

Д. П. СЕРДЮЧЕНКО

О КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ РОЛИ ТИТАНА В СЛЮДАХ

(Представлено академиком Д. С. Беллинкиным 9 XII 1947)

1. Кристаллохимическая роль титана в железо-магнезиальных и других слюдах рассматривалась и рассматривается учеными различно. Ряд авторов (^{3,21,26,29}) на основе рентгеновских и кристаллохимических данных относят Ti биотитов в группу Mg, что соответствует положению титана в октаэдрических слоях пространственной решетки при 6-координации. В согласии с рентгеноструктурной формулой, Ti в группу Mg относят теперь обычно все исследователи слюд (^{4,18,20} и др.).

В. И. Вернадский, П. Н. Чирвинский (¹⁴) и др. (^{22,25,19,30,7*,22}) рассматривали Ti в слюдах как заместитель кремния, что соответствовало бы положению титана в тетраэдрических слоях решетки слюд, при 4-координации.

Махачки (²⁶), учитывая разницу в ионных радиусах Ti и Si (0,64 и 0,39 Å) и иные координационные числа (6 у титана и 4 у кремния), пришел к выводу, что замещение Ti и Si, во всяком случае при низких температурах, не может происходить, но Ti может замещать Mg (0,78 Å). При высоких температурах Ti может замещать Si, но при охлаждении он стремится войти в решетку ильменита или другого подобного титанового минерала. Иголочки рутила (сагенит) в магнезиально-железистых слюдах показывают (^{14,24,7}) ограниченную замещаемость Si и Ti и уменьшение ее с понижением температуры. Это, повидимому, в основном связано с изменением при охлаждении кристаллохимических констант и валентности титана.

Работами Якоба (²³) установлено, что в многочисленных анализированных им биотитах титан почти всегда четырехвалентен, и только в немногих (трех) случаях в биотитах зафиксировано присутствие, кроме четырехвалентного, также и трехвалентного титана, свойственного обычно более высоким температурам, а именно:

	1	2	3
TiO ₂	0,39	0,51	1,99
Ti ₂ O ₃	0,54	0,29	2,07

Однако образование сагенита в слюдах может происходить, повидимому, не только в результате распада твердого раствора при охлаждении, но и вследствие пневматолитического привноса (^{11,12}) и выветривания (⁶).

* Позже Д. П. Григорьев (⁸), обсуждая петрохимическую роль титана, пришел к выводу, что «в титансодержащих минералах TiO₂ играет роль основания и замещает MgO и его аналогов... В минералах TiO₂ преимущественно (или исключительно) замещает основания, а не SiO₂».

Таблица 1

Магнезиально-железистые слюды из изверженных горных пород

	№№															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	34,37	35,35	38,52	34,05	33,42	36,53	37,93	40,78	35,86	33,67	37,80	37,11	40,32	36,41	36,38	36,88
Al ₂ O ₃	6,84	7,96	10,97	12,93	12,22	8,99	12,36	10,95	10,99	13,00	14,88	15,19	13,37	15,39	16,93	19,72
TiO ₂	4,68	3,70	1,38	1,77	3,14	6,09	11,81	8,97	2,30	3,45	1,56	3,25	1,89	1,19	1,15	2,85
F ₂ O ₃	24,89	9,89	4,97	13,30	9,41	4,41	1,66	2,18	6,10	2,18	6,70	5,32	13,13	10,33	7,58	14,10
FeO	7,47	19,91	12,60	19,69	21,83	19,91	11,12	3,73	22,03	7,68	5,97	13,51	6,87	11,02	14,61	3,96
MnO	2,41	1,11	0,62	1,73	0,72	0,75	0,03	ст.	2,57	—	0,20	0,27	0,06	0,29	0,48	—
MgO	4,05	7,02	17,20	3,41	6,84	9,03	13,86	9,66	6,53	19,37	17,45	10,93	12,25	11,93	9,28	13,98
BaO	—	0,09	—	—	—	0,58	0,51	0,35	—	—	—	0,09	0,04	0,03	—	—
CaO	0,78	—	0,57	0,92	—	—	0,28	0,11	—	0,12	1,28	0,79	1,02	1,89	0,88	0,08
NH ₂ O	2,13	0,50	0,70	1,81	1,02	0,83	1,35	0,11	1,02	0,73	1,03	0,94	1,54	1,00	1,12	1,75
K ₂ O	9,03	9,00	10,12	7,36	7,86	8,98	8,23	10,59	8,56	10,00	8,92	8,61	6,23	6,29	8,15	4,56
H ₂ O	2,27	3,66	0,40	3,18	4,32	2,20	1,21	1,87	2,41	4,28	3,47	3,67	2,48	3,88	3,01	2,47
F	—	0,90	2,34	0,20	—	1,26	0,23	0,66	1,52	—	0,21	0,19	0,50	0,07	—	0,03
4-коор- Дипацц	98,92	99,09	100,39	100,40	100,78	99,56	100,63	99,96	99,89	99,48	99,52	99,87	99,80	99,72	99,57	100,43
Si	2,72	2,86	2,85	2,70	2,65	2,86	2,70	2,99	2,90	2,83	2,75	2,79	2,91	2,75	2,73	2,58
Al	0,64	0,76	0,95	1,21	1,14	0,83	1,03	0,94	1,05	1,11	1,25	1,21	1,09	1,25	1,27	1,42
Ti	0,28	0,22	0,08	0,10	0,19	0,31	0,27	0,07	0,05	0,06	—	—	—	—	—	—
Fe	0,56	0,16	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	0,13	0,04	0,12	0,23	0,20
Ti	—	—	—	—	—	0,05	0,36	0,42	0,08	0,13	0,09	0,19	0,10	0,07	0,07	0,15
Fe	1,14	0,44	0,16	0,80	0,56	0,26	0,09	0,12	0,37	0,12	0,37	0,30	0,71	0,58	0,42	0,74
Fe	0,50	1,35	0,78	1,50	1,44	1,31	0,66	0,22	1,48	0,47	0,36	0,85	0,41	0,69	0,91	0,23
Mn	0,16	0,08	0,04	0,11	0,05	0,05	—	—	0,18	—	0,01	0,02	—	0,02	0,03	—
Mg	0,48	0,85	1,81	0,40	0,81	1,06	1,47	2,16	0,79	2,11	1,89	1,22	1,32	1,22	1,04	1,45

1. Лепидомелан из нефелино-сиенитового пегматита. Лангезундфиорд, Норвегия (46).
2. Лепидомелан из нефелиновых сиенитов, долина Рисска, Хибины (10).
3. Лепидомелан из гранитных пегматитов в зоне развития миаскита, Ильменские горы Урал (1).
4. Биотит из нефелиновых сиенитов и нефелиносодержащих пегматитов; средний из 18 анализов (15).
5. Биотит из нефелино-сиенитового пегматита. Brevik, Норвегия (25).
6. Лепидомелан из слюдяных нефелиновых сиенитов, Кукиясвумчэрр, Хибины (9).
7. „Воданит“ из шонкинта (биотито-нефелинового порфира), Катценбуккель, Оденвальд; средний из 3 анализов (15).
8. Титанистый флогопит из флогопито-лейцитового лампроита в Зап. Австралии (27).
9. Биотит из мариуполита, Украина (17).
10. Биотит из минетты, Weinheim, Оденвальд (5).
11. Биотит из лампрофиров; средний из 13 анализов (15).
12. Биотит из сиенитов; средний из 6 анализов (15).
13. Биотит из трахитов и андезитов; средний из 6 анализов (15).
14. Биотит из диоритов; средний из 9 анализов (15).
15. Биотит из гранитов и гранитных пегматитов; средний из 34 анализов (15).
16. Биотит из базальтов; средний из 5 анализов (15).

2. Общая геохимическая характеристика титана дана у А. Е. Ферсмана (12): „... Титан в геохимии дает часто ионы Ti^{3+} , весьма сходные с ионами Al^{3+} , т. е. амфионами, легко превращающимися в $(TiO_4)^{-5}$, аналогично алюминию... Таким образом, в геохимии, в зависимости от кислородного потенциала и pH, мы имеем ионы: Ti^{4+} , $(TiO_4)^{-4}$, Ti^{3+} , $(TiO_4)^{-5}$... Для $(TiO_4)^{-5}$ мы должны предположить способность замещать тетраэдры $(AlO_4)^{-5}$ и, следовательно, частично и $(SiO_4)^{-4}$. Комплексные ионы $m[TiO_4]^{-4} \cdot n[SiO_4]^{-4}$ особенно устойчивы при высоких температурах; к их образованию ведет также обилие щелочей, т. е. повышение pH.

В амфотерности титана кроется, в частности, одна из причин разногласий ученых в оценке его кристаллохимической роли в слюдах.

Для уточнения этого вопроса мной были произведены многочисленные расчеты (по методу Паулинга, Махачки, Болдырева) структурных формул титанистых железо-магнезиальных слюд из различных изверженных горных пород.

Из приведенной нами табл. 1 химического состава слюд и их структурных формул (одинаковых для всех установленных Хендриком в 1939 г. полиморфных модификаций слюд) следует, что:

а) в щелочных изверженных породах (главным образом лейцитовых и нефелиновых) титан в слюдах (анализы 1—9) кристаллохимически связан или только с Si в тетраэдрических слоях, или входит одновременно и в тетраэдрические слои (4-координация) и в октаэдрические слои (6-координация); в некоторых случаях, при дефиците Si, в построение тетраэдрических слоев вовлекается не только весь Al и Ti, но частично и Fe⁺⁺⁺;

б) в нещелочных изверженных породах — основных, средних и кислых — титан кристаллохимически связан только с Mg в октаэдрических слоях слюдяных решеток (анализы 12—16);

в) биотиты полевошпатовых бескварцевых пород (анализы 10, 11 — главным образом лампрофиров) по роли Ti в их решетках занимают промежуточное положение между выделенными двумя группами, но ближе к первой.

Таким образом, вопрос о роли титана в слюдах и об его изоморфных отношениях не может решаться однозначно для всех случаев и условий минералообразования.

Амфотерная связь Ti с Mg и Si в щелочных породах наблюдается не только у слюд, но имеет место в группах амфиболов, пироксенов и др. соответственно особым условиям аптаитовой кристаллизации.

Как отмечает А. Е. Ферсман, Ti замещает Si в тетраэдрах пироксенов, амфиболов (цепочки, ленты) и слюд (листы), но не полевых шпатов или цеолитов (вязи). Однако кристаллохимическая роль титана в решетках минералов не определяется только типом структуры, а для одних и тех же минералов (например слюд, амфиболов и др.) эта роль меняется в зависимости от термодинамических и геохимических условий генезиса (температура, давление, кислородный потенциал, рН).

При низких температурах в кислой среде титан в слюдах стоит гораздо ближе к магнию и алюминию, чем к кремнию; изоморфная замещаемость кремния титаном увеличивается с повышением температуры, а также с увеличением щелочности среды.

Поступило
9 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Белянкин, Изв. Петерб. полит. ин-та, **12**, 144 (1909). ² А. К. Болдырев, Сборн. Слюды СССР, 1937, стр. 33—92. ³ А. К. Болдырев, Матер. ЦНИГРИ, **3**, 1 (1933). ⁴ Е. З. Бурьянова, Зап. Мин. об-ва, в. 4 (1940). ⁵ С. Вейберг, Тр. Варшав. ун-та, в. 4—5 (1909). ⁶ К. Д. Глинка, Тр. СПб. об-ва ест., **34**, в. 5, 82 (1906). ⁷ Д. П. Григорьев, Зап. Мин. об-ва, в. 1, 21 (1935). ⁸ Д. П. Григорьев, Пробл. сов. геол., в. 12, 1093 (1936). ⁹ Б. В. Иванов, Тр. Ломоносов. ин-та, **10**, 37 (1937). ¹⁰ Е. Е. Костылева, Сборн. Минер. Хибин. и Ловозер. тундр, 1937, стр. 22—284. ¹¹ К. Л. Лященко, Зап. Мин. об-ва, в. 4, 477 (1940). ¹² А. Е. Ферсман, Геохимия, **4**, 1939, стр. 111. ¹³ Г. Хевеши, Сборн. Основные идеи геохимии, **2**, 1935, стр. 110—123. ¹⁴ П. Н. Чирвинский, Количественный минералогический и химический состав гранитов и грейзенов, 1911, стр. 1—673. ¹⁵ П. Н. Чирвинский, Изв. Дон. полит. ин-та, **11**, 1 (1928). ¹⁶ W. G. Brögger, Z. f. Krist., **16**, 191 (1890). ¹⁷ J. Mogożewicz, Min. Petrogr. Mitt., **40**, 374 (1930). ¹⁸ W. A. Deer, Min. Mag., 495 (1937). ¹⁹ A. F. Hallimond, *ibid.*, **21**, 25 (1926). ²⁰ E. W. Heinrich, Amer. Journ. Sci., **12**, 836 (1946). ²¹ St. V. Hendricks, Amer. Miner., **24**, 729 (1939). ²² J. Holzner, Z. Kristall., **95**, 435 (1936). ²³ J. Jacob, Schweiz. Min. Petr. Mitt., **17**, 149 (1937). ²⁴ W. Kunitz, Neues Jahrb. f. Miner., A, **70**, 385 (1936). ²⁵ W. Kunitz, *ibid.*, A, **50**, 365 (1924). ²⁶ F. Machatschki, Zbl. f. Miner. A, **6**, 255 (1930). ²⁷ R. T. Prider, Miner. Mag., **25**, 373 (1939). ²⁸ H. Rosenbusch, Gesteinslehre, 1910. ²⁹ A. N. Winche II, Amer. Min., **11**, 773 (1935). ³⁰ J. Jacob u. I. Parga-Pondal, Z. Krist., **32**, 271 (1932).