7.6 мас. %, положительно коррелируя с содержанием Nb₂O₅ (см. таблицу). Примесь WO₃ в пределах зерен распределена крайне нерегулярно, ее содержание достигает 3.4 мас. %, при этом корреляция содержаний вольфрама и ниobia отсутствует. Содержание Cr не превышает 0.2—0.3 мас. %. Примесь Al наиболее характерна для высокониобиевого рутила (содержание Al₂O₃ составляет в среднем 0.2 мас. %).

В большинстве проанализированных зерен участки с умеренным и пониженным содержанием Nb приурочены к трещинам и каймам зерен. Например, значительная часть зерна, показанного на рис. 1, а, сложена ниобиевым рутилом с содержанием Nb₂O₅ от 5.2 до 8.0 мас. % (светло-серое), который на краях и на участках с трещинами сменяется рутилом с содержанием Nb₂O₅ 0.7—1.2 мас. % (темно-серое). При этом содержание FeO снижается от 4.3 до 1.0 мас. %. В однородном по составу зерне ниобиевого рутила (содержание Nb₂O₅ 5.72 мас. %, FeO 2.26 мас. %, рис. 1, б, т. 36) по одному краю прослеживается широкая (до 100 мкм) полоса с содержанием ниobia ниже порога обнаружения (FeO 0.61 мас. %, т. 38). Кроме того, участки с минимальным содержанием примесей по узким зонам шириной около 20 мкм приурочены к пустотам и зонам трещиноватости.

В одном зерне наблюдалась концентрическая осцилляционная зональность (рис. 1, в). Центральная зона этого зерна обогащена рутилом

(Nb_2O_5 около 15 мас. %, т. 13). На расстоянии 150—200 мкм от края зерна центральную зону окаймляет более темная зона шириной около 50 мкм с резко пониженным содержанием Nb_2O_5 (8.8 мас. %, т. 21). На краю зерна чередуются более светлые (Nb_2O_5 13—14 мас. %) и более темные зоны (Nb_2O_5 8—10 мас. %). По направлению к краю зерна их ширина увеличивается от 30 до 50 мкм. Перпендикулярно темным и светлым зонам ориентированы вторичные темные зоны шириной 20—30 мкм, отличающиеся минимальным для этого зерна содержанием Nb_2O_5 (6.6 мас. %, т. 24).

Сходные примеры осцилляционной зональности описаны в ниобием рутиле из гранитных пегматитов Южной Богемии, Чехия (Černy et al., 2007) и гранитного батолита Новой Шотландии, Канада (Carruzzo et al., 2006). Возможными причинами зональности, по мнению процитированных авторов, выступают флюктуации активностей элементов-примесей в процессе кристаллизации, влияние процессов диффузии, вариации P - T параметров.

Во многих случаях последовательность образования участков рутила, обогащенных и обедненных ниобием, определить не удается. Например, зерно, в котором было определено максимальное содержание Nb_2O_5 (23.9 мас. %, рис. 1, *г*, т. 18), характеризуется случайным чередованием светлых и темных ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \sim 10$ мас. %) участков с преобладанием последних.

Наряду с рутилом в тяжелой фракции шлиха (классы крупности 0.1—1.0 мм) присутствуют ильменит (в том числе с примесью марганца, содержание которой составляет 2—7 мас. %), железистый рутил, «псевдорутил» и лейкоксен. В некоторых зернах рутила наблюдаются структуры распада твердых растворов в виде ламелей ильменита (рис. 1, *д*). Помимо Fe и Ti в состав ильменита входят Al_2O_3 (0.65 мас. %), Cr_2O_3 (5.58 мас. %), MgO (2.94 мас. %). Примечательно, что ламели присутствуют только на участках с минимальным содержанием железа и ниobia (FeO 0.2 мас. %, Nb_2O_5 (0.5 мас. %, рис. 1, *д*, т. 5). В светло-серых зонах с повышенным содержанием этих элементов (т. 6, Nb_2O_5 0.9—1.8 мас. %, FeO—1.4—1.9 мас. %), приуроченных к краю зерна, ламели не наблюдаются.

Наличие ламелей ильменита в зонах с пониженным содержанием железа и ниobia и приуроченность этих зон к пустотам и трещинам предположительно свидетельствуют о наложенном характере процессов, приводящих к снижению содержаний примесей в рутиле. Например, в однородном зерне рутила (Nb_2O_5 0.8 мас. %, FeO 1.2 мас. %, рис. 1, *е*, т. 24) наблюдаются закономерно ориентированные полосы темно-серого цвета шириной около 10 мкм с тонкими ламелями ильменита. Новообразованный рутил в пределах этих полос не содержит Nb, а содержание Fe в нем уменьшается в четыре раза по сравнению со светло-серым рутилом.

С наиболее поздними процессами мы связываем образование прожилковидных и пятнистых по форме участков высокожелезистого рутила («нигрина»). Эти участки присутствуют не во всех изученных зернах, но могут составлять значительную долю зерна рутила (рис. 1, *жс*). Показанное на рисунке зерно имеет блоковое строение. Основная часть кристалла представляет собой рутил обедненный ниобием и железом (Nb_2O_5 на уровне порога обнаружения, FeO 0.2 мас. %, т. 7, см. таблицу). В центральной части кристалла видны более светлые угловатые по форме домены размером около 100 мкм с содержанием Nb_2O_5 около 0.85 мас. %, FeO 1.4 мас. % (т. 1). Новообразованный прожилковидный высокожелезистый (FeO до 26.4 мас. %, MnO до 2.7 мас. %)

рутит обнаружен в пределах полосы шириной от 10 мкм до 50 мкм, которая пересекает угловатые домены.

Помимо рутила в изученных пробах присутствует «псевдорутил», представляющий собой ранний продукт изменения ильменита (Janssen, Geisler, 2007; Макеев, Борисовский, 2013; Макеев, 2016). «Псевдорутил» содержит крупные поры, заполненные кварцем, гематитом и глинистыми минералами (рис. 1, з). Характерными примесями «псевдорутила» выступают Fe, Mn, Al, Si, Cr. Хотя рутил и «псевдорутил» трудно отличить по химическому составу (см. таблицу), форма их выделения позволяет с высокой долей вероятности диагностировать минеральные фазы: железистый рутил слагает прожилки, тогда как «псевдорутил» представлен относительно однородными по химическому составу округлыми зернами и лейстами. Количество и размер пор в них сильно варьирует (Макеев, Борисовский, 2013; Макеев, 2016).

Можно предположить, что описанная железо-титановая минеральная ассоциация (ильменит-железистый рутил-«псевдорутил-лейкоксен») попала в проявление Ичетью из нижележащей титаноносной толщи Пижемского месторождения. Железо, высвобождавшееся при переходе ильменита в «псевдорутил» и лейкоксен, вероятно, являлось источником для образования гематита, цементирующего красноцветные титаноносные породы нижележащего Пижемского месторождения.

В одном из зерен «псевдорутила» (с содержанием FeO 29 мас. %, MnO — до 1.9 мас. %) были обнаружены обособления железистого рутила шириной около 10 мкм, приуроченные к системе трещин (рис. 1, и) с содержанием FeO 21 мас. %, MnO — 0.3 мас. % (т. 13). В центральной части этого обособления располагается изометричное зерно анатаза размером 8×16 мкм (т. 14). Достоверность диагностики анатаза подтверждается следующим набором характерных пиков в рамановском спектре (рис. 2): три дважды вырожденные моды E_g — 143.4 (наиболее интенсивный и узкий пик), 196.6, 636.5 см⁻¹ и невырожденные моды B_{1g} — 396.5 и 514.6 см⁻¹ (Ohsaka et al., 1978; Balachandran, Eror, 1982; Yan et al., 2013). Известно, что температура фазового перехода анатаз-рутил заключена в интервале от 400 до 1200 °C (Hanaor, Sorrel, 2011).

На рис. 3, а показано соотношение содержаний TiO₂ и Nb₂O₅ для всех проанализированных разновидностей рутила, а также «псевдорутила» и ильменита. Четыре разновидности рутила, выделенные по содержанию Nb (см. таблицу), демонстрируют линейную корреляцию между двумя компонентами с полным перекрытием полей составов разновидностей в интервале от 0 до 17 мас. % Nb₂O₅, что свидетельствует об изоморфном замещении титана ниобием. Это замещение может проходить двумя путями: 2Ti⁴⁺ → Nb⁵⁺ + Fe³⁺ и 3Ti⁴⁺ → 2Nb⁵⁺ + Fe²⁺.

Отдельной группой на графике расположены фигуративные точки рутила с аномально высоким содержанием Nb₂O₅ (20—24 мас. %). Обособляются и точки составов железистого рутила и «псевдорутила» с низким содержанием ниobia.

На графике FeO—TiO₂ (рис. 3, б) составы минералов образуют два независимых тренда. Пологий тренд состоит из разновидностей рутила, отличающихся по содержанию Nb. По мере «очищения» рутила от примеси Nb содержание Fe также уменьшается. Как отмечалось выше, на это указывает появление тонких ламелей ильменита в низкожелезистом рутиле (рис. 1, д, е). Точки составов ильменита и продукта его изменения — «псевдорутила», а также железистого рутила образуют отдельный прерывистый тренд.

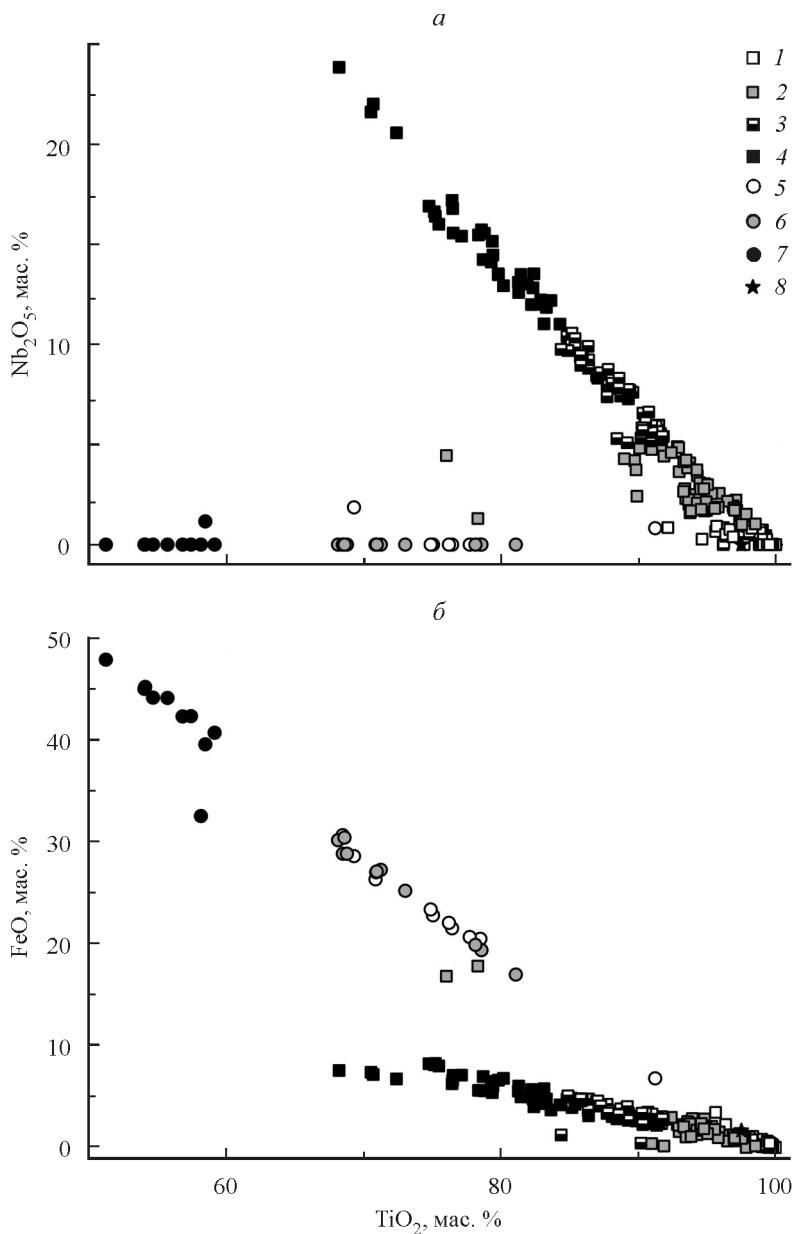


Рис. 2. Соотношения $\text{TiO}_2\text{—Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{TiO}_2\text{—FeO}$ в рутиле и сопутствующих минералах.

1 — «чистый рутил»; 2 — умеренно ниобиевый рутил; 3 — ниобиевый рутил; 4 — высокониобиевый рутил; 5 — железистый рутил; 6 — «псевдорутил»; 7 — ламели ильменита; 8 — анатаз.

Fig. 2. $\text{TiO}_2\text{—Nb}_2\text{O}_5$ and $\text{TiO}_2\text{—FeO}$ ratios in rutile and coexisting minerals: 1 — «pure» rutile, 2 — moderately Nb-bearing rutile, 3 — the Nb-bearing rutile. 4 — rich-in-Nb rutile, 5 — Fe-bearing rutile, 6 — «pseudorutile», 7 — lamellas of ilmenite, 8 — anatase.

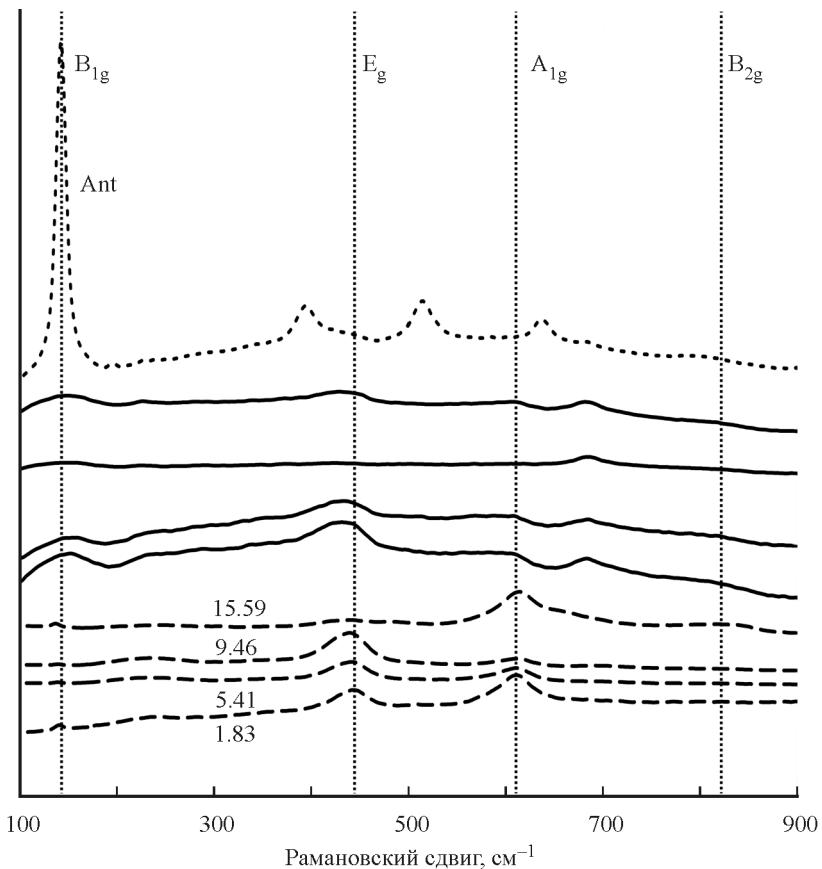


Рис. 3. Рамановские спектры рутила (чистый рутил — сплошная линия, ниобийсодержащий рутил — длинный пунктир с указанием содержания Nb₂O₅, мас. %). Вертикальный точечный пунктir показывает идеальное положение Рамановских пиков анатаза (по: Narayanan, 1950; Lukačević et al., 2012).

Fig. 3. Raman spectra of rutile: the «pure» rutile — continuous line; Nb-bearing rutile — dashed line with indicated Nb₂O₅ contents (wt %). Vertical dotted line shows the ideal position of Raman peaks for anatase after (Narayanan, 1950; Lukačević et al., 2012).

Все вышеизложенное указывает на наличие двух ассоциаций, предположительно возникающих в результате двух процессов, одним из которых является вторичное изменение ильменита с последовательным образованием «псевдорутила» и лейкоксена (Макеев, Борисовский, 2013; Макеев, 2016), а вторым — процесс «очищения» ниобийсодержащего рутила. Применение «цирконий-в-рутиле» геотермометра в работе А. Б. Макеева и С. Е. Борисовского (2013) показало, что разновидности рутила из изученной ими выборки делятся на две совокупности: высокотемпературную — 790 ± 90 °C, в которую входят разновидности с низким содержанием примесей, и среднетемпературную — 510 ± 35 °C, включающую рутил из лейкоксена. Оценки температуры кристаллизации «псевдорутила» заключены в интервале от 430 до 600 °C, с максимумом 532 ± 44 °C, высокониобиевого рутила — в интервале от 430 до 610 °C, с максимумом 550 °C. Таким образом, оценки температуры кристаллизации лейкоксена, «псевдорутила» и высокониобиевого рутила близки и соответствуют условиям высокотемпературной гидротермальной стадии.

Известно, что анатаз стабилен при температурах ниже 600 °С и превращается в рутил при более высокой температуре. Экспериментальными работами доказана высокая подвижность Nb в водном флюиде в равновесии с ниобий-содержащим рутилом в диапазоне температур 300—800 °С (Tanis et al., 2015), что согласуется с наблюдаемым в одном из изученных зерен переходом рутила в анатаз (рис. 1, *и*).

Две ассоциации титановых и ниобиевых минералов рудопроявления Ичетью: (1) колумбит, ниобиевый рутил, рутил; (2) ильменит, «псевдорутил», железистый рутил и полифазное минеральное образование — лейкоксен, четко обособляются на рис. 2. Вторая ассоциация полностью аналогична ассоциации минералов нижележащего Пижемского титанового месторождения (Макеев, 2016). Обе ассоциации также встречаются в составе тяжелой фракции вышележащих среднедевонских песчаников пижемской свиты (D_2pz). Складывается впечатление, что коренные источники минералов рудопроявления Ичетью расположены в непосредственной близости от изучаемого объекта, поскольку в пласте конглобрекции Ичетью присутствуют неокатанные кристаллы рутила, анатаза, граната, кварца и некоторых других минералов. Возможно, источником минералов второй ассоциации является Пижемское титановое месторождение.

До конца не решенным остается вопрос о коренном источнике ниобийсодержащего рутила проявления Ичетью. Наблюдаемые вариации содержания ниobia в рутиле и тенденцию преобразования ниобийсодержащего рутила в «чистый» рутил можно интерпретировать двояко: (1) либо коренной источник уже имел рутил с высоким содержанием ниobia, который впоследствии подвергался изменениям, (2) либо в рудопроявление изначально поступал рутил с секториально-зональным строением. Из числа возможных коренных источников рутила Ичетью следует исключить граниты и гранитные пегматиты, служившие источником для ниобиевого рутила Южного Тимана (Гракова, 2011), поскольку содержание tantalа (типоморфной примеси рутила Южного Тимана) в изученном рутиле не превышает порога обнаружения этого элемента на микрозонде. Также маловероятно поступление рутила в рудопроявление Ичетью из нескольких магматогенных источников (Гракова, 2014).

По мнению авторов, можно допустить, что коренными источниками рутила Ичетью являлись лампрофиры, подобные тем, которые известны в гряде Четласский Камень (Макеев, Брянчанинова, 2009; Макеев, Борисовский, 2013). Другим коренным источником могли выступать рудные жилы проявлений, сходных с Новобобровским и Октябрьским проявлениям (Четласский Камень), которые предположительно располагаются на Вольско-Вымской гряде в рифейской толще на некоторой глубине под проявлением Ичетью (Макеев, Борисовский, 2013).

Спектральные характеристики рутила. Рамановские спектры изученного рутила с разным уровнем содержания примесей представляют собой семейство конформных кривых, которые делятся на две группы — спектры ниобийсодержащего и «чистого» (безниобиевого) рутила (рис. 3).

Конформность выражается в неизменном проявлении основных мод: B_{1g} ($\sim 145 \text{ см}^{-1}$) — симметричных деформационных колебаний O—Ti—O; E_g ($\sim 445 \text{ см}^{-1}$) — симметричных валентных колебаний O—Ti—O; A_{1g} ($\sim 610 \text{ см}^{-1}$) — антисимметричных деформационных колебаний O—Ti—O (Frank et al., 2012; Yan et al., 2013). Помимо стандартного набора характеристи-

стических полос, практически во всех спектрах наблюдается чрезвычайно широкий ($\text{FWHM} = 55.0 \pm 22.1 \text{ см}^{-1}$) и низкоинтенсивный пик с центральным положением $\sim 235 \text{ см}^{-1}$. Так как положение данного пика не согласуется с положениями мод, разрешенными правилами отбора для симметрии рутила, его появление в спектре принято связывать либо с двукратным рамановским рассеянием (Balachandran, Egor, 1982), либо с неупорядоченностью структуры рутила (Hara, Nicol, 1979). Уширение и низкая интенсивность пика $\sim 235 \text{ см}^{-1}$ в полученных спектрах могут быть обусловлены экспериментально подтвержденным упорядочением структуры рутила при повышенном давлении (Hara, Nicol, 1979).

Основными отличиями выделенных групп является конфигурация пика B_{1g} — сравнительно узкого ($\text{FWHM} = 9.4 \pm 1.7 \text{ см}^{-1}$), смещенного в низкочастотную область ($137.9 \pm 4.1 \text{ см}^{-1}$) для ниобиевого рутила и сильно уширенного ($\text{FWHM} = 65.1 \pm 7.1 \text{ см}^{-1}$) вплоть до полного редуцирования в спектрах «чистого» рутила. Для спектров «чистого» рутила характерно также сглаживание пика A_{1g} и появление пика $\sim 690 \text{ см}^{-1}$, являющегося модой A_{2u} (Krishnamurti, 1962) или комбинацией мод B_{2g} — B_{1g} (Franketal, 2012).

Таким образом, рамановский спектр ниобийсодержащего рутила отличается выраженным пиками мод деформационных колебаний O—Ti—O связей, положение которых характеризуется незначительным сдвигом в низкочастотную область спектра. Подобные сдвиги, а также уширение и снижение интенсивности пиков, в целом характерные для спектров рутила обеих разновидностей, некоторые авторы связывают не только с отклонением соотношения Ti/O в рутиле от стехиометрического и присутствием междуузельных атомов (Parker, Siegel, 1990), но и с наноразмерами кристаллов (Bersani et al., 1998).

Выводы. По содержанию Nb_2O_5 выделено несколько разновидностей рутила: 1) «чистый» рутил с содержанием Nb_2O_5 до 1 мас. %; 2) умеренно ниобиевый рутил (Nb_2O_5 1—5 мас. %); 3) ниобиевый рутил (Nb_2O_5 5—11 мас. %); 4) высокониобиевый рутил (Nb_2O_5 11 мас. %).

Охарактеризован состав титановых фаз проявления Ичетью двух ассоциаций: колумбит и ниобиевый рутил; рутил и ильменит-лейкоксен. В ходе гидротермальных изменений минералов первого парагенезиса происходит постепенное замещение высокониобиевого рутила ниобиевым и умеренно ниобиевым, вплоть до образования «чистого» беспримесного рутила и анатаза. Выделенные разновидности ниобийсодержащего рутила помимо состава отличаются параметрами характеристических пиков в рамановских спектрах. Очищение высокониобиевого рутила от примеси ниobia сопровождается выносом железа.

Ильменит из второй ассоциации подобно ильмениту Пижемского месторождения преобразуется в железистый рутил и затем в «псевдорутил», который в свою очередь очищается от примеси железа в гидротермальных условиях и входит в состав лейкоксенового агрегата. На заключительных стадиях гидротермального процесса на поверхности ламелей лейкоксена образуется низкотемпературная полиморфная разновидность TiO_2 — анатаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 5.2115.2014/К на 2014—2016 гг. и НИР ИГЕМ РАН № 72-8 «Эволюция россыпебобразующих систем в процессе литогенеза: от мобилизации вещества до россыпей дальнего сноса».

Список литературы

Гракова О. В. Акцессорный ильменорутил алмазсодержащих среднедевонских пород Южного Тимана // Вест. ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 10. С. 11—13.

Гракова О. В. Видовой состав, химические и типоморфные особенности акцессорных минералов девонских алмазсодержащих отложений Южного и Среднего Тимана // Вест. ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2014. № 3. С. 3—9.

Королев Н. М., Марин Ю. Б., Никитина Л. П., Зинченко В. Н., Шиссупа У. М. Высокониобиевый рутил из верхнемантийных эклогитовых ксенолитов алмазоносной кимберлитовой трубы Катока, Ангола // Докл. РАН. 2014. Т. 454. № 2. С. 207—210.

Макеев А. Б., Дудар В. А., Самарова Г. С., Быховский Л. З., Тигунов Л. П. Пижемское титановое месторождение (Средний Тиман): аспекты геологического строения и освоения // Рудник будущего. 2012. № 1(9). С. 16—24.

Макеев А. Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения // Минералогия. 2016. № 1. С. 24—49.

Макеев А. Б., Борисовский С. Е. Типоморфизм и источники титановых и ниобиевых минералов проявления Ичетью, Средний Тиман // Известия вузов. Геология и разведка. 2013. № 2. С. 30—37.

Макеев А. Б., Брянчанинова Н. И. Лампрофиры Тимана // Региональная геология и металлогения. 2009. Т. 37. С. 51—73.

Макеев А. Б., Дудар В. А. Минералогия алмазов Тимана. СПб.: Наука, 2001. 336 с.

Соболев Н. В., Логвинова А. М., Лаврентьев Ю. Г., Карманов Н. С., Усова Л. В., Козьменко О. А., Рагозин А. Л. Nb рутил из микроксенолита эклогита кимберлитовой трубы Загадочная, Якутия // Докл. РАН. 2011. Т. 439. № 1. С. 102—105.

References

- Balachandran U., Eror N. G. Raman spectra of titanium dioxide. *J. Solid State Chem.* 1982. Vol. 42. P. 276—282.
- Bersani D., Lottici P. P., Ding X.-Z. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 72. P. 912—916.
- Carruzzo S., Clarke D. B., Pelrine K. M. Texture, composition, and origin of rutile in the South Mountain Batholith, Nova Scotia. *Canad. Miner.* 2006. Vol. 44. P. 715—729.
- Černý P., Novak M., Chapman R., Ferreira K. J. Subsolidus behavior of niobian rutile from the Písek region, Czech Republic: a model for exsolution in W- and Fe²⁺ >> Fe³⁺-rich phases. *J. Geosciences.* 2007. Vol. 52. P. 143—159.
- Desborough G. A., Mihalik P. Accessory minerals in the igneous host of molybdenum ore, Henderson Mine, Colorado. *U. S. Geological Survey.* 1980. USGS Open-File Report 80—661.
- Frank O., Zukalova M., Laskova B., Kurti J., Kolai L. Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14. P. 14 567—14 572.
- Grakova O. V. Accessory ilmenorutile of the diamondiferous Middle Devonian rocks of South Timan. *Bull. IG Komi Sci. Center Ural Branch RAS.* 2011. N 10. P. 11—13 (in Russian).
- Grakova O. V. Composition, chemical and typomorphic signs of accessory minerals of Devonian diamondiferous deposits of South and Middle Timan. *Bull. IG Komi Sci. Center Ural Branch RAS.* 2014. N 3. P. 3—9 (in Russian).
- Hanaor D. A. H., Sorrel C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater Sci.* 2011. Vol. 46. P. 855—874.
- Hara Y., Nicol M. Raman spectra and the structure of rutile at high pressures. *Physica Status Solidi.* 1979. Vol. 94. P. 317—322.
- Korolev N. M., Marin Yu. B., Nikitina L. P., Zinchenko V. N., Chissupa H. M. High-Nb rutile from upper mantle eclogite xenoliths of the diamond-bearing kimberlite pipe Catoca (Angola). *Doklady Earth Sci.* 2014. Vol. 454. P. 50—53.
- Krishnamurti D. The Raman spectrum of rutile. *Proc. Indian Academ. Sci. Section A.* 1962. Vol. 55. P. 290—299.
- Lukačević I., Gupta S. K., Jha P. K., Kiri D. Lattice dynamics and Raman spectrum of rutile TiO₂: The role of soft phonon modes in pressure induced phase transition. *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 137. P. 282—289.
- Makeyev A. B. Typomorphic features of minerals of titanium ores from the Pizhemskoe deposit. *Mineralogy.* 2016. N 1. P. 24—49 (in Russian).

Makeyev A. B., Borisovskiy S. E. Typomorphism and sources of titanium and niobium minerals of Ichetju, Middle Timan. Proc. Higher Schools. Geology and Prospecting. 2013. N 2. P. 30—37 (in Russian).

Makeyev A. B., Bryanchaninova N. I. Lamprophyres of Chetlassky Kamen (Middle Timan). Regional Geol. Metallogeny. 2009. Vol. 7. P. 51—73 (in Russian).

Makeyev A. B., Dudar V. A. Mineralogy of Timan Diamonds. St. Petersburg: Nauka, 2001. 336 p. (in Russian).

Makeyev A., Dudar V., Samarova G., Byhovskij L., Tigunov L. The Pizhemsky titanium deposit (Middle Timan): geology and development aspects. Mine of the Future. 2012. N 1(9). P. 16—24 (in Russian).

Meinholt G. Rutile and its applications in earth science. Earth-Science Reviews. 2010. Vol. 102. P. 1—28.

Narayanan P. S. Raman spectrum of rutile (TiO_2). Proc. Math. Sci. 1950. Vol. 32. P. 279—283.

Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y. Raman spectrum of anatase, TiO_2 . J. Raman Spectroscopy. 1978. Vol. 7. P. 321—324.

Okrusch M., Hock R., Schüssler U., Brummer A., Baier M., Theisinger H. Intergrown niobian rutile phases with Sc- and W-rich ferrocolumbite: An electron-microprobe and Rietveld study. Amer. Miner. 2003. Vol. 88. P. 986—995.

Parker J. C., Siegel R. W. Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO . Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. P. 943—945.

Scott P. W., Pascoe R. D., Hart F. W. Columbite-tantalite, rutile and other accessory minerals from the St. Austell topaz granite, Cornwall. Geoscience in south-west England. 1998. Vol. 9. P. 165—170.

Sobolev N. V., Logvinova A. M., Lavrent'ev Yu. G., Karmanov N. S., Usova L. V., Koz'menko O. A., Ragozin A. L. Nb-rutile from the eclogite microxenolith of the Zagadochnaya kimberlite pipe. Doklady Earth Sci. 2011. Vol. 439. P. 970—973.

Tanis E. A., Simon A., Tschauner O., Chow P., Xiao Y., Burnley P., Cline C. J. II., Hanchar J. M., Pettke T., Shen G., Zhao Y. The mobility of Nb in rutile-saturated NaCl- and NaF-bearing aqueous fluids from 1—6.5 GPa and 300—800 °C. Amer. Miner. 2015. Vol. 100. P. 1600—1609.

Tollo R. P., Haggerty S. E. Nb-Cr-rutile in the Orapa kimberlite, Botswana. Canad. Miner. 1987. Vol. 25. P. 251—264.

Yan J., Wu G., Guan N., Li L., Li Z., Cao X. Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO_2 : anatase versus rutile. Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15. P. 10 978—10 988.

Zack T., Moraes R., Kronz A. Temperature dependence of Zr in rutile: empirical calibration of a rutile thermometer. Contrib. Miner. Petrol. 2004a. Vol. 148. P. 471—488.

Zack T., von Eynatten H., Kronz A. Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies. Sediment. Geol. 2004b. Vol. 171. P. 37—58.

Поступила в редакцию
14 июня 2016 г.

УДК 549.731.11:553.22:553.451(571.62)

ЗРМО, № 2, 2017
Zapiski RMO, N 2, 2017

© Д. член В. И. АЛЕКСЕЕВ, почетный член Ю. Б. МАРИН, И. М. ГЕМБИЦКАЯ

ГАНИТ В РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ МЕТАСОМАТИТАХ ВЕРХНЕУРМИЙСКОГО РУДНОГО УЗЛА (ПРИАМУРЬЕ)

Санкт-Петербургский горный университет,
199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, д.2; e-mail: via@spmi.ru

Описана новая находка цинковой шпинели — ганита в биотитовых метасоматитах Верхнеурмийского медь-вольфрам-оловорудного узла в Приамурье. Исследован состав, парагенезисы ганита и его место в истории развития гидротермальных процессов района. Ганит редкометалльных проявлений содержит существенные изоморфные примеси железа (24.27 %) и марганца (0.65 %) и входит в ряд герцинит—ганит—франклинит. Характерными горными порода-