

**О МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ НИОБИЙСОДЕРЖАЩЕГО БРУКИТА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ ПРИМОРЬЯ**

Брукит встречается в природе довольно редко сравнительно с его полиморфными модификациями — рутилом и анатазом, что обусловлено существенным различием структур этих минералов. Известно, что рутил и анатаз имеют высокосимметричные структуры с минимальными различиями длин связей Ti—O (около 0,004 нм), тогда как сингония брукита ромбическая, а различие в длине связи Ti—O составляет 0,187–0,204 нм [1]. В то же время, учитывая совместное нахождение рутила, анатаза и брукита в ряде геологических образований, в частности в жилах альпийского типа, А.А. Годовиков [1] предполагает, что на появление того или иного минерала окиси титана значительное влияние может иметь отклонение исходного состава  $TiO_2$  от стехиометрии, т.е. появление брукита может определяться своеобразными условиями образования. В природе чаще встречаются обогащенные ниобием и танталом разновидности рутила и анатаза — ильменорутил, ниобоанатаз и стрюверит. Брукит с разным содержанием примесей уже исследовался [2,3], однако детального исследования природы примесей с применением современных высоколокальных методов не проводилось. Брукит с повышенным содержанием ниобия обнаружен в редкометальных метасоматитах Приморья.

Приразломные редкометальные метасоматиты Приморья переменного эгирин-альбит-микроклинового состава с незначительным содержанием кварца образованы по интенсивно дробленным сиенитам и залегают среди трахилипаритов. По составу и минерало-геохимическим особенностям они близки к щелочным метасоматитам Вишневогорского комплекса и апоэффузивным метасоматитам Урала, а по специфике редкометальной минерализации являются практически полными аналогами последних. От известных редкометальных метасоматитов субщелочного и щелочного ряда [4] изученные образования отличаются необычайно низким содержанием кремнекислоты (60,8%), повышенными содержаниями титана (1,4%), марганца (0,6%), щелочей (12,5%) при значительном преобладании калия над натрием. Изученные метасоматиты характеризуются необычайно низкими содержаниями фтора (0,02%), а также лития (0,001%), рубидия (0,1–0,02%) и цезия (0,0003%) и соответственно высокими значениями калий-рубидиевого отношения ( $K/Rb = 400–500$ ).

К полезным компонентам редкометальных метасоматитов относятся ниобий, тантал и цирконий. Ниобий значительно преобладает над танталом, при этом вариации отношения ниобия к танталу составляют 8–60.

Минералогия изученных метасоматитов необычайно интересна. Помимо основных минералов-носителей тантала и ниобия — колумбита и бариопирохлора, здесь отмечены редкий минерал баотит [7], а также разнообразные оксиды титана — рутил, брукит, анатаз, ильменит, среди которых ниобийсодержащий брукит — один из ведущих минералов-концентраторов полезного компонента. Здесь же встречен и изучен бариопирохлор [8].

Брукит характерен для микроклин-альбитовых метасоматитов, обогащенных титаном (до 1,8%  $TiO_2$ ). Он ассоциирует с цирконом и образуется на завершающем этапе альбитизации до начала более поздней хлор-углекислой стадии.

Наиболее типичны для брукита кристаллы бипирамидального облика и их сростки, реже встречаются короткопризматические и таблитчатые кристаллы. Размер отдельных кристаллов не превышает 0,2–0,3 мм. Минерал имеет черную окраску, непрозрачен, в тонких сколах просвечивает голубым. Блеск стеклянный. Значения магнитной восприимчивости изученного брукита ( $\chi_{ист} = -0,04 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$ ) заметно отличаются от расчетной величины ( $\chi_{расч} = -0,36 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$ ) и закономерно уменьшаются по

Т а б л и ц а 1

Магнитная восприимчивость брукита\*

Напряженность поля $\chi, H \cdot 10^{-5}$ А/м	Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^{-9}$ м <sup>3</sup> /кг	Напряженность поля $\chi, H \cdot 10^{-5}$ А/м	Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^{-9}$ м <sup>3</sup> /кг
4,38	0,03	10,35	0
7,00	0,01	11,78	-0,01
			Истинная
			-0,04

\* Исследование проведено Н.В. Добровольской в ВИМС:

Т а б л и ц а 2

Спектр отражения титаноколумбита

Длина волн, нм	Отражение, %	Длина волн, нм	Отражение, %	Длина волн, нм	Отражение, %	Длина волн, нм	Отражение, %
420	15,3	500	18,0	580	18,8	660	19,6
440	16,1	520	18,5	600	18,8	680	19,7
460	16,8	540	18,8	620	18,9	700	19,7
480	17,5	560	18,8	640	19,1	700	19,7

Т а б л и ц а 3

Характеристики цвета и цветности титаноколумбита

Характеристика	Источник белого света				Характеристика	Источник белого света			
	А	В	С	Е		А	В	С	Е
$\bar{X}$	20,6093	18,3202	17,9501	18,362	<i>m</i>	45,2736	50,9943	57,0752	53,103
$\bar{Y}$	18,7496	18,6738	18,6363	18,666	<i>x</i>	0,455	0,359	0,314	0,346
$\bar{Z}$	5,9147	14,0002	20,4888	16,102	<i>y</i>	0,414	0,366	0,326	0,351

Т а б л и ц а 4

Состав образцов титаноколумбита (в мас.%)

Оксиды	Исследованный образец*	Титаноколумбит**		Оксиды	Исследованный образец*	Титаноколумбит**	
		Сибирь	Урал			Сибирь	Урал
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	73,1	62,44	59,39	MgO	"	0,48	1,41
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Не обн.	1,70	2,50	CaO	"	Не обн.	1,15
TiO <sub>2</sub>	13,8	10,57	12,82	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	1,89	1,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Не обн.	1,40	0,91	SiO <sub>2</sub>	"	1,10	0,77
FeO <sub>2</sub>	13,7	9,17	17,47	H <sub>2</sub> O	"	0,69	Не обн.
MnO	Не обн.	10,60	2,05	Сумма	100,6	100,4	100,21

\*Микрозондовый анализ.

\*\* Химический анализ.

мере увеличения напряженности магнитного поля (табл. 1), что определяется присутствием включений парамагнитного минерала.

По данным рентгенорадиометрического анализа в бруките содержания Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 7,1–9,6%, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,7–1,1%, отношение Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> колеблется от 6,3 до 13,5.

В отраженном свете изученные выделения ниобийсодержащего брукита изотропны, светло-серого цвета, содержат небольшого размера изотропные разнообразной формы включения минерала, близкого к нему по интенсивности отражения (20–30 мкм).

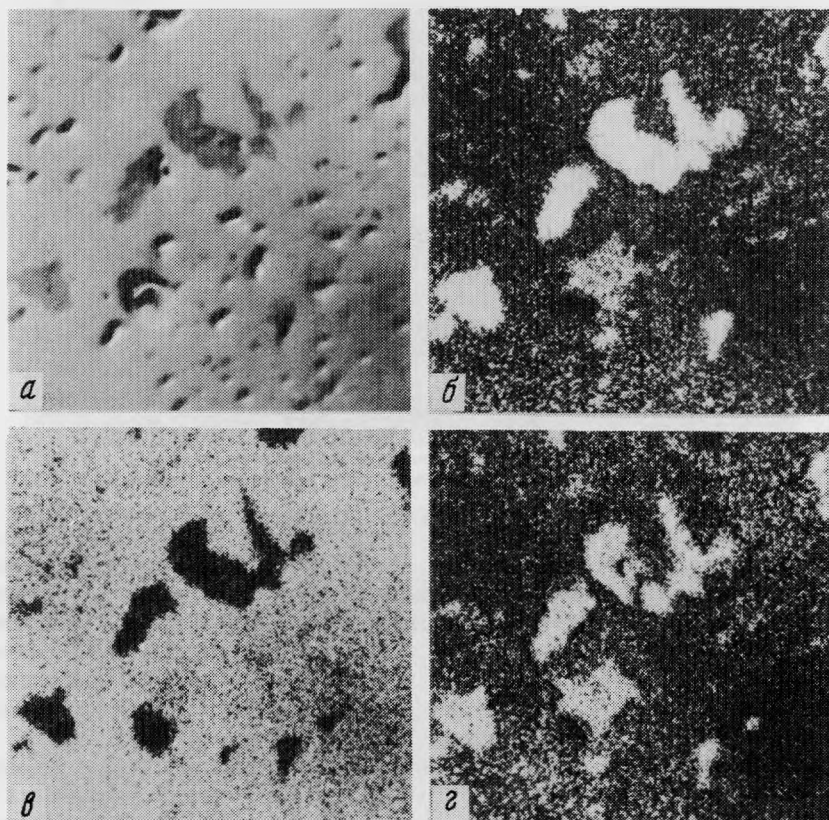


Рис. 1. Растровые картины в обратнорассеянных электронах (а) и в рентгеновском характеристическом излучении ниобия (б), титана (в) и железа (г). Увел. 800

Спектр отражения минерала, образующего включения, снят на универсальном микроскопе-спектрофотометре МСФ-10 на участках размером 10 мкм по эталону из теллуритового стекла СТФ-2 с точностью 1,5 отн.% и приведен в табл. 2, а рассчитанные по нему характеристики цвета и цветности — в табл. 3.

Состав минерала, образующего включения в бруките, был определен Л.С. Дубакиной микрорентгеноспектральным методом на микроанализаторах JXA-3A и SAMEBAХ при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда ~ 25–30 нА. В качестве эталонов были взяты чистые элементы Ta, Nb, Ti, Fe, аналитические линии  $TiK_{\alpha}$ ,  $FeK_{\alpha}$ ,  $NbL_{\alpha}$ ,  $TaL_{\alpha}$ . Расчет концентраций элементов проведен методом гипотетического состава с введением поправок на атомный номер и поглощение [5]. В табл. 4 сравнивается состав изученного минерала с близкими по содержаниям основных элементов анализами титаноколумбита из Сибири и Урала [6].

Характерной особенностью химического состава изученного минерала является высокое содержание ниобия и титана и отсутствие тантала по сравнению с известными разновидностями титаноколумбита из щелочных пород Сибири и Урала.

На растровых картинах в обратнорассеянных электронах и в рентгеновском характеристическом излучении ниобия, титана и железа при увеличении 800 видны микровключения титаноколумбита неправильной формы, неравномерно расположенные в матрице брукита (рис. 1). Вхождению титаноколумбита в брукит может способствовать близость структур этих минералов, отличающихся только типами плотнейших упаковок.

С целью изучения тонкой неоднородности брукита было выполнено его электрон-

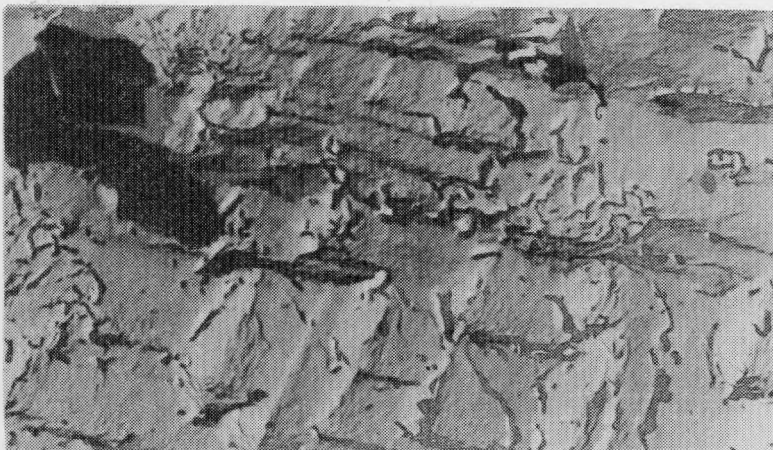


Рис. 2. Слабо корродированная поверхность грани кристалла брукита. Увел. 7000

но-микроскопическое изучение. Работа проведена на электронном микроскопе Tesla BS-540 методом одноступенчатых угольных реплик, для диагностики микрофаз применялся микродифракционный метод (под руководством В.Т. Дубинчука). В электронном микроскопе выявлены ступени роста на гранях кристаллов, нередко они корродированы более поздними процессами (рис. 2). Выявленный оптическим и микронзондовым исследованием титаноколумбит при исследовании под электронным микроскопом не зафиксирован, очевидно, из-за его слишком больших размеров, так как в этом случае микровключение занимает все поле зрения.

Однако при изучении брукита в электронном микроскопе обнаружено множество микровключений циркона, кварца, слоистых силикатов (слюды) и различных окислов со структурой, близкой к флюориту, которые другими методами не были определены, так как размеры этих микровключений не превышают 1 мкм.

В отдельных участках брукита наблюдаются изометричные зерна кварца величиной 1–1,5 мкм, ориентированные относительно матрицы (рис. 3). Нередко в изученном образце отмечаются игольчатые либо изометричные и удлинённые зерна вторичного, образованного в результате переотложения первичного материала брукита (рис. 4). Выявлены также мельчайшие (от сотых до десятых долей микрометра) кристаллики циркона, обычно дающие скопления (рис. 4). В участках брукита микроблочного строения (рис. 5, 6) с сильно корродированной наложенными процессами поверхностью обнаружены многочисленные мелкие (сотые-десятые доли микрометра) округлые или слегка удлинённые зерна минерала, дающие микродифракционные картины окислов со структурой флюорита. Возможно, что при растворении и выщелачивании поздними процессами матрицы брукита освобождаются "малые" элементы-примеси — торий, уран, редкие земли, которые и дают возможность образоваться мельчайшим зернам окислов этих элементов (см. рис. 5, 6). Отмечены также тонкие полупрозрачные пленки слоистых алюмосиликатов (см. рис. 6).

Проведенное исследование позволяет сделать ряд выводов. Известно, что брукит сравнительно с другими оксидами титана может образовываться лишь в сугубо специфических условиях. Из опытов [9] известно также, что брукит образуется только в присутствии стабилизирующих примесей. В синтезированной системе в качестве стабилизирующей примеси применялась окись магния в количестве 0,2–0,5 мол.%, вместо магния можно вводить пентавалентный молибден или четырехвалентный ванадий. Спектральный анализ брукита обнаруживает в небольших количествах магний и ванадий, хотя возможно, что в природных условиях роль стабилизирующих примесей играли другие элементы. Судя по имеющимся анализам, этими стабилизирующими элементами могли быть железо, ниобий, тантал и некоторые другие.

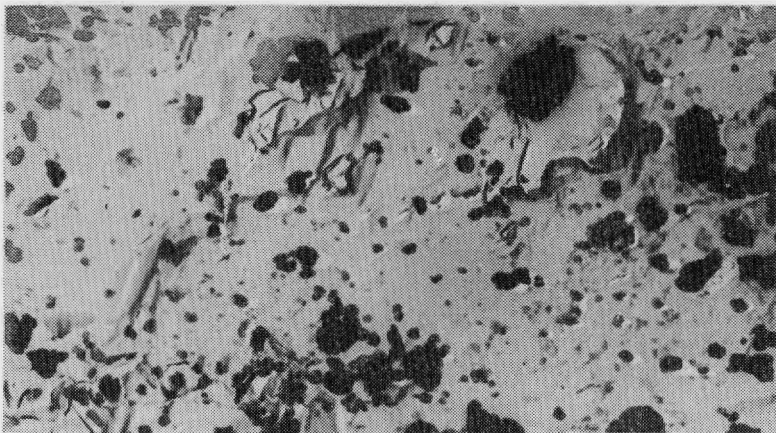


Рис. 3. Изометричные включения кварца в бруките. Увел. 14 000

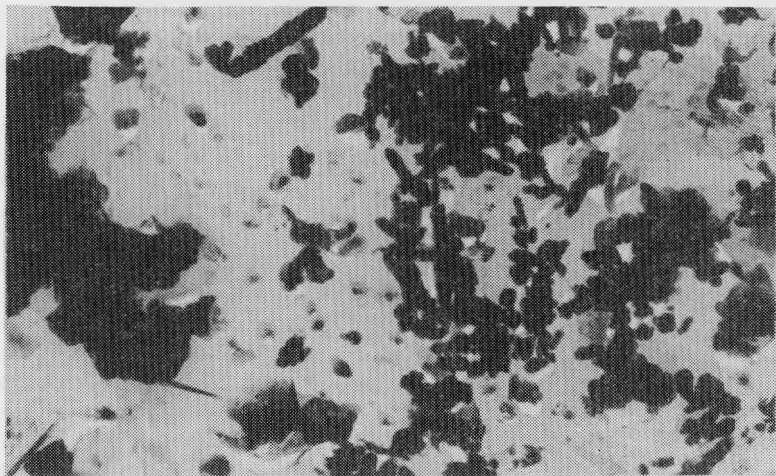


Рис. 4. Скопление кристалликов циркона и мелких зерен недиагностированного минерала со структурой флюорита в бруките. Увел. 32 000

Таким образом, изучение тонких особенностей строения брукита из метасоматитов Приморья современными методами показало следующее.

1. Повышенное содержание ниобия в бруките, определяемое при валовом анализе (7,1–9,6%), обусловлено тончайшей вкрапленностью титанокolumбита размером в десятки микрометров, являющегося типичным минералом щелочных пород.

2. Характерной особенностью брукита на электронно-микроскопическом уровне является его значительная микронеоднородность как в микростроении матрицы, так и по наличию многочисленных минеральных микрофаз – кварца, циркона, слюд и окислов со структурой, близкой к флюориту.

3. Появление значительного количества брукита с микровключениями титанокolumбита и различных минералов может быть показателем относительно более высокой температуры образования редкометалльных метасоматитов, поскольку, согласно существующим представлениям, понижение температуры образования способствует "очистке" минералов как от изоморфных примесей, так и от минералов-включений.

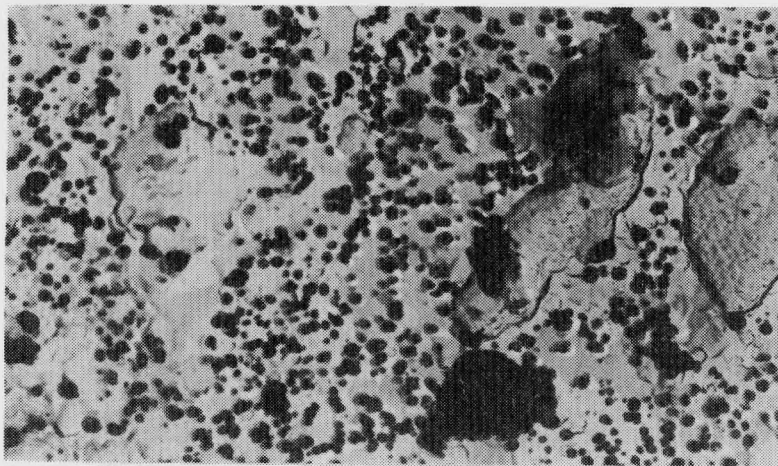


Рис. 5. Удлиненные зерна с корродированной поверхностью – переотложенный брукит и мелкие зерна изометричные недиагностированного минерала-окисла в бруките. Увел. 18 000

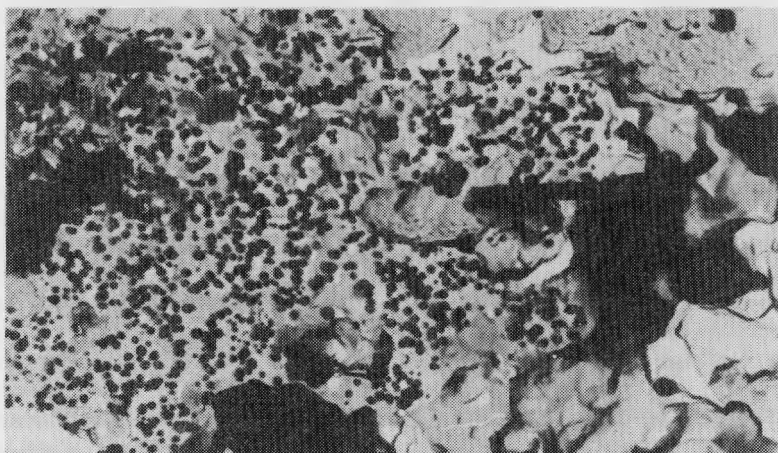


Рис. 6. Крупные зерна вторичного брукита, мелкие зерна окисла в срagsании со слоистым алюмосиликатом в бруките. Увел. 14 000

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра. 1983. С. 180–182.
2. Икорникова Н.Ю. Примеси в бруките // Докл. АН СССР. Н.С. 1948. Т. 59, № 9. С. 1627–1630.
3. Корнетова В.А. Брукит и анатаз в пегматитах Восточного Забайкалья // Тр. Минерал. музея. 1954. Вып. 6. С. 139–141.
4. Кудрин В.С., Кудрина М.А., Шурига Т.Н. Редкометалльные метасоматические образования, связанные с субщелочными гранитоидами // Геология месторождений редких элементов. М.: Недра. 1965. 146 с.
5. Рыдник В.И., Боровский И.Б. К методике локального рентгеноспектрального анализа // Завод. лаб. 1967. № 6. С. 85–94.
6. Свешникова Е.К., Жабин А.Г., Яковлевская Т.А., Александров В.Б. О титансодержащем колумбите из щелочных массивов // Тр. Минерал. музея. 1965. Вып. 16. С. 266–270.
7. Шурига Т.Н., Рябева Е.Г., Дубакина Л.С. Баотит – новая находка в СССР // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252, № 5. С. 1220–1223.
8. Шурига Т.Н., Рябева Е.Г., Дубакина Л.С. Бариопирохлор – новая находка в СССР // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259, № 3. С. 701–704.
9. Dachille F. Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and  $TiO_2 - 11$  // Amer. Miner. (1968). Vol. 53, N 11/12. P. 1929–1939.

**АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ ГОДОВИКОВ**  
(к 60-летию со дня рождения)

10 апреля 1987 г. исполнилось 60 лет директору Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР доктору геолого-минералогических наук, профессору Александру Александровичу Годовикову, одному из ведущих специалистов в области теоретической и экспериментальной минералогии.

Интерес А.А. Годовикова к минералогии проявился очень рано, еще учась в школе, он увлекается сбором минералов, главным образом на берегах Москвы-реки. Это увлечение приводит его в Московский химический политехникум им. В.И. Ленина, который он оканчивает как химик-аналитик в 1947 г.

В 1945 г. Александр Александрович приходит в Минералогический музей АН СССР, где начинает работать в должности лаборанта. Его первыми наставниками в Музее были В.И. Крыжановский, в то время директор Музея, чрезвычайно опытный диагност и ценитель минералов, и непреклонно-требовательный старший научный сотрудник А.Н. Лабунцов, с которым А.А. Годовиков отправляется в 1946 г. в свою первую полевую поездку на Кольский полуостров и в Северную Карелию. С этой поры Александр Александрович начинает систематически собирать минералы, пополняя свою коллекцию во время посещения и изучения разнообразных по генезису месторождений в нашей стране, а затем и за рубежом. Он создал уникальную коллекцию, ставшую основой его научных разработок, идей, а также учебников по минералогии, переданную в 1983 г. в Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана АН СССР.

В 1952 г. А.А. Годовиков оканчивает геологический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова по специальности геохимия и в том же году поступает в аспирантуру. В 1956 г. он успешно защищает кандидатскую диссертацию и начинает работать в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. В 1958 г. А.А. Годовиков переезжает в Новосибирск, откликнувшись на призыв о развитии науки в Сибири. В Институте геологии и геофизики СО АН СССР он заведует лабораторией экспериментальной минералогии, а с 1975 г. — заместитель директора по науке. С 1963 г. читает курс лекций по минералогии для геохимиков геологического факультета Новосибирского университета, затем курсы "Введение в минералогию" и "Кристаллохимия".

В 1966—1967 гг. А.А. Годовиков проходит восьмимесячную стажировку в США, где в основном работает в Калифорнийском университете в Лос-Анджелесе, а затем в Геофизической лаборатории Института Карнеги в Вашингтоне и лаборатории Геологической службы США. В это время он посещает ряд экспериментальных центров в Чикаго, Пенсильванский университет и др.

В 1970 г. А.А. Годовиков успешно защищает докторскую диссертацию, посвященную висмутовым сульфосолям. С 1978 по 1983 г. он на общественных началах работает начальником созданного им СКТБ монокристаллов СО АН СССР.

Как минералог широкого профиля, Александр Александрович посвятил свои исследования выяснению общих особенностей состава, структуры, свойств и условий образования минералов, а также их синтетических аналогов. Его исследования в области теоретической минералогии связаны с разработкой основ познания на новом уровне химической конституции минералов. Базируясь на современных знаниях о строении атомов, он развил представления о сходстве и различиях в свойствах элементов, типах химических связей в кристаллах, ввел понятие "силовые характеристики". Все это легло в основу нового подхода к установлению причинных связей между строением атомов, структурой и свойствами образуемых ими соединений, в том числе минералов.

Совместно с Н.В. Беловым и В.В. Бакакиным А.А. Годовиков углубил представления о структуре многих халькогенидов и оксидов, выявил особую роль в них катионов с несвязывающими электронными парами. На основании этих исследований А.А. Годовиков разработал оригинальную трактовку Периодического закона Д.И. Менделеева,