

Е. И. СЕМЕНОВ

ОКИСЛЫ И ГИДРООКИСЛЫ ТИТАНА И НИОБИЯ  
В ЛОВОЗЕРСКОМ ЩЕЛОЧНОМ МАССИВЕ

До последнего времени в щелочных массивах Кольского полуострова, значительно обогащенных титановыми минералами (лампрофиллитом, мурманитом, ильменитом и др.), не были известны окислы и гидроокислы титана.

При изучении Ловозерского массива нами установлено широкое распространение в пегматитах и горных породах минералов, представляющих собой различные модификации двуокиси титана (анатаз, брукит, рутил). Здесь же встречается и белянкинит — минерал, вероятно, представляющий собой гидрат окиси титана. Во всех этих минералах титан изоморфно замещен ниобием (и танталом). Встречаются два различных типа выделения описываемых минералов: или в виде крупных идиоморфных кристаллов, или в виде охристых скрытокристаллических агрегатов — лейкоксенов, образующих псевдоморфозы по первичным титановым минералам.

I. КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РАЗНОСТИ  $TiO_2$  И  $Ti(OH)_4$ 

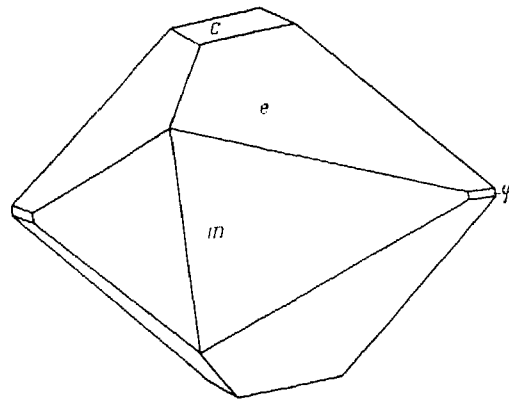
## Брукит (арканзит)

В пегматите горы Куйвчорр, в пустотах выщелачивания нефелина, вместе с цеолитами встречаются мелкие (до 4 мм) изометричные кристаллы брукита и, очень редко, анатаза. Скопления кристаллов брукита достигают здесь размеров 1—1,5 см. Иногда выделения мельчайших кристалликов брукита приурочены к пустотам выщелачивания лампрофиллита  $Na_2SrFe^{2+}Ti_2(SiO_4)_3O$ .

Измеренные нами кристаллы брукита — минерала ромбической сингонии — имеют псевдогексагональный габитус благодаря равномерному развитию граней призмы  $m$  (120) и дипирамиды  $e$  (111). Подобные редкие псевдогексагональные разновидности брукита носят название арканзита — по месту их первой находки в щелочных пегматитах Арканзаса, США. Кроме указанных граней и граней пинакоида  $c$  (001), на некоторых кристаллах весьма неотчетливо наблюдались грани второй ромбической призмы, имеющие ориентировочный символ  $\phi$  {110} (фиг. 1).

Изученный арканзит имеет черную окраску, алмазный блеск, раковистый излом. Цвет черты — сероватый. Твердость 6. Удельный вес — 4,053 (определен гидростатическим взвешиванием).

Рентгенометрические и иные исследования арканзита, так же, как и других описываемых минералов, произведены в соответствующих лабораториях ИГЕМ Академии наук СССР. Дебаграмма арканзита, полученная Н. Н. Слудской, приведена в табл. 1.



Фиг. 1. Кристалл брукита (арканзита). Развита грани призмы  $m$  (120), дипирамиды  $e$  (111), пинакоида  $c$  (001)

Под микроскопом арканзит слабо просвечивает и имеет зеленовато-бурю окраску. Интенсивно плеохроирует в зеленых и желтых тонах. Интерференционные окраски — яркие, высших порядков. Показатели преломления очень высокие (значительно больше 2 — верхнего предела показателей преломления, имевшихся в нашем распоряжении фосфорных жидкостей). В сходящемся свете получается фигура двусного кристалла с небольшим углом

оптических осей. Наблюдается сильная дисперсия оптических осей. При микроскопическом исследовании часто обнаруживается зонарное строение кристаллов арканзита: в центре кристаллов обычно расположена зона желтовато-бурого цвета, по краям — зеленоватого. Иногда эти зоны образуют структуру «песочных часов».

Таблица 1

Межплоскостные расстояния, измеренные по дебаграммам брукита, прокаленного белянкинита и рутила

№ линии	Брукит (арканзит), гора Куйвчорр		Прокаленный (900°) белянкинит, гора Аллуайв		Мп Белянкинит, прокаленный при 1° до 900°, гора Кедыкверпахк		Рутиловый лейкоксен по ильмениту, гора Куйвчорр		Рутит (эталон) по Г. А. Ковалеву	
	$l$	$d$	$l$	$d$	$l$	$d$	$l$	$d$	$l$	$d$
1	10	3,50	8	3,21	2	3,21	5	3,23	8	3,243
2	10	2,90	3	2,90	2	2,89	—	—	—	—
3	4	2,47	6	2,48	3	2,48	5	2,48	4	2,494
4	1	2,25	3	2,18	1	2,17	5	2,19	3	2,190
5	1	2,12	—	—	1	1,880	—	—	—	—
6	8	1,973	10	1,690	4	1,692	7	1,690	10	1,686
7	8	1,894	2	1,633	—	—	3	1,633	3	1,628
8	2	1,830	—	—	—	—	2	1,481	1	1,481
9	7	1,688	5	1,361	—	—	2	1,364	2	1,359
10	7	1,659	2	1,259	—	—	—	—	—	—
11	4	1,616	—	—	—	—	1	1,099	1	1,085
12	2	1,543	—	—	—	—	—	—	—	—
13	4	1,501	—	—	—	—	—	—	—	—
14	3	1,467	—	—	—	—	—	—	—	—
15	3	1,451	—	—	—	—	—	—	—	—
16	2	1,423	—	—	—	—	—	—	—	—
17	8	1,124	—	—	—	—	—	—	—	—

Результаты химического анализа арканзита из пегматита горы Куйвчорр приведены в табл. 2. Здесь же для сравнения приведен анализ арканзита из щелочных пегматитов Магнет-Ков (Арканзас, США).

Таблица 2

Химический состав арканзита, вес. %

Оксиды	Ловозеро, гора Куйвчорр	Арканзас, Магнет-Ков
TiO <sub>2</sub> . . . . .	86,89	98,78
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1,45	—
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	3,44	1,43
FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,31	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,30	—
MgO . . . . .	1,60	—
MnO . . . . .	0,12	—
CaO . . . . .	0,66	—
Потери при прок. . . . .	1,80	—
Сумма . . . . .	99,97	100,21
Аналитик . . . . .	М. Е. Казакова, 1950 г.	Пфайль (Дэна, 1951)

Помимо компонентов, определенных химическим анализом, спектральным методом установлено присутствие Мп, V, W (слабые линии), а рентгеноспектральным — около 0,1% Рb и 0,5% Zr. Характерно высокое содержание в изученном арканзите ниобия (3,44% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Арканзит является характерным минералом пегматитов щелочной магмы [Ловозеро, Хибинь (СССР), Магнет-Ков, Рокибой-Сток (США)], в то время как брукит обычно встречается в жилах альпийского типа (с кварцем, хлоритами, эпидотом и др.).

Таким образом, арканзит представляет собой достаточно хорошо индивидуализированную разновидность брукита, отличающуюся оригинальным генезисом, псевдогексагональным габитусом кристаллов и значительным содержанием ниобия.

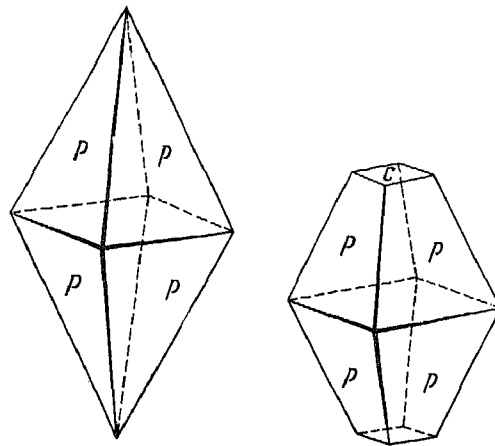
### Анализ

Анализ изредка встречается в пегматите горы Куйвчорр в ассоциации с арканзитом, где образует тетрагональные дипирамидальные, иногда с притупляющим пинакоидом, кристаллы, аналогичные кристаллам, описанным А. Н. Лабунцовым (1949) (фиг. 2). Размер кристаллов до 3 мм; цвет синева-серый. Аналит — минерал оптически одноосный, отрицательный. Плеохроирует в синих тонах (от темно-синего до бесцветного). Показатели преломления очень высокие (>2). Дебаеграмма изученного аналита приведена в табл. 3. Она оказывается вполне аналогичной эталонной дебаеграмме синтетического аналита.

Химический анализ показывает содержание в изученном аналите около 2,1% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Спектральным методом в аналите установлено присутствие Ti (сильные линии), Nb, Fe (средние линии), Ba, V, Zr, Мп (слабые линии).

Ниобий в бруките и анатазе изоморфно замещает титан, вероятно, по схеме  $Fe^{2+} + 2Nb \rightarrow 3Ti$ .

Известно, что колумбит и танталит  $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$  являются структурными аналогами брукита, а мооссит и тапиолит — рутила. Имея в виду приведенные данные о высоком содержании ниобия и железа в анатазе, можно предполагать существование ряда минералов состава  $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ , имеющих структуру анатаза.



Фиг. 2. Кристалл анатаза. Развита грани пирамиды  $p$  (111) и пинакоида  $c$  (001)

Устанавливаемое спектральными анализами присутствие в анатазе и бруките ванадия обусловлено, вероятно, изоморфным замещением титана ванадием. Синяя окраска анатаза, возможно, объясняется присутствием в этом минерале  $Ti^{3+}$ .

В пустотах друз натролита в пегматите горы Сенгисчорр нами встречены выделения, размером до 0,5 см, скрытокристаллического мучнистого анатаза. По своей дебаграмме (табл. 3) он аналогичен эталонным образцам анатаза.

Этот необычный анатаз имеет белую окраску. Под микроскопом, при самых больших увеличениях, обнаруживаются мельчайшие зерна неправильной формы с высокими интерференционными окрасками. Иногда анатаз непрозрачен.

Неполный химический анализ белого анатаза, содержавшего примесь натролита, показал содержание 31,11%  $TiO_2$ , 21,61%  $Nb_2O_5$  и 0,20%

Таблица 3

Межплоскостные расстояния, измеренные по дебаграммам анатаза и анатазовых лейкоксенов

№ линии	Синтетический анатаз, по А. И. Китайгородскому		Синий анатаз, гора Куйвчорр		Nb-анатаз, гора Сенгисчорр		Анатазовый лейкоксен								
							по мурманиту, гора Куфтньюн		по лампрофиллиту				по лабуцовиту		
	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	гора Киткньюн		гора Непха		гора Куфтньюн		
														<i>l</i>	<i>d</i>
1	10	3,52	7	3,48	7	3,54	6	3,52	3	3,52	10	3,52	10	3,51	
2	2,4	2,37	1	2,36	3	2,38	1	2,38	1	2,38	3	2,38	4	2,38	
3	4,0	1,88	5	1,888	5	1,917	4	1,908	2	1,897	4	1,888	9	1,908	
4	2,8	1,70	3	1,696	3	1,716	2	1,712	2	1,692	3	1,690	6	1,714	
5	2,4	1,66	3	1,659	—	—	2	1,675	—	—	—	—	7	1,686	
6	2,4	1,480	2	1,478	2	1,509	2	1,494	1	1,487	4	1,495	6	1,492	
7	0,8	1,362	1	1,362	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,375	
8	0,8	1,335	1	1,333	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
9	1,1	1,262	2	1,260	—	—	—	—	1	1,268	3	1,275	3	1,275	
10	0,6	1,164	1	1,161	—	—	—	—	1	1,171	—	—	3	1,171	
11	0,3	1,045	—	—	—	—	—	—	—	—	8	1,049	—	—	

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Т. А. Бурова). Для белого анатаза, таким образом, характерно очень высокое содержание ниобия: около половины титана замещено в нем ниобием (Nb : Ti = 0,42). Этот минерал представляет собой особую ниобиевую разновидность анатаза — ниобоанатаз. Возможно, что существует и чисто ниобиевый минерал (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) со структурой анатаза. Следовательно намечается изоморфный ряд TiO<sub>2</sub> — NbO<sub>2,5</sub>.

Межплоскостные расстояния, измеренные по дебаеграмме Nb-анатаза, несколько больше, чем у обычного анатаза (табл. 3). Обогащение его ниобием приводит к увеличению размеров элементарной ячейки: (по дебаеграмме рассчитаны —  $a_0 = 3,83, c_0 = 9,60D^\circ$ ; вместо  $a_0 = 3,73$  и  $c_0 = 9,37 \text{ \AA}$  у обычного анатаза). Мучнистый Nb-анатаз, находящийся в пустотах друз натролита, образуется, по-видимому, в эпитермальных условиях. Иногда его образование связано с изменением Nb-лабунцовита.

В пегматите горы Куйвчорр арканзит и анатаз находятся в виде идиоморфных кристаллов в пустотах друз цеолитов. В этих случаях арканзит и анатаз имеют гидротермальное происхождение, образуясь из растворов на поздних стадиях кристаллизации щелочных пегматитов. Наблюдающаяся иногда приуроченность кристаллов арканзита к пустотам выщелачивания лампрофиллита показывает, что крупнокристаллические разности арканзита, анатаза и других минералов могут образовываться при гидротермальной переработке первичных титановых минералов. Судя по степени идиоморфизма кристаллов, анатаз выделялся раньше, чем арканзит.

### Белянкинит

В 1950 г. В. И. Герасимовским и М. Е. Казаковой (1950) был описан новый минерал из пегматита долины р.Тюльбьюнауй — белянкинит. По данным этих авторов, белянкинит встречается в пластинчатых выделениях размером до  $20 \times 12 \times 0,5$  см. Окраска минерала желтовато-коричневая, а у разрушенных разностей — бледно-желтая. Спайность — совершенная в одном направлении. Блеск на плоскостях спайности перламутровый. Минерал хрупкий. Твердость 2—3. Удельный вес 2,32—2,40. В разрезах, параллельных спайности, наблюдается выход острой биссектрисы.  $2V = -25^\circ$ .  $Ng \approx Nm \geq 1,777$ ;  $Np = 1,740$ . Угасание прямое; удлинение положительное. Плеохроирует от коричневого (по Np) до светлорыжевого (по Ng). Абсорбция  $Np > Ng$ . Судя по оптическим данным, минерал принадлежит к ромбической или моноклинной сингонии. На кривой нагревания белянкинита отмечаются эндотермические остановки в интервалах  $70—170^\circ$ ,  $390—440^\circ$  и экзотермический эффект при  $680^\circ$ . Белянкинит хорошо растворяется при нагревании в HCl, HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В табл. 4 приведены результаты химических анализов белянкинита из пегматита долины р. Тюльбьюнауй.

Спектральным анализом установлено присутствие в белянкините Hf, Pb, Si, Ta (слабые линии).

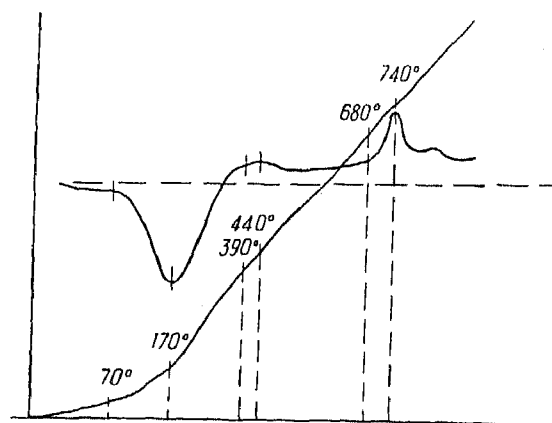
В. И. Герасимовский и М. Е. Казакова (1950) предложили для белянкинита следующую формулу:  $2CaO \cdot 12TiO_2 \cdot 0,5Nb_2O_5 \cdot ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot 28H_2O$ . Нами проведено дополнительное изучение белянкинита из пегматитов долины р. Тюльбьюнауй и горы Маннепахк. Кривая нагревания белянкинита (фиг. 3) аналогична кривой, приведенной В. И. Герасимовским. На ней лишь вместо эндотермической остановки при  $400—450^\circ$  наблюдается неотчетливый перегиб при  $390—440^\circ$ . Кривая обезвоживания белянкинита (фиг. 4), полученная в лаборатории К. М. Феодотьева равновесным методом, показывает, что вода удаляется из белянкинита при низких температурах ( $40—220^\circ$ ).

В белянкините из пегматита горы Маннепахк Т. А. Бурова химическим путем определила содержание  $0,93\%$  Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## Химический состав белянкинита

Окислы	Обр. I		Обр. II
	Вес. %		Атомное количество
TiO <sub>2</sub> . . . . .	48,76	48,19	0,607
ZrO <sub>2</sub> . . . . .	6,64	6,56	0,053
SiO <sub>2</sub> . . . . .	3,96	2,80	0,046
(Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	7,16	7,51	0,056
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	1,85	0,024
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,46	0,24	0,004
MnO . . . . .	—	0,04	—
MgO . . . . .	—	0,14	0,004
CaO . . . . .	6,72	6,40	0,114
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,55	0,23	0,008
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	0,20	0,004
H <sub>2</sub> O + 110° . . . . .	8,35	7,20	0,800
H <sub>2</sub> O — 110° . . . . .	17,21	18,50	2,052
Сумма . . . . .	99,81	99,86	
Аналитик . . . . .	Т. А. Бурова	М. Е. Казакова	

Перед паяльной трубкой белянкинит легко теряет воду, белеет, но не плавится. Оптическое исследование показывает, что белянкинит, по-видимому, является минералом ромбической сингонии. Приняв плоскость



Фиг. 3. Кривая нагрева белянкинита

совершенной спайности за (001), получим следующую ориентировку оптической индикатрисы белянкинита: плоскость оптических осей NgNp ⊥ 001; Ng = b; Nm = a; Np = c.

Несмотря на неоднократные попытки (В. И. Герасимовского и наши), линий на дебаеграммах белянкинита зафиксировать не удалось (лишь на одной из дебаеграмм отмечалась линия 1,859 Å). В то же время лауэграммы белянкинита достаточно отчетливы. По лауэграмме поликристаллического агрегата белянкинита

Н. И. Органовой удалось измерить следующие межплоскостные расстояния: 1)  $J = 5$ ,  $d = 1,96 - 1,66$ ; 2)  $I = 7$ ,  $d = 1,365$ ; 3)  $I = 3$ ,  $d = 0,782$ ; 4)  $I = 2$ ,  $d = 0,617$ .

Имея в виду оптическую анизотропию белянкинита и возможность получения его лауэграмм, «рентгеноаморфность» белянкинита при дебаевском исследовании можно объяснять неблагоприятными условиями съемки и непрочностью в определенных условиях его кристаллической решетки.

Белянкинит, нагретый до 400°, все еще не дал на дебаеграмме ни одной линии. Показатели преломления его несколько повысились (~ 1,80), дву-преломление почти не изменилось. Зато на дебаеграмме белянкинита, нагретого до 900° (выше температуры экзотермического эффекта на его кривой нагревания), наблюдаются четкие интенсивные линии, по которым он может быть полностью отождествлен с рутилом (табл. 1). Прокаленный до 900° белянкинит имеет очень высокие показатели преломления (>2) и высокое двупреломление, что также сближает эти продукты нагревания белянкинита с рутилом.

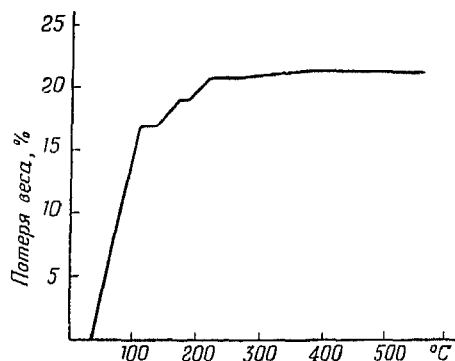
Если обратиться к результатам химических анализов белянкинита, то окажется, что этот минерал почти целиком состоит из окислов титана или замещающих его элементов (Nb, Zr) и воды. Действительно, в белянкините содержится около 65% окислов Ti, Zr, Nb и 26% H<sub>2</sub>O. Другие компоненты (Si, Al, Mg) содержатся в очень небольших количествах и находятся, вероятно, в виде примеси. Более значительно в белянкините лишь содержание Ca и Fe. Таким образом, белянкинит по своему составу является, в основном, водной двуокисью титана. То, что белянкинит после обезвоживания превращается в рутил, подтверждает справедливость этого вывода. Пересчет результатов химического анализа белянкинита позволяет привести для него следующие формулы: CaTi<sub>7</sub>O<sub>15</sub> · 15H<sub>2</sub>O и — более приближенную — TiO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Белянкинит резко отличается от минералов группы TiO<sub>2</sub> (рутила, анатаза, брукита) высоким содержанием воды (26%). Вода в белянкините, несмотря на низкую температуру ее выделения, имеет не адсорбционный характер, а играет определенную и очень важную кристаллохимическую роль в структуре минерала. Об этом свидетельствуют постоянство в содержании воды, кратные отношения, существующие между содержанием воды и катионов (Ti и др.), результаты термического исследования.

Замечательной особенностью белянкинита, резко отличающей его от рутила и большинства других титановых минералов, является легкая растворимость в кислотах. В то же время проведенные нами опыты показали, что белянкинит не растворяется в щелочах (в 20%-ной NaOH).

Известно (Некрасов, 1955), что гидроокись титана Ti(OH)<sub>4</sub> обладает амфотерными свойствами, однако основные свойства выражены у нее значительно сильнее, чем кислотные. Поэтому она легко растворяется в кислотах и почти не растворяется в щелочах. Белянкинит, обладающий способностью растворяться в кислотах и не растворяться в щелочах, аналогичен в этом отношении гидроокиси титана. На кривой нагревания гидроокиси титана (фиг. 5), аналогично белянкиниту, отмечаются эндотермическая остановка при 145° и наступающий сразу после нее экзотермический эффект при 510°.

Для белянкинита характерны пластинчатое, слюдиное строение, малые твердость (2—3) и удельный вес (2,4),  $2 \cdot V = 25^\circ$ . Все эти свойства сближают белянкинит с гидроокислами Al, Mg (гидраргиллитом, бруситом и др.), имеющими слоистую структуру.

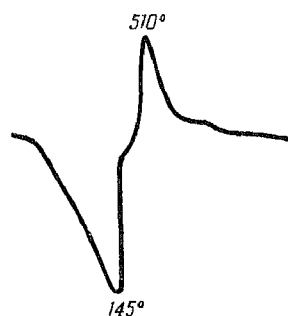
Приведенные данные позволяют нам высказать предположение, что белянкинит является, в основном, кристаллическим гидратом окиси титана Ti(OH)<sub>4</sub>. Это предположение, конечно, требует проверки специальным



Фиг. 4. Кривая обезвоживания белянкинита

рентгеноструктурным исследованием. Изучение спектров поглощения белянкинита в инфракрасном свете также может дать ценные сведения о структурной роли воды в этом минерале и о принадлежности его к группе гидроокислов.

Эндотермическая остановка в интервале 100—150° на кривой нагревания белянкинита связана, как показывает кривая обезвоживания, с удалением из белянкинита воды. Таким образом, уже при низких температурах происходит распад  $Ti(OH)_4$ . Это приводит к большой неустойчивости белянкинита и в природе: в зоне гипергенеза белянкинит с поверхности кристаллов и по трещинам в них переходит в белый рентгеноаморфный порошокатый минерал, непрозрачный при микроскопическом исследовании.



Фиг. 5. Кривая нагревания  $Ti(OH)_4$  (по И. С. Морозову)

По аналогии с синтетическими гидратами окиси титана можно было бы ожидать, что дегидратация белянкинита идет в два этапа: 1)  $Ti(OH)_4 \rightarrow TiO(OH)_2 + H_2O$ ; 2)  $TiO(OH)_2 \rightarrow TiO_2 + H_2O$ . Однако кривая обезвоживания белянкинита не устанавливает в этом минерале существования двух разных типов воды. Продукты нагревания белянкинита

до 400° не могут представлять собой  $TiO(OH)_2$ , поскольку при этой температуре выделение воды уже заканчивается.

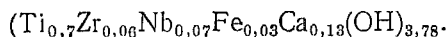
Природа продуктов слабого нагревания и естественной дегидратации белянкинита не ясна. Их рентгеноаморфность может быть обусловлена теми же причинами, что и рентгеноаморфность белянкинита. Характерно, что нагретый до 400° белянкинит обнаруживает явную оптическую анизотропию.

Гидроокись титана  $Ti(OH)_4$  при нагревании до температуры около 400° переходит в  $\beta$ -анатаз, который при 642° превращается в устойчивую  $\alpha$ -модификацию анатаза. При 915°  $\alpha$ -анатаз превращается в рутил. Однако в присутствии минерализаторов уже при температурах выше 400°  $Ti(OH)_4$  сразу превращается в рутил. Возможно, что аналогичным образом идет и термическая дегидратация белянкинита, поскольку рентгенометрические исследования белянкинита, нагретого до 650, 800 и 950°, показывают лишь присутствие рутила — наиболее устойчивой в высокотемпературных условиях модификации двуокиси титана.

Теоретический состав гидроокиси титана  $Ti(OH)_4$  — 70,18%  $TiO_2$  и 29,82%  $H_2O$ .

Титан в белянкините изоморфно замещается цирконием (6,6%  $ZrO_2$ ) и ниобием (7,5%  $Nb_2O_5$ ). Компенсация гетеровалентного замещения титана ниобием может происходить по схемам:  $(Fe^{III}, Mn^{III}) + Nb \rightarrow 2Ti$ ;  $(Fe^{II}, Mn^{II}) + 2Nb \rightarrow 3Ti$ . Вероятно также, что эта компенсация осуществляется статистически и по схемам  $4Nb \rightarrow 5Ti$ , имея в виду существование в слоистых структурах вакантных мест для ионов. Так, ионы титана могут занимать не все октаэдрические пустоты между листами OH, как это характерно для брусита, а только половину из них; ионы ниобия — еще меньшее количество пустот.

Пересчет результатов химического анализа белянкинита (табл. 4) приводит к следующим соотношениям:



Химическими анализами в белянкините обычно устанавливается содержание воды, несколько меньшее [OH — 3,64, а не 3,78], чем это требуется по формуле. Вероятно, это связано с частичной дегидратацией бе-



лянкинита. Формула белянкинита в таком случае  $(\text{Ti}_{0,71} \text{Zr}_{0,06} \text{Nb}_{0,07} \text{Fe}_{0,03} \text{Ca}_{0,13}) \cdot (\text{OH})_{3,64} \text{O}_{0,07}$ .

Белянкинит является гидротермальным минералом, иногда образующимся при полном изменении, гидролизе ломоносавита —  $\text{Na}_8\text{MnTi}_3 \cdot [\text{Si}_4\text{P}_2\text{O}_{24}]$  и мурманита  $\text{Na}_2\text{MnTi}_3[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_{16}]$ . Однако происходит и самостоятельное образование белянкинита, вне связи с процессами изменения ломоносавита.

### Герасимовскит

Этот минерал является ниобиевым аналогом белянкинита, существенно ниобиевым членом изоморфного ряда белянкинит — герасимовскит.

Минерал впервые обнаружен В. И. Герасимовским и кратко описан им под названием «минерал № 1». Нами этот минерал детально изучен и назван герасимовскитом, по имени его первооткрывателя, внесшего большой вклад в изучение минералогии Ловозерского массива.

В уссингитовых пегматитах горы Пункаруайв герасимовскит образует пластинчатые выделения размером до  $1,5 \times 1 \times 0,3$  см. Цвет коричневатый-серый, светло-серый. Блеск перламутровый. Совершенная спайность в одном направлении. Твердость 2. Удельный вес 2,52—2,58. Оптически двуосный, отрицательный.  $2V = -18^\circ$   $Mg \approx Nm \sim 1,81$ .  $Np \approx 1,74$ . Угасание прямое. Удлинение положительное.

Кривые нагревания и обезвоживания герасимовскита аналогичны полученным для белянкинита. На кривой нагревания герасимовскита отмечается эндотермическая остановка при  $100-200^\circ$ , обусловленная, как показывает это кривая обезвоживания, удалением воды.

Так же, как и белянкинит, герасимовскит при рентгеновском исследовании почти рентгеноаморфен. На сильном фоне иногда наблюдаются лишь несколько расплывчатых линий, главные из них — 2,60, 1,85 и 1,64 Å.

После прокаливании при  $900^\circ$  герасимовскит дает четкую дебаеграму. Она сходна с дебаеграмами рутила или высокотемпературной H-модификации  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (по Брауэру). Главные линии дебаеграмы: 3,04; 2,49; 2,05; 1,736; 1,706; 1,666 Å.

Результаты химических анализов герасимовскита приведены в табл. 5. Формула минерала  $(\text{Nb}_{0,42} \text{Ti}_{0,42} \text{Mn}_{0,14} \text{Ca}_{0,03}) [\text{OH}_{2,83} \text{O}_{0,76}]$ . Таким образом, около половины атомов титана замещены в герасимовските ниобием. Предполагая непрерывный изоморфизм в ряду  $\text{Ti}(\text{OH})_4 - \text{Nb}(\text{OH})_5$  герасимовскитом можно считать и крайний ниобиевый член  $\text{Nb}(\text{OH})_5$ .

Герасимовскит образуется в щелочных пегматитах в гидротермальную стадию, по-видимому, в результате гидротермального изменения, полного гидролиза минералов ряда ломоносавит — мурманит.

Характерно, что в пегматитах, аналогичных пегматитам с Nb-белянкинитом — герасимовскитом, обнаружен и эпистолит, который как показывают наши исследования, представляет собой Nb-мурманит. Вероятно, что образование герасимовскита связано с процессами изменения эпистолита и Nb-ломоносавита. Поиски последнего перспективны в породах, с которыми генетически связаны пегматиты с герасимовскитом. Кроме горы Пункаруайв, герасимовскит в последнее время встречен нами в уссингитовых пегматитах гор Непха и Аллуайв.

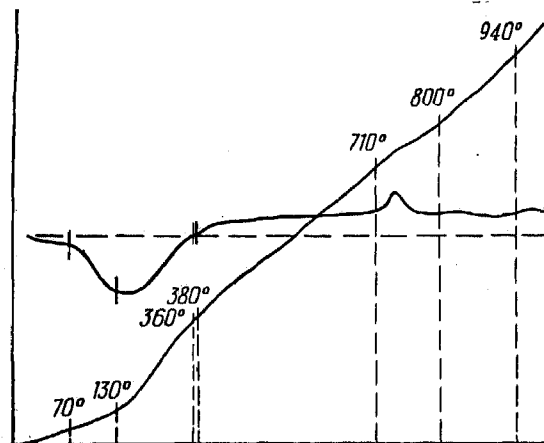
В поверхностных условиях герасимовскит несколько изменяется и становится непрозрачным. Вероятно, что он подвергается лейкоксенизации. Продуктами изменения герасимовскита могут быть Nb-анатаз, низкотемпературная T-модификация  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и др.

В герасимовските отмечается высокое содержание марганца (7,85%  $\text{MnO}$  в обр. I).

Таблица 5  
Химический состав минерала № 1 — ниобобелянкинита

Оксиды	Обр. I		Обр. II	
	Вес. %	Атомное количество	Вес. %	Атомное количество
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	43,91	0,330	44,90	0,338
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,38	0,002	0,50	0,002
TiO <sub>2</sub> . . . . .	24,37	0,305	23,44	0,293
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1,83	0,030	2,30	0,038
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	Следы	—	0,21	0,003
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	—	0,65	0,013
MnO . . . . .	7,85	0,110	2,65	0,037
CaO . . . . .	1,37	0,025	1,95	0,035
MgO . . . . .	—	—	0,30	0,007
Na <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	0,10	0,003
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	0,21	0,005
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	—	0,20	0,004
H <sub>2</sub> O + 110° . . . . .	3,95	2,275	3,78	2,503
H <sub>2</sub> O — 110° . . . . .	16,55		14,77	
Сумма . . . . .	100,11		99,91	
Аналитик . . . . .	Т. А. Бурова		М. Е. Казакова	

Однако иногда встречаются разности белянкинита и с еще большим содержанием Mn. Так, в пегматите горы Кедыкверпахк нами встречена



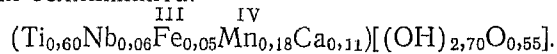
Фиг. 6. Кривая нагревания Мп-белянкинита

разновидность белянкинита, которую можно было бы назвать манганобелянкинитом.

Мп-белянкинит представляет собой коричневатый-черный минерал со смолистым изломом, образующий пластинчатые кристаллы размером до 5 × 5 × 1 см. Кривая нагревания Мп-белянкинита (фиг. 6) аналогична эталонной. Прокаленный Мп-белянкинит, так же как и обычный, дает четкую рутитовую дебаеграмму (см. табл. 1). Минерал оптически двуосный, отрицательный 2V = —29°.

Окраска и плеохроизм Мп-белянкинита интенсивнее, чем у белянкинита. Удельный вес около 2,50. Результаты химического анализа Мп-белянкинита приведены в табл. 6.

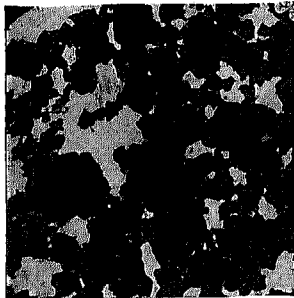
Формула Мп-белянкинита:



Как показали впервые М. В. Кузьменко и М. Е. Казакова, марганец в Мп-белянкините находится в четырехвалентном состоянии. Четырех-, а



Фиг. 7. Анатазовый лейкоксен (непрозрачный) по лампрофиллиту  
(л)  $\times 46$ ; при одном николе



Фиг. 8. Анатазовый лейкоксен по лампрофиллиту.  
Характер частиц под электронным микроскопом.  
 $\times 38800$

не двухвалентное состояние характерно, вероятно, и для марганца в ниобобелянкините.

Изредка встречающиеся желтовато-бурые разности белянкинита, по-видимому, существенно обогащены трехвалентным железом.

Имеющиеся анализы минералов группы белянкинита (белянкинита, герасимовскита и марганцбелянкинита) показывают большое разнообразие

Таблица 6  
Химический состав Мп-белянкинита

Окислы	Вес. %	Атомные количества катионов
TiO <sub>2</sub> . . . . .	44,30	0,554
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	7,42	0,056
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,77	0,047
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1,51	0,025
MnO <sub>2</sub> . . . . .	14,03	0,161
CaO . . . . .	5,77	0,103
H <sub>2</sub> O . . . . .	22,36	2,480
Сумма . . . . .	99,16	—
Аналитик . . . . .	Т. А. Капитонова	

состава. Кроме гидроокислов титана и ниобия, являющихся главными компонентами минералов группы белянкинита, в них содержатся гидроокислы марганца (0—14,03% MnO<sub>2</sub>), циркония (0—6,64% ZrO<sub>2</sub>), кремния (1,83—3,96% SiO<sub>2</sub>), тантала (0—0,50% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), железа (0—4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), алюминия (0,24—0,65% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), кальция (1,37—6,72% CaO), магнезия (0,14—0,30% MgO), щелочей [0—0,55% (Na, K)<sub>2</sub>O]. Хорошая индивидуализированность белянкинита и чистота его отборки перед анализами не позволяют рассматривать эти второстепенные компоненты белянкинита в качестве механической примеси. Возможно лишь, что наличием примеси объясняется отчасти содержание в белянкините кремния алюминия и щелочей. Вполне понятны изоморфные соотношения в белянкините титана, циркония, ниобия и тантала. Что же касается роли других элементов (марганца, железа, кальция, магнезия) в структуре белянкинита, то она менее ясна. Вхождение их в той же координации, что и титан, в слоистую решетку белянкинита, возможно, объясняется наличием в ней вакантных мест. Вероятно также, что эти элементы стабилизируют неустойчивую решетку гидроокиси титана и ниобия, которая без этого быстро бы распалась (как это и происходит при экспериментах с чистыми солями титана и ниобия). Гидроокислы Ca, Mg, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> встречаются в природе в виде самостоятельных минералов слоистой структуры: порландита, брусита, феррибрусита, пирохроита. Содержание в белянкините циркония, гафния, четырехвалентного марганца и трехвалентного железа указывает на возможность существования фаз Zr(OH)<sub>4</sub>, Hf(OH)<sub>4</sub>, Mn(OH)<sub>4</sub> и Fe(OH)<sub>3</sub>, имеющих подобно белянкиниту, слоистую структуру.

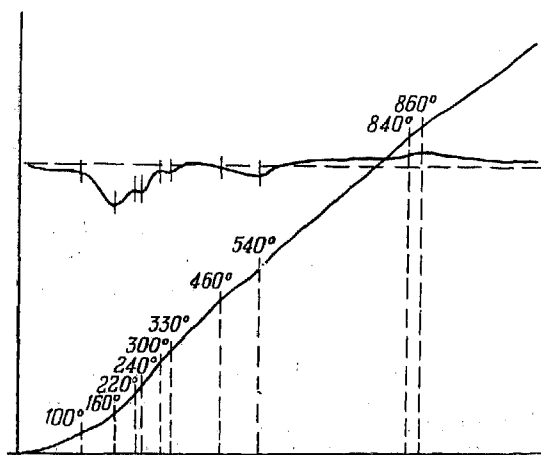
Подобно тому как белянкинит образуется при гидротермальном изменении ломоносавита и мурманита, Nb-белянкинит образуется при изменении Nb-ломоносавита и Nb-мурманита (эпистолита), а Мп-белянкинит — при изменении Мп-ломоносавита и Мп-мурманита. В Мп-белянкините содержатся и значительные количества ниобия. Все это показывает, что после окончательного установления ниобиевых, марганцевых, железистых

и других разновидностей ломоносовита, мурманита и белянкинита следует заняться вопросом систематики этих групп минералов и, может быть, дать некоторым членам новые названия.

## II. СКРЫТОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РАЗНОСТИ $TiO_2$ И $Ti(OH)_4$

В породах и пегматитах Ловозерского массива гораздо более широким распространением, чем крупнокристаллические разновидности окислов и гидроксидов титана, пользуется лейкоксен — охристый, скрытокристаллический агрегат анатаза и других минералов — окислов и гидроксидов  $Ti$ ,  $Nb$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ , образующий в гипергенных и эпитермальных условиях псевдоморфозы по первичным титановым минералам (ильмениту, сфену, лампрофиллиту и др.). Наиболее широко, почти повсеместно, проявлен в Ловозерском массиве процесс лейкоксенизации лампрофиллита и мурманита. Интенсивный процесс лейкоксенизации этих минералов мы отмечаем в пегматитах гор Непха, Куйвчорр, Сенгисчорр, Киткньюн, Страшемпахк, Кедыкверпахк, в породах (эвдиалитовых луавритах, фойяитах) гор Маннепахк, Непха, Флора и др. В соседнем Хибинском массиве лейкоксенизация лампрофиллита и мурманита наблюдается в пегматитах гор Юмьечорр, Маннепахк, Путеличорр.

Образование лейкоксена отмечалось нами также по нарсарсукиту  $Na_2(Ti-Fe)Si_4O_{10}(OH,F)$ , юкспориту  $(KNa_2Ca_2TiSi_4O_{13}F$ , рамзаиту  $Na_2Ti_2Si_2O_9$ , лопариту  $(Ce, Na, Ca)(Ti, Nb)O_3$ , астрофиллиту  $K_2(Fe, Mn)_4 \cdot Ti(Si_2O_7)_2F_2$ , лабунцовиту  $(Ba, K)(Ti, Nb)[SiO_2O_7] \cdot H_2O$ . Возможно, что лейкоксеном является и образующийся при изменении лопарита металопарит. До сих пор процессы лейкоксенизации этих специфических титановых минералов щелочных массивов известны не были. Лампрофиллит и мурманит лейкоксенизируются легко, рамзаит — очень трудно (только в тонкоагрегатных формах).



Фиг. 9. Кривая нагрева анатазового лейкоксена, образующегося по лампрофиллиту

Для установления природы лейкоксенов наибольшую ценность представляют данные рентгенометрического исследования. Оказалось, что из 12 исследованных рентгенометрически лейкоксенов все они, за исключением одного, содержат в качестве главной составной части анатаз (см. табл. 2). Анатазовый лейкоксен образуется по мурманиту (пять образцов), лампрофиллиту (четыре образца), лабунцовиту (один образец).

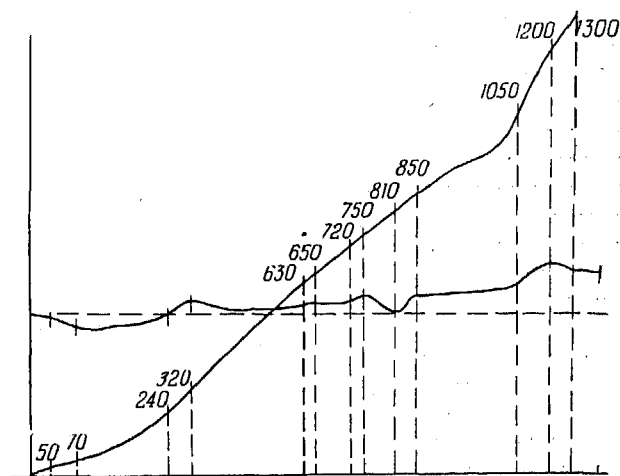
Наиболее широко распространенный анатазовый лейкоксен, образующийся при изменении лампрофиллита, представляет собой порошокватую или мягкую ячеистую массу желтовато-бурого или серого цвета. Удельный вес этого лейкоксена из пегматита горы Непха около 3. При микроскопическом исследовании в проходящем свете лейкоксен обычно оказывается непрозрачным (фиг. 7) или полупрозрачным с  $N \approx 1,8$ . Иногда в нем отмечаются участки с очень высокими показателями преломления ( $> 2$ ) и двупреломлением. В отраженном свете лейкоксен буровато-серый, агрегатный. Под электронным микроскопом (фиг. 8) частицы этого

Таблица 7

## Химический состав анатазовых лейкоксенов, вес. %

Окислы	По мурманиту			По лампрофиллиту
	гора Куфтньюн	гора Кукис-вумчорр	гора Нинчурт	гора Непха
TiO <sub>2</sub> . . .	55,89	58,24	50,17	63,03
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	3,04	2,34	3,06	—
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	0,41	0,42	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	—	—	2,26	9,66
SiO <sub>2</sub> . . .	16,59	—	17,55	—
H <sub>2</sub> O . . .	6,16	—	3,26	12,20
Аналитик	Т. А. Бурова		В. Г. Старостина	П. Н. Ниссенбаум

лейкоксена имеют неправильную форму, но иногда обнаруживают следы кристаллографической огранки. На кривой нагревания описываемого лейкоксена по лампрофиллиту отмечаются эндотермические остановки в интервалах 100—160, 220—240, 300—330, 460—540° и экзотермический эффект при 840° (фиг. 9).



Фиг. 10. Кривая нагревания анатазового лейкоксена, образующегося по мурманиту

Дополнительно к неполному химическому анализу лейкоксена (табл. 7) произведен спектральный анализ, который показал также присутствие Si, Mn, Ca (средние линии), Nb, Sr, Al (слабые линии). Более половины всей воды удаляется из лейкоксена при температурах выше 100°.

На горе Куфтньюн в альбитовом пегматите встречаются выделения белого плотного анатазового лейкоксена, образующего псевдоморфозы по пластинчатым кристаллам мурманита, размером до 10×4×1 см. Удельный вес лейкоксена 3,2.

На кривой нагревания этого лейкоксена (фиг. 10) отмечаются эндотермические остановки в интервале 50—70 и 750—810° и экзотермические эффекты при 240, 630, 720 и 1050°.

Результаты химического анализа этого лейкоксона, а также других лейкоксонов, образующихся при изменении мурманита, приведены в табл. 7. Эти анализы показывают, что лейкоксоны состоят в основном из двуокиси титана и воды. Единственный доказанный рентгенометрически рутиловый лейкоксен (см. табл. 1) наблюдался нами в виде псевдоморфоз по Мп-ильмениту в пегматите горы Куйвчорр. Таким образом, характерной особенностью процессов изменения титановых минералов щелочных массивов является резкое преобладание анатазовых лейкоксонов над рутиловыми и отсутствие брукитовых лейкоксонов. Вероятно, и другие лейкоксоны щелочных массивов (по юкспориту и др.), не подвергавшиеся еще исследованию, также в большинстве случаев окажутся анатазовыми. Из минералогических справочников (Дэна и др., 1951) известно, что в настоящее время рентгенометрически доказано образование рутилового лейкоксона — по ильмениту, сфену, перовскиту, чевкиниту, а анатазового — по сфену, дизаналиту, ильмениту, аризониту, браннериту и эвксениту. Существуют также указания (Frederickson, 1948, Корнетова, 1954) на образование по сфену и ильмениту брукитовых лейкоксонов. Содержание титана в осадочных породах обычно связано с присутствием в них скрытокристаллического (Laughlin, 1954; Žemlička, 1954; Ренгартен, 1955) или крупнокристаллического (Nagelschmidt, 1949) анатаза. Если учитывать наши данные о преимущественном развитии анатаза в продуктах изменения титановых минералов щелочных массивов (мурманита лампрофиллита, лабунцовита и др.), то и в общем случае выявляется резкое преобладание анатазовых лейкоксонов. Анатаз, по-видимому, представляет собой наиболее устойчивую в низкотемпературных условиях модификацию  $TiO_2$ . Брукит, поле устойчивости которого весьма невелико, в лейкоксонах почти не встречается. Для низкотемпературных процессов можно установить следующий порядок распространенности и устойчивости минералов группы двуокиси титана: анатаз > рутил > брукит.

Для гидротермальных процессов в изученных массивах нефелиновых сиенитов (образование крупнокристаллических разностей двуокиси титана) этот порядок уже иной: брукит и анатаз по распространенности примерно одинаковы, но преобладают над рутилом. Основываясь на пока еще весьма небольшом количестве данных, можно считать, что для щелочных массивов характерно значительное распространение анатаза и брукита (арканзита) и малая распространенность рутила. Это показывает, что порядок распространенности минералов группы двуокиси титана может быть, в зависимости от условий их образования весьма разнообразным. Но в общем случае можно согласиться с Н. В. Беловым (1955), что анатаз по распространенности должен быть поставлен на второе место (после рутила), но никак не на третье.

Обращает на себя внимание тот факт, что по ильмениту обычно образуется рутиловый лейкоксен. В то же время по лампрофиллиту и мурманиту во всех изученных случаях наблюдается образование не рутилового, а анатазового лейкоксона. Это, видимо, свидетельствует о том, что по тому или иному титановому минералу обычно образуется совершенно определенный тип лейкоксона (анатазовый или рутиловый). Возможно, что подобная определенность типа лейкоксона связана с некоторым сходством (и унаследованностью) структур первичных титановых минералов и одного из вторичных минералов группы двуокиси титана. Так, характерно, что и ильменит, и образовавшийся по нему рутил имеют гексагональную плотнейшую упаковку ионов. В то же время, анатаз характеризуется кубической плотнейшей упаковкой. Вероятно, что минералы (лампрофиллит, мурманит и др.) при изменении которых образуется анатаз, также имеют кубическую упаковку. В то же время известно, что анатаз устойчив лишь при относительно низких температурах и при на-

гревании до  $915^{\circ}$  переходит в рутил. (По-видимому, этим переходом и обусловлен на кривых нагревания анатазового лейкоксена экзотермический эффект при температуре около  $900^{\circ}$ .) Поэтому возможно, что появление того или иного типа лейкоксена иногда связано с температурой процесса лейкоксенизации: в гипергенных и эпиптермальных условиях образуется анатазовый лейкоксен, в более высокотемпературных гидротермальных — рутиловый. Действительно, рутиловый лейкоксен, наблюдавшийся нами в виде псевдоморфоз по ильмениту, образовался, вероятно, при сравнительно высокотемпературном гидротермальном изменении ильменита. Об этом может свидетельствовать тот факт, что процессом лейкоксенизации затронут лишь ильменит, находящийся в центральной гидротермальной зоне пегматита. В то же время образование анатазового лейкоксена по лампрофиллиту и мурманиту происходит обычно в гипергенных условиях. В самом деле этот процесс лейкоксенизации имеет повсеместное распространение и им часто затронуты лишь приповерхностные части выделений лампрофиллита и мурманита. Однако в пегматите аоры Неиха происходила, по-видимому, и эпиптермальная лейкоксенизация лампрофиллита. В этом пегматите интенсивность лейкоксенизации лампрофиллита существенно увеличивается по направлению к центральной гидротермальной зоне пегматита, где лейкоксенированы не наружные части кристаллов лампрофиллита, как в краевой зоне пегматита, а целиком все кристаллы.

Эпиптермальный анатазовый лейкоксен, образующийся при изменении мурманита, обычно отличается от порошкового гипергенного лейкоксена тем, что образует плотные (с большой твердостью и большим удельным весом) пластинчатые выделения размером до  $10 \times 5 \times 1$  см (пегматит горы Куфтньон). Характерно, что двуокись титана в лейкоксенах представлена какой-либо одной модификацией: анатазом или рутилом. Смешанные анатаз-рутиловые лейкоксены неизвестны.

Типичные студневидные гели окислов и гидроокислов титана и ниобия до сих пор не встречены, что связано с неустойчивостью этих гелей в поверхностных условиях. Однако коллоидные формы этих минералов в лейкоксенах все же проявлены часто.

Рентгеноаморфность установлена лишь для лейкоксена горы Пункаруайв, образующего псевдоморфозы по неизвестному сферолитовому титановому минералу. Во всех остальных случаях рентгенометрическое исследование обнаруживает присутствие в лейкоксенах кристаллической фазы анатаза или рутила. Однако наряду с четкими дебаеграммами лейкоксенов с интенсивными линиями анатаза имеются дебаеграммы, на которых отмечается лишь небольшое количество очень слабых, расплывчатых линий этого минерала. Четкие дебаеграммы обычно дают плотные лейкоксены эпиптермального происхождения (см. табл. 2, лейкоксен горы Куфтньон), а нечеткие — охристые гипергенные лейкоксены (горы Киткньон).

Как известно, диффузность линий на дебаеграмме и малое их количество являются характерными признаками коллоидного состояния. Другой такой признак — переход двуокиси титана в растворимую форму. Так, из анатазового лейкоксена, образующегося по лампрофиллиту в пегматите горы Непха (см. табл. 7), при обработке серной кислотой в раствор перешло значительное количество титана (89,5%). Обычный крупнокристаллический анатаз, как известно, в кислотах не разлагается. Слабо переходит в кислотные вытяжки и титан из плотных эпиптермальных лейкоксенов.

Высокое содержание воды в лейкоксенах, их низкий удельный вес и малые показатели преломления также свидетельствуют о содержании в лейкоксенах геля двуокиси титана.

Коллоидная гидроокись титана была названа Лакруа дельтеритом. Вряд ли целесообразно употребление этого названия, поскольку кристаллохимическая фаза в дельтерите может быть представлена совершенно



разными веществами: рутилом, анатазом и др. Лучше давать рациональные названия и говорить о гелерутиле, гелеранатазе и др.

Содержание в лейкоксенах двуокиси титана, не переходящей в кислотные вытяжки, свидетельствует о том, что наряду с гелеранатазом, в лейкоксенах иногда находится и крупнокристаллический анатаз.

В лейкоксенах, титансодержащих бокситах и других образованиях часть двуокиси титана, растворимая в кислотах, вероятно, может быть связана не только с гелеранатазом и с гелерутилом, но и с белянкинитом, однако непрозрачность лейкоксенов для оптического исследования и рентгеноаморфность белянкинита препятствуют выяснению содержания в лейкоксенах белянкинита или его коллоидных аналогов.

Кроме белянкинита и гелеранатаза, в Ловозерском массиве встречаются и другие минералы, способные легко растворяться в кислотах. Таков, например, чинглусуит — сложный гидрогель двуокисей титана, марганца и кремния. Существование этого минерала также указывает на возможность фиксации, а может быть, и переноса титана в коллоидной форме.

Экзотермические эффекты при 240 и 630° на кривой нагревания лейкоксена, содержащего гелеранатаз, по-видимому, связаны с обезвоживанием и раскристаллизацией гелеранатаза (гель  $TiO_2$  самораскаляется при 670°).

Лейкоксен обычно представляет собой тонкозернистый агрегат минералов, среди которых находятся не только окислы и гидроокислы титана, но и другие минералы. Так, на дебаеграмме лейкоксена, образующегося в пегматите горы Непха при изменении лампрофиллита, кроме линий, принадлежащих анатазу, отмечаются линии 3,08; 2,87; 2,13 Å, принадлежащие реликтовому минералу — лампрофиллиту. Содержание и состав других минералов, являющихся в лейкоксене такими же новообразованиями, как и окислы титана, определяется составом первичных титановых минералов. Так, при лейкоксенизации лампрофиллита  $Na_2SrFe \cdot Ti_2(SiO_4)_3O$  после выщелачивания Na, Sr и Si в лейкоксене вместе с титаном (анатаз) накапливается и железо (лимонит). Примесью лимонита обусловлена и желто-бурая окраска этого лейкоксена. Присутствие лимонита в лейкоксене устанавливается при пересчете результатов химического анализа, показывающего, что лейкоксен состоит примерно из 90% гелеранатаза и 10% лимонита. Остановки при 160 и 330° на кривой нагревания лейкоксена также, по-видимому, связаны с наличием примеси лимонита.

При изменении Mn-ильменита в рутиловый лейкоксен вместе с титаном в этом лейкоксене накапливаются и значительные количества марганца:  $MnTiO_3 + O \rightarrow TiO_2 + MnO_2$ . Характерно, однако, что на дебаеграммах лейкоксенов не отмечается линий пиролюзита, лимонита и других примесей к двуокиси титана. По-видимому, это связано с большей кристаллизационной способностью анатаза или рутила, находящихся к тому же в преобладающем количестве. В лейкоксенах, образующихся при изменении ильменита, лампрофиллита и др., соотношения Fe и Ti (Mn и Ti), существовавшие в первичных минералах, обычно не сохраняются, причем процесс идет в сторону накопления титана и выноса железа. Так, вместо  $Fe : Ti = 1 : 2$  в лампрофиллите это отношение в образующемся при его изменении лейкоксене равно 1 : 6. Рутиловый лейкоксен, образующийся при изменении украинского ильменита, имеет состав от  $5TiO_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot 0,8H_2O$  до  $7,9TiO_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$  (Дядченко и Хатунцева, 1954).

Наиболее однороден лейкоксен, образующийся при изменении мурманита. Этот лейкоксен, имеющий белую окраску, в некоторых случаях почти целиком состоит из  $TiO_2$  (анатаза), ибо при изменении мурманита  $Na_2MnTi_3[Si_4O_8(OH)_{18}]$  выносятся все компоненты (Na, Si), кроме титана. Имеющийся анализ анатазового лейкоксена, образующегося по мурманиту, показывает, что процесс выноса  $SiO_2$  еще не закончился (осталось около

четверти кремнезема). Накапливание титана в лейкоксенах, образующихся при изменении титановых минералов (ильменита и др.), может иметь важное практическое значение.

Приведенные данные показывают, что лейкоксен является агрегатом, смесью известных минералов (анатаза, лимонита, опала и др.). Поэтому нельзя ставить лейкоксен в один ряд с анатазом, рутилом, сфеном и др. и считать его самостоятельным минералом (состава  $TiO_2 \cdot SiO_2 \cdot n H_2O$  и др.), как это еще часто делается в геологической литературе, особенно в работах по осадочной петрографии (Бенеславский, 1953, Дядченко и Хатунцева, 1954, Сердюченко, 1956). При описании лейкоксена очень важно указывать, чем представлена его главная составная часть — двуокись титана: анатазом, рутилом, гельанатазом и др. Следовало бы, наконец, договориться относительно объема термина «лейкоксен». В ряде работ (Карпинский, 1884) под лейкоксеном понимается любой минерал или агрегат, образующийся при изменении ильменита. Так, говорят о сфеновом, перовскитовом, рутиловом лейкоксене. В щелочных массивах ильменит также часто замещается астрофиллитом. Обычно же (особенно среди петрографов) говорят просто о лейкоксене, не имея возможности разобраться в минералогическом составе скрытокристаллического, часто непрозрачного агрегата, замещающего ильменит. Вряд ли имеет смысл под лейкоксенизацией понимать лишь процессы изменения ильменита. В некоторых щелочных массивах (особенно в Ловозерском массиве) ильменит не является главным и единственным титановым минералом. Здесь широко распространены лампрофиллит, астрофиллит, сфен и т. д. Эти минералы также часто подвергаются весьма сложным замещениям. Так, по лампрофиллиту образуются рамзаит, сфен, анатаз. Среди процессов изменения ильменита и других титановых минералов можно выделять два типа: 1) высокотемпературные метасоматические процессы, идущие с привнесением Ca, Na, Si (сфенизация, перовскитизация и т. д.); 2) низкотемпературные эпитермальные или гипергенные процессы, сопровождающиеся привнесением воды и кислорода и приводящие к выщелачиванию из первичных титановых минералов Na, Ca, Sr, Si. Процессы эти совершенно различны и приводят к противоположным результатам. Сфен и перовскит, заместившие ильменит, сами впоследствии изменяются в анатаз. Не имеет смысла объединять оба эти процесса в рамках одного понятия «лейкоксен».

Сфен, перовскит, астрофиллит, замещающие ильменит, распознаются под микроскопом гораздо легче, чем рутил, анатаз, брукит, для диагностики которых требуются главным образом рентгенометрические исследования.

По всем указанным выше причинам следовало бы, по нашему мнению, из многочисленных продуктов изменения первичных титановых минералов относить к лейкоксену лишь агрегаты, состоящие в основном из минералов группы окислов и гидроокислов Ti (анатаз, рутил, брукит, белянкинит и их коллоидные аналоги, а все остальные продукты изменения титановых минералов (сфен, перовскит, астрофиллит, рамзаит и др.) рассматривать отдельно, вне рамок лейкоксена.

В щелочных массивах с титаном геохимически тесно связаны ниобий и тантал. Процессы изменения первичных титановых минералов приводят к образованию окислов и гидроокислов титана. В первичных минералах титан широко, иногда почти целиком, изоморфно замещается ниобием и танталом. Поэтому можно ожидать в продуктах изменения этих минералов также нахождение окислов и гидроокислов ниобия и тантала.

Известно, что в щелочной среде ниобий, в отличие от титана, способен переходить в раствор (кислотные свойства выражены у ниобия сильнее, чем у титана). Можно было бы ожидать в продуктах изменения титановых минералов уменьшения содержания ниобия. Однако в изученных минера-

лах подобное выщелачивание ниобия не наблюдается. Ниобий накапливается в продуктах изменения титановых минералов в той же степени, что и титан. Соотношение титана и ниобия (а также тантала, марганца, железа) в мурманите, белянкините и лейкоксене определяется, по-видимому, тем соотношением, которое существует в первичном минерале группы ломоносита. Так, по Nb-ломоноситу образуются эпистолит, герасимовскит и, вероятно, Nb-анатаз и ниобиевый лейкоксен вплоть до  $Nb_2O_5$ , а по чисто титановому ломоноситу — чисто титановые мурманит, белянкинит и анатаз. Белянкинит и ломоносвит, результаты анализов которых опубликованы в печати, по соотношению Ti и Nb, равному 11 : 1, близки между собой, но существенно отличаются от мурманита, который значительно богаче ниобием ( $Ti : Nb = 6 : 1$ ). В то же время существуют белянкинит и ломоносвит именно с таким соотношением Ti и Nb. Соотношениями Ti, Nb, Ta, Mn, по-видимому, можно пользоваться для установления генетических связей между минералами групп ломоносита, мурманита и белянкинита, а также между породами и пегматитами, содержащими эти минералы.

Минерал, близкий по составу к гидроокиси ниобия, — герасимовскит встречен в пегматитах Ловозерского массива в качестве продукта изменения Nb-мурманита (эпистолита). В этом же массиве встречен анатаз, резко обогащенный ниобием. Вероятно и нахождение минералов, представляющих собой почти чистую пятиокись ниобия. Низкотемпературные модификации  $Nb_2O_5$  (например, T-модификация, по Брауэру) могут образовываться при дегидратации герасимовскита  $Nb(OH)_5$  и при лейкоксенизации чисто ниобиевых разностей эпистолита и ненадквечита.

Рамдор (Ramdohr, 1954) указывает, что в гранитных пегматитах Пенникойи (Финляндия) по танталиту образуется танталовая охра  $Ta_2O_5$ , а при выветривании колумбита в Ла Верде (Боливия) — ниобоксид  $Nb_2O_5$ , однако минералы эти не изучены.

В щелочных массивах вряд ли можно ожидать образования самостоятельных окислов и гидроокислов тантала, поскольку в этих массивах титан и ниобий резко преобладают над танталом ( $Nb : Ta$  от 150 : 1 до 7 : 1).

Для выяснения условий существования фаз  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Ti(OH)_4$ ,  $Nb(OH)_5$ ,  $Ta(OH)_5$  и пределов смесимости в изоморфных титано-ниобо-танталовых рядах весьма ценные данные могут быть получены при экспериментальном изучении соответствующих систем.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Минералы группы двуокиси титана являются характерными минералами щелочных пегматитов.
2. Для щелочных пегматитов характерна особая модификация брукита — арканзит.
3. Анатаз и брукит щелочных пегматитов значительно обогащены ниобием. Существует особая ниобиевая разность анатаза.
4. Белянкинит имеет состав  $CaTi_7O_{15} \cdot 15H_2O$  и представляет собой, вероятно, кристаллический гидрат окиси титана  $Ti(OH)_4$ .
5. В щелочных пегматитах встречаются ниобиевые (герасимовскит) и марганцевые разности белянкинита.
6. По мурманиту, лампрофиллиту, лабунцовиту, нарсарсукиту, юкспориту, рамзаниту и лопариту установлено образование лейкоксена. Среди лейкоксенов резко преобладают анатазовые разности. Анатаз в них часто находится в коллоидной форме.

## ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии.—Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1955, № 8.
- Бенеславский С. И. Титановые минералы в бокситах.—Изв. Акад. наук СССР, серия геол., 1953, № 2.
- Берестнева З. Я., Корецкая Т. А. и Каргин В. А. Электронно-микроскопическое исследование  $TiO_2$ -золей и механизм образования коллоидных частиц.—Коллоидный журнал, 1950, № 5.
- Герасимовский В. И. Минералогия Ловозерского массива. Диссерт. Фонды Всес. библиотеки имени В. И. Ленина, 1945.
- Герасимовский В. И. и Казакова М. Е. Беляжкит — новый минерал.—Докл. Акад. наук СССР, 1950, 71, № 5.
- Дэна Дж. Д. и др. Система минералогии, т. 1, полутом 2. Изд. иностр. лит., 1951.
- Дядченко М. Г. и Хатунцева А. Я. Нові дані про лейкоксен.—Геол. журнал Акад. наук УССР, 1954, 14, вып. 4.
- Карпинский А. П. Петрографические заметки. Собр. соч., т. III, 1884.
- Корнетова В. А. Брукит и анатаз в пегматитах Восточного Забайкалья.—Труды Мин. музея Акад. наук, 1954, вып. 6.
- Лабунцов А. Н. Анатаз с натролитом.—Труды Мин. музея Акад. наук, 1949, вып. 1.
- Некрасов Б. В. Курс общей химии. М., Госхимиздат, 1955.
- Ренгартен Н. В. Новообразования минералов титана в песчаных породах угленосных свит.—Докл. Акад. наук СССР, 1955, 102, № 1.
- Böggild O. B. The mineralogy of Greenland. 1953.
- Frederickson A. F. Mode of occurrence of titanium and zirconium in laterites.—Am. Min., 1948, 3, No 5—6.
- McLaughlin R. J. W. Iron and titanium oxides in soil clays and silts.—Geochim. et Cosmochim. Acta, 1954, 5, A 2.
- Nagelschmidt G. On the occurrence of anatase in sedimentary kaolin.—Geol. Mag., 1949, 28, No 204.
- Ramdohr P. Clockman's Lehrbuch der Mineralogie. Stuttgart, 1954.
- Schlossberger F. Über die Umwandlung des Titanoxydes.—Zschr. Krist., 1942, 104, H. 4/5.
- Thenci N. Transformation de l'anatase en rutile.—C. R. Acad. Sci., Paris 1946, 222, No 20.
- Zemlička J. Příspěvek k poznání geochemie titanu v jílových horninách.—Věstn. Ustřed. ust. geol., 1954, 29, No 5.