

Минералогия литофильных редких элементов

НИОБИЙ

и

ТАНТАЛ

И.В. Пеков

В 1801 году английский химик Ч. Гатчет обнаружил оксид ранее неизвестного элемента в черном тяжелом минерале, присланном в Британский музей из Коннектикута. Он назвал – по происхождению из Америки – новый элемент колумбием, а минерал – колумбитом. В 1802 году шведский химик А.Г. Экеберг выделил из колумбита оксид еще одного нового элемента, названного им танталом. Сходство между этими элементами оказалось столь велико, что более 40 лет не было единого мнения – одно и то же это вещество, или же разные. В 1844 году немецкий химик Генрих Розе, изучая колумбит из Баварии, установил, что в нем содержатся два близких по свойствам, но всё же разных элемента. Один из них он отождествил с танталом, а второму дал название ниобий. Термины «ниобий» и «колумбий» равноправно существовали в европейской и американской литературе, соответственно, до 1950-го года, когда решением ИЮПАК за этим элементом было закреплено название ниобий.

Металлический ниобий был получен в 1866 году, а чистый тантал – в 1903 году (до этого удавалось получать только смесь Ta с TaC).

Применение

Ниобий – важная легирующая добавка к сталям (феррониобий) и цветным металлам.

Ниобий и его сплавы используются для изготовления деталей летательных аппаратов.

Интерметаллиды ниобия – широко применяемые сверхпроводники.

Ниобий (температура плавления 2648°C) используется для изготовления оболочек урановых и плутониевых ТВЭЛов, «горячей» арматуры, труб и контейнеров для жидких металлов.

Тантал имеет еще более высокую температуру плавления (2980°C) и крайне высокую сопротивляемость коррозии, поэтому широко применяется в жаро- и коррозионно-устойчивых сплавах, кислотоупорной посуде, тиглях (в том числе в металлургии *REE*) и др.

Тантал – лучший материал для электролитических конденсаторов высокой удельной емкости.

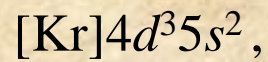
Тантал полностью инертен к жидкостям человеческого организма и поэтому является идеальным хирургическим материалом: из него изготавливают протезы костей, материалы для внутренних швов, для соединения тканей, нервов и пр.

Тантал среди всех металлов наиболее устойчив к перегретым парам цезия, и потому используется (в т.ч. в сплавах с ниобием) в теплообменниках ядерно-энергетических систем.

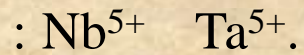
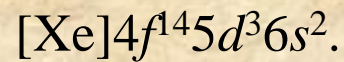
Тантал – ювелирный материал.

Смеси карбидов вольфрама и тантала – твердые сплавы, применяющиеся в самых тяжелых условиях обработки металлов, камня, композитных материалов.

Использование ниобия и его сплавов с танталом во многих случаях позволяет заменить тантал, что экономически очень эффективно, т.к. Nb намного дешевле и почти вдвое легче, чем Ta.

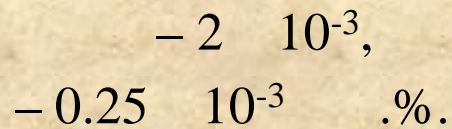
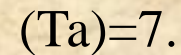
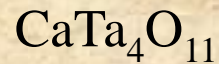
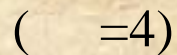
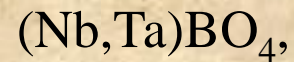
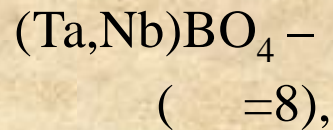


:



.

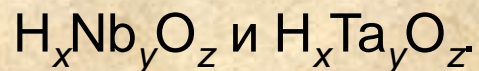
:



Бехиерит. Манжака, Мадагаскар.

Ниобий и тантал близки по химическим свойствам и структурной роли в соединениях, но не настолько, как цирконий и гафний: влияние эффекта лантаноидного сжатия на тантале уже начинает ослабевать. Несмотря на то, что ионные радиусы Nb и Ta одинаковы (0.64 Å как у Nb⁵⁺, так и у Ta⁵⁺: для КЧ=6), как и строение внешних электронных оболочек (*d* и *s*), кристаллохимические особенности их собственных минералов далеко не во всех случаях подобны.

Сравнительно небольшой ионный радиус вкупе с валентностью +5 позволяют относить Nb⁵⁺ и Ta⁵⁺ к катионам с высокими силовыми характеристиками. Это, в частности, находит отражение в том, что их оксидные минералы исторически называют ниобатами и танталатами: их можно считать «не вполне оксидами», а своего рода солями гипотетических ниобиевых и танталовых кислот



В природе известно 90 собственных минералов ниобия и 47 – тантала. При том, что кларки этих элементов отличаются на порядок, по числу собственных минеральных видов Nb и Ta различаются всего лишь вдвое, и уже даже одно это показывает, что степень рассеяния тантала в минералах ниобия (и других элементов) далеко не такая значительная, как, например, у гафния (1 собственный минерал) по отношению к цирконию (104 собственных минерала).

Минералогия ниобия и минералогия тантала имеют как ряд общих черт, так и существенные различия. Важное сходство заключается в том, что Nb и Ta – единственные среди литофильных редких элементов, для которых главной формой концентрации в природе является оксидная. Среди их минералов оксиды преобладают как по массе, так и по числу. Это особенно ярко проявлено у тантала: 43 из 47 его минеральных видов – оксиды (танталаты), и к ним относятся все его сколь-либо распространенные минералы, а прочие (силикат, борат, карбид и интерметаллид) весьма редки. Для ниобия доля оксидов (ниобатов) меньше – 47 из 90 минералов, но они также существенно более распространены, чем представители прочих химических классов, среди которых больше всего силикатов (32 вида), затем идут силикооксиды (5), сульфиды, фосфаты (по 2), борат и карбид (по 1). Ниобиевые минералы пяти последних классов редки и не играют сколь-либо значимой роли в геохимии этого элемента, тогда как силикаты могут выступать его значимыми концентраторами в агпайтовых щелочных породах (в первую очередь это, правда, относится не к собственным силикатам Nb, а к тем, где он является примесным компонентом: эвдиалит, ловозерит, астрофиллит, титанит, ринкит, лампрофиллит и др.). Таким образом, в минералогии ниобия выделяется, наряду с оксидной, геохимически значимая силикатная ветвь, в то время как минералогия тантала – это практически только минералогия оксидов.

Для Nb и Ta характерна сильная тенденция к взаимной конденсации октаэдров в структурах минералов. Сочленение октаэдров осуществляется не только по вершинам, но и (в первую очередь в оксидах) по ребрам. Эта тенденция обуславливает стремление Nb и Ta к образованию оксидных минералов (в отличие от Zr, для которого предпочтительнее силикатная форма, благоприятствующая изолированности его атомов в структурах) и, как следствие, резкое доминирование оксидных форм концентрации Nb и Ta в природе.

В отличие от циркония, для ниобия (и титана) в большей степени, чем собственно силикаты, характерны оксосиликатные минералы, т.е. такие, в которых часть атомов кислорода не связана с Si, а образует мостики между октаэдрами в конденсированных Ti(Nb)-мотивах – цепочках, пирохлороподобных кластерах и др. У ниобия предпочтение оксидной формы перед силикатной выражено сильнее, чем у титана, и поэтому он, кроме Nb-оксосиликатов, дает в природе также специфическое семейство Nb-силикооксидов (их можно так назвать благодаря тому, что число атомов O, не связанных с Si, превышает число атомов O, входящих в состав силикатных анионов): комаровиты, бельковит и др.

Главным элементом, с которым тантал изоморфен, и в чьих минералах он рассеивается, является, конечно, ниобий: роль природных соединений других элементов, где бы избирательно концентрировался тантал ($Ta > Nb$), незначительна. Среди них можно отметить силикаты ряда дюмортьерит–холтит (селективное вхождение Ta в одну из позиций Al) и некоторые минералы Sn^{4+} (например, в касситерите нередко $Ta > Nb$), Ti^{4+} (изредка в рутиле примесный Ta преобладает над Nb). В эвдиалите из Посус ди Калдас (Минас Жерайс, Бразилия) Ta входит в позицию Fe , и при этом в минерале $Ta \gg Nb$.

Собственные оксиды Ta и Nb , развитые в природе, известны под собирательным названием тантало-ниобаты, и этот термин не только отражает высокие силовые характеристики Nb^{5+} и Ta^{5+} , но также показывает изоморфизм между этими элементами в таких минералах и количественное преобладание Nb над Ta в природе.

По сравнению с танталом, у ниобия набор элементов, с которыми он входит в изоморфные отношения в минералах, существенно шире. Помимо тантала (минералы с $Nb > Ta$ распространены шире, но и минералы с $Ta > Nb$ не являются редкостью), для него важнейшим «напарником» является титан.

В минералогии ниобия отчетливо выделяются «танталовая» и «титановая» ветви. Сопоставимые количества Ta и Ti в ниобиевых минералах – редкость: такие минералы малочисленны (по сути, это только богатые танталом члены серий эшинита и бетафита) и распространены незначительно. Обычно, если минерал ниобия обогащен титаном (или минерал титана – ниобием), то тантала в нем мало, и, наоборот, танталаты и богатые танталом ниобаты обеднены титаном. Таким образом, среди природных оксидов распространены тантало-ниобаты, ниобо-танталаты, титано-ниобаты, ниобо-титанаты, тогда как титано-танталаты и тантало-титанаты редки.

Сходная ситуация с титано- и ниобо-силикатами:

они, при всем разнообразии, практически всегда очень бедны танталом.

Как правило, в них Nb:Ta \gg 10, и исключения весьма редки

(например, нибокуплетскит из Матчинского массива в Киргизии:

среднее атомное соотношение Nb : Ti : Ta = 1 : 0.37 : 0.15).

Сосуществующие в щелочных массивах с ниобиевыми силикатами

оксиды (ниобаты, титано-ниобаты) чаще всего имеют более высокое

по сравнению с ними значение Ta:Nb-отношения.

Кристаллохимическое сходство ниобия и титана обусловлено общими

тенденциями к образованию искаженных октаэдров с неравноценными

связями Nb-O/Ti-O и к взаимной конденсации этих октаэдров

(подробнее об этом будет сказано ниже). В большинстве случаев

Ti и Nb в минералах разупорядочены; случаи частичного упорядочения

Ti и Nb по разным позициям одной и той же структуры отмечались

для лопарита, зорита, членов группы лабунцовита и некоторых других

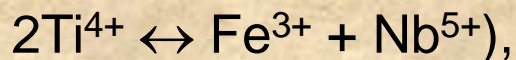
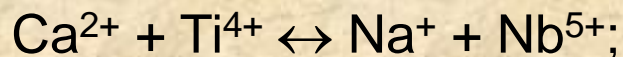
минералов, но близкое к полному упорядочение установлено лишь

в фосфато-силикате вуоннемите $\text{Na}_{11}\text{Nb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_3(\text{F},\text{OH})$

и в развивающемся по нему эпистолите $\text{Na}_4\text{Nb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH},\text{F})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

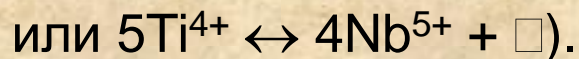
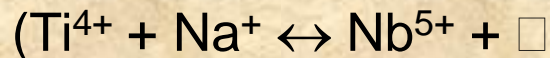
В объектах разных генетических типов степень геохимического родства Ti и Nb различна, и это напрямую связано со структурными характеристиками минералов-концентраторов.

Замещения $Ti^{4+} \leftrightarrow Nb^{5+}$ гетеровалентны и требуют компенсации, которая может осуществиться по катионным схемам (например,



либо путем протонирования атомов кислорода ($Ti^{4+} + O^{2-} \leftrightarrow Nb^{5+} + OH^-$),

или же с участием вакансий в каких-либо позициях



Все эти способы, кроме самого последнего, легко реализуются в гетерокаркасных Ti,Nb-силикатах, титано-ниобатах с крупными катионами и гетерофиллосиликатах – основных концентраторах Nb в высокощелочных обстановках.

В то же время, в условиях низкой щелочности важнейшими носителями Ti и особенно Nb выступают оксиды и силикаты с плотноупакованными катионными полиэдрами: разные модификации TiO₂, ильменит, титанит (для Ti), члены групп колумбита, эксенита, эшинита (для Nb) и др.

Для большинства из этих минералов (за исключением Ca, REE-титано-ниобатов) возможны только замещения типов:



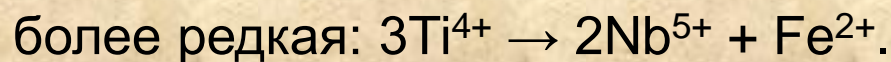
и $5\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow 4\text{Nb}^{5+} + \square$, пределы которых в большинстве случаев нешироки.

Отметим, что в минералах группы пироклора содержание Ti редко достигает таких величин, при которых $\text{Ti} > (\text{Nb} + \text{Ta})$, очевидно, в силу необходимости соблюдения общего баланса зарядов.

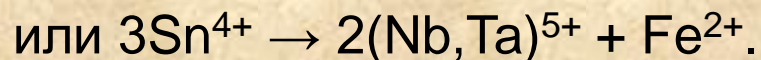
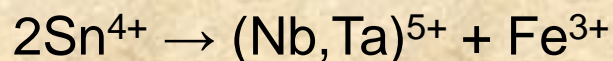
Таким образом, несмотря на сходство многих кристаллохимических характеристик Ti и Nb, их геохимическая история в гранитоидах, сиенитах, миаскитах и постмагматических дифференциатах этих пород оказывается различной в силу ограничений на изоморфные замещения в минералах с плотными структурами. Здесь в значительной мере проявляется родство ниобия с танталом, но не с титаном. В агпаитовых обстановках, наоборот, ниобий обнаруживает существенно более тесное геохимическое родство с титаном, нежели в любых других, где эти элементы концентрируются главным образом в минералах с плотноупакованными катионными полиэдрами.

Из прочих компонентов, которые могут в существенном количестве входить в позиции Nb, а также принимать его в свои позиции в минералах, отметим железо (в первую очередь Fe^{3+} , но изредка и Fe^{2+} тоже – в силу более близкого к Nb^{5+} ионного радиуса: 0.61 Å у Fe^{2+} , 0.55 Å у Fe^{3+} для КЧ = 6), олово, вольфрам, цирконий.

Железо наиболее часто входит вместе с ниобием в позиции, возглавляемые титаном – в оксиды групп перовскита и ильменита, простые оксиды Ti (рутил, анатаз, брукит), TiNb-гетерофиллосиликаты и некоторые другие минералы. Типичная схема изоморфизма:

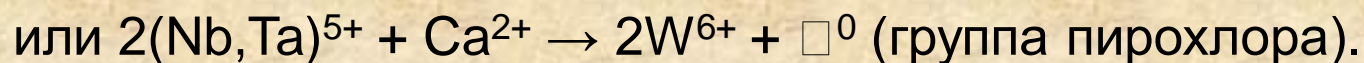
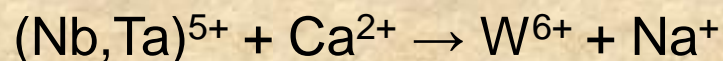
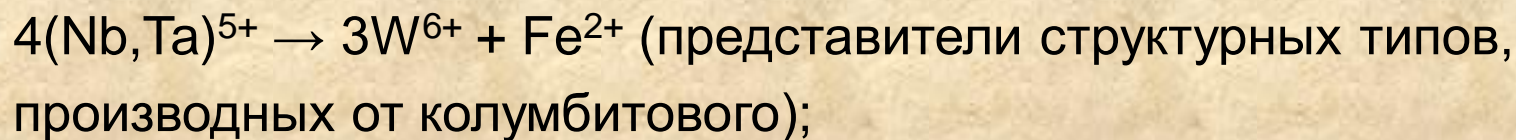
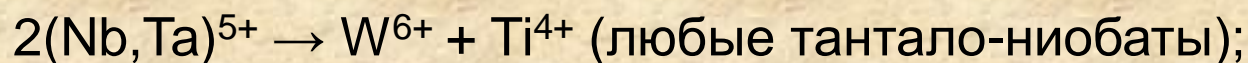


Подобным образом может осуществляться и изоморфизм Nb и Ta с Sn, например, в касситерите, иксиолите:



Вольфрам – обычный компонент, замещающий Nb и Ta в тантало-ниобатах, особенно с Nb > Ta. Его содержание в минералах групп колумбита, пирохлора, стибитотанталита и в некоторых других ниобатах и танталатах может достигать 15-20 мас.%. При превышении вольфрамом определенного концентрационного порога в структурах типа колумбита происходит упорядочение с обособлением W^{6+} в собственные позиции (китианлингит, корагоит).

Вхождение вольфрама осуществляется в соответствии со схемами гетеровалентного изоморфизма:



Вхождение небольших количеств Nb (иногда вместе с Ti) в позиции Zr характерно для микропористых цирконосиликатов практически всех структурных типов, а в значительных количествах – для членов групп вёлерита и розенбушита. Примесный Zr в позициях (Ti,Nb) типичен для гетерофиллосиликатов. В оксидах изоморфизм Nb(Ta) и Zr проявлен в очень слабой степени.

Вхождение Nb в пороодообразующие силикаты, не содержащие больших количеств Ti, осуществляется в очень незначительной мере (как правило, не более сотых долей процента): сказывается значительная разница в зарядах между Nb⁵⁺ и петрогенными Fe, Mg, Mn.

Почти во всех собственных минералах тантала фиксируется ощутимая примесь ниобия. Как правило отношение Ta:Nb не превышает 10, и лишь крайне редко достигает 50 и более. У собственных минералов ниобия резко обедненные танталом разности (Nb:Ta >> 10:1) встречаются чаще, особенно среди силикатов; в ниобатах величина Nb:Ta-отношения как правило ниже 10.

Близкий к полному изоморфизм между Nb и Ta реализуется далеко не во всех минералах этих элементов. В природе известно 20 изоструктурных пар (ниобиевый/танталовый) минералов с широким изоморфизмом между этими элементами. Они представляют 11 структурных типов. Два из них принадлежат к боратам и карбидам – это пары бехиерит $(\text{Ta,Nb})\text{BO}_4$ – скиавинатоит $(\text{Nb,Ta})\text{BO}_4$ (структурный тип циркона) и танталкарбид $(\text{Ta,Nb})\text{C}$ – ниобоккарбид $(\text{Nb,Ta})\text{C}$, остальные же относятся к тантало-ниобатам (в скобках – доминирующие крупные/низковалентные катионы, известные как у ниобиевых, так и у танталовых минералов в изоструктурных парах): это представители структурных типов пирохлора (Na, Ca, Ba, Pb, Bi, U), колумбита (Fe, Mn, Mg), стибьотанталита (Sb, Bi), эвксенита (Y, Ca), эшинита (Y), самарскита (Y+Fe), фергюсонита (Y), торолита (Sn^{2+}) и иксиолита.

Среди относительно распространенных танталовых минералов неизвестно ниобиевых аналогов у членов группы воджинита и серии тапиолита.

Из ниобиевых минералов не имеют танталовых аналогов представители групп перовскита и франконита, а также все силикооксиды и силикаты с видообразующим Nb (а единственный силикат Ta холтит не имеет Nb-аналога).

Атомы Nb и Ta при их одновременном присутствии в кристаллической структуре минерала всегда распределены неупорядоченно.

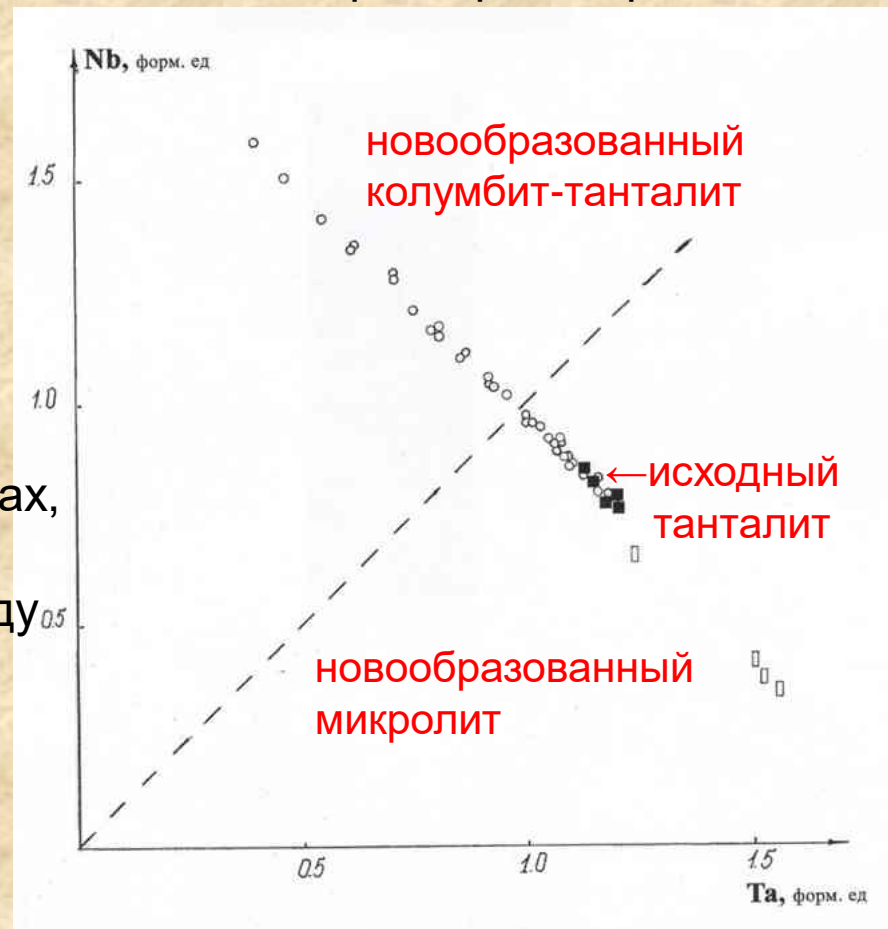
Однако, в отличие от Zr и Hf, эти элементы нельзя назвать близнецами: изоструктурны далеко не все соединения Nb и Ta с одинаковым типом химической формулы.

Кристаллохимические различия между ниобием и танталом выражаются, в частности, в том, что существует достаточно много структурных типов, в т.ч. и у минералов, которые обладают ярко выраженной селективностью в отношении одного из этих двух элементов.

Проанализировав большой объем структурных данных, Ю.А. Пятенко с соавторами (1999) пришли к выводу, что основной причиной различий в кристаллохимии этих элементов является склонность Ta к образованию правильных (эквидистантных) октаэдров, тогда как для Nb характерны октаэдры со значительным перепадом расстояний Nb-O. Здесь ниобий ведет себя сходно с титаном и нередко проявляет это свойство даже в еще большей степени, чем Ti. Такая разница в первую очередь обуславливает сродство того или иного структурного типа соединения (минерала) к ниобию или танталу. Этим же объясняется и тот факт, что Nb намного легче, чем Ta, входит в изоморфные отношения с Ti.

В минералах эти закономерности неплохо иллюстрируются различным сродством к Nb и Ta тантало-ниобатов серий колумбита–танталита, воджинита и иксиолита (имеющих одинаковую топологию структур, но различные способы упорядочения катионов), а также диморфных танталита и тапиолита (различия в характере сочленения октаэдров): минералы с наиболее искаженными (Nb,Ta)-октаэдрами в целом более обогащены ниобием (серия колумбита–танталита), а минералы с более правильными октаэдрами – танталом (серии иксиолита, воджинита и тапиолита).

Очень ярким примером, подтверждающим справедливость этого вывода, представляется явление существенного фракционирования Nb и Ta между парагенными ниобо-танталатами, замещающими манганотанталит в десилицированных редкометальных гранитных пегматитах Липовки на Среднем Урале. Здесь в результате процесса, связанного с контаминацией Ca, Mg и Fe из вмещающих пород, кристаллы раннего манганотанталита со средним соотношением $Ta_{0.6}Nb_{0.4}$ заместились по периферии тонкими сростками микролита с ($Ta_{0.8-0.65}Nb_{0.2-0.35}$) и минералов непрерывной системы твердых растворов ферроколумбит–ферротанталит–магнезиотанталит–магнезиоколумбит с ($Nb_{0.8-0.4}Ta_{0.2-0.6}$). В структуре кубического микролита – члена группы пирохлора – октаэдры $(Ta,Nb)O_6$ практически правильные, тогда как структурный тип колумбита-танталита характеризуется значительным перепадом расстояний $(Nb,Ta)-O$ в октаэдрах, что и обуславливает наблюдаемое закономерное распределение Ta и Nb между одновременно кристаллизующимися представителями этих типов.



В минералах аспаитовых пегматитов и гидротермалитов распределение Nb и Ta очень контрастно. Самое высокое содержание Ta для минералов, например, из пегматитов Хибино-Ловозерского щелочного комплекса на Кольском полуострове (>0.5-1% мас. Ta₂O₅) зафиксировано в пирохлоре, тогда как концентрация этого элемента в Nb-силикатах, даже богатых ниобием, и других оксидах, включая лопарит – промышленный минерал Nb и Ta в рудах Ловозерского массива – заметно меньше. Таким образом, закономерности концентрирования примесного тантала те же, что и для собственных его минералов: наиболее охотно он входит в состав ниобиевых минералов с «правильными» Nb-октаэдрами – членов группы пирохлора, а в других фазах, в первую очередь силикатных, где эти октаэдры наиболее сильно искажены, отношение Ta/Nb оказывается намного ниже.

Собственные минералы тантала связаны практически только с гранитными пегматитами редкометального и редкометально-самоцветного типов. В процессе эволюции этих систем осуществляется накопление тантала относительно ниобия: от ранних генераций тантало-ниобатов к поздним в целом происходит рост Ta/Nb-отношения (это характерно и для гранитных пегматитов других типов, в частности, топаз-берилловых, но эволюция в них нечасто доходит до появления минералов с $Ta > Nb$). В некоторых пегматитах редкометального (литий-цезий-танталового) типа тантала настолько много, что развиты только танталаты, а ниобатов нет (например, некоторые пегматитовые тела Вороньих тундр на Кольском полуострове), в большинстве же случаев ранние генерации Nb,Ta-оксидов представлены минералами с $Nb > Ta$, а поздние – с $Ta > Nb$. Главные минералы тантала здесь – манганотанталит и микролит, второстепенную роль могут играть воджинит, иксиолит, ферроталиолит, стибитотанталит, ферротанталит, прочие же минералы Ta более редки. Типичные минералы, ассоциирующие с танталатами: кварц, альбит, микроклин, мусковит, лепидолит, берилл, эльбаит, сподумен, поллуцит, спессартин, апатит, Li-фосфаты, касситерит. Вместе с Ta в этих системах накапливаются Mn (относительно Fe), Hf (относительно Zr), Rb (относительно K), Cs, Li, Sn.

С формацией редкометальных пегматитов связаны не очень крупные, но подчас ураганно богатые месторождения тантала, которые активно разрабатываются во многих регионах мира (ДР Конго, Мозамбик, Бразилия, Австралия, Китай и др.). Высокая стоимость тантала обуславливает эффективность ручной рудоразборки пегматитового материала с целью извлечения ниобо-танталатов, в первую очередь крупных выделений колумбита-танталита («колтана») и микролита.

«Рудный» микролит
в лепидолитовом агрегате.
Хардинг Майн,
Нью Мексико, США.



Изредка танталаты появляются в пегматитах гранитов повышенной щелочности (обильный плюмбомикролит и редкий форманит-(Y) в амазонитовом пегматите горы Плоская в Западных Кейвах на Кольском полуострове; танталит, иксиолит и ринерсонит в сходной обстановке в Хефтетьерне, Юж. Норвегия). В других формациях, кроме гранит-пегматитовой, собственных минералов тантала практически нет: этот элемент рассеивается, обычно по ниобию.

Ниобиевая минерализация формируется в обстановках значительно более разнообразных, чем танталовая.

Собственные минералы ниобия связаны практически только с кислыми или щелочными интрузивными породами и, в наибольшей мере, с их дифференциатами.

Ниобий, подобно цирконию, обособливается в собственные фазы уже на магматическом этапе. Для гранитоидов типичен акцессорный ферроколумбит; особенно много его бывает в поздних биотитовых гранитах многофазных плутонов, и, конечно, в щелочных гранитах. Крупные провинции колумбитоносных щелочных гранитов известны в Нигерии, Саудовской Аравии, Канаде. Нигерийские щелочные граниты (плато Джос и соседние районы) служат источником крупнейших промышленных редкометальных россыпей, где ферроколумбит является главным минералом Nb и Ta. В Сибири разведаны два связанных с щелочно-гранитной формацией комплексных (Nb, Ta, Zr, Hf, U, REE, криолит) редкометальных месторождения – Улуг-Танзек (Тува) и Катугин (Забайкалье). В них главным носителем ниобия выступает ферроколумбит.

В гранитных пегматитах ниобиевая минерализация развита очень широко. Она представлена здесь в основном тантало-ниобатами и титано-ниобатами Fe, Mn (ряд ферроколумбит–манганоколумбит), Y+HREE [ряды эвксенит-(Y)–поликраз-(Y), эшинит-(Y), фергюсонит-(Y), самарскит-(Y)], U (ряд бетафит $(U,Ca)_{2-x}(Ti,Nb)_2(O,OH)_7$ – уранпирохлор). В большинстве типов гранитных пегматитов колумбиты существенно преобладают, лишь в редкоземельных пегматитах и пегматитах, связанных с гранитами повышенной щелочности важную, иногда главную роль могут играть иттриевые титано- и тантало-ниобаты или же бетафит (Приладожье, Юж. Карелия; Юж. Норвегия; Мадагаскар; и др.). Крупнейшие индивиды и обособления перечисленных минералов связаны именно с гранитными пегматитами. Другие формы концентрации ниобия и тантала (в т.ч. несобственные минералы, например, Nb,Ta-содержащий рутил) имеют резко подчиненное значение. Во всех типах гранитных пегматитов, кроме обогащенных Ta редкометальных (Li-Ta- и Li-Cs-Ta-типы) и некоторых редкометально-самоцветных, ниобий заметно преобладает над танталом, и танталовые минералы в них, если и появляются, то лишь на поздних стадиях и в очень небольших количествах.

С ростом щелочности в гранитах и их дифференциатах увеличиваются общее содержание Nb и, как правило, Nb/Ta-отношение.

В щелочногранитных пегматитах и метасоматитах (альбититах, кварц-полевошпатовых метасоматитах) важными концентраторами Nb, наряду с колумбитами (а иногда вместо них), становятся ниобаты и титано-ниобаты *REE* и U. Среди них растет роль фергюсонита-(Y), эшинита, бетафита, местами появляются пирохлор и/или плюмбопирохлор. Характерно увеличение доли легких лантаноидов в составе *REE* этих минералов, вплоть до формирования значительных количеств эшинита-(Ce) (Бектау-Ата, Ц. Казахстан), цериопирохлора-(Ce) (Катугин, Забайкалье). Концентрации Nb и Ta в метасоматитах щелочных гранитов иногда достигают потенциально промышленных (Тай-Кеу, Полярный Урал; объекты, связанные с Западно-Кейвским массивом, Кольский п-ов; Катугин).

При переходе от гранитоидов и их производных к другим Nb-носным формациям (которые связаны только с комплексами щелочных пород) состав ниобиевой минерализации коренным образом меняется, а также сильно возрастает Nb/Ta-отношение.

В образованиях умеренной щелочности – это щелочные сиениты, миаскиты, неагпаитовые щелочно-основные и щелочно-ультраосновные породы, их дифференциаты (пегматиты и метасоматиты, в т.ч. контактовые), а также карбонатиты – единственной значимой формой концентрации ниобия остается оксидная, а главным его минералом становится пироклор (которого практически нет в образованиях, связанных с гранитоидной формацией, кроме высокощелочных гранитов). В подчиненных количествах здесь могут находиться бетафит, колумбиты, Nb-содержащий рутил (ильменорутит), ферсмит CaNb_2O_6 , редкоземельные ниобаты и титано-ниобаты. Соотношения *REE* в них значительно меняются в сторону увеличения роли *LREE*. Так, здесь появляются минералы ряда эшинит-(Ce)–ниобоэшинит-(Ce) (Ильмено-Вишневогорский комплекс, Ю. Урал), фергюсонит-(Ce) (Новополтавский массив, Украина), эшинит-(Nd), фергюсонит-(Nd) (Баян Обо, Китай). Иттриевые ниобаты и титано-ниобаты [фергюсонит-(Y), самарскит-(Y), эшинит-(Y)] играют подчиненную роль.

Существенные скопления пирохлора бывают приурочены к метасоматитам, в т.ч. фенитам, щелочно-сиенитовых и сиенит-миаскитовых комплексов, где этот минерал ассоциирует с щелочными полевыми шпатами, биотитом, эгирин-салитом, NaCa-амфиболами, ильменитом, цирконом, апатитом, кальцитом, флюоритом, титанитом, алланитом-(Ce), сульфидами, иногда с нефелином, канкринитом, натролитом, монацитом-(Ce), бастнезитом-(Ce), бритолином-(Ce), чевкинитом-(Ce) и др.

Не очень крупные, но богатые пирохлоровые месторождения этого типа разрабатывались в Вишневых горах (Юж. Урал).

Комплексное пирохлоровое (Nb-Ta) с попутным REE-U-Th-Mo-F оруденением месторождение Мотцфельд связано со щелочным комплексом Игалико в Южной Гренландии.

В щелочно-ультраосновных массивах рассеянная, реже концентрированная пирохлоровая минерализация приурочена ко многим типам силикатных пород, а наиболее мощная – к карбонатитам. Коры выветривания карбонатитовых месторождений Бразилии (Араша, Каталан I, Каталан II, Тапира) служат в настоящее время главным источником ниобия на мировом рынке. Ведущим промышленным минералом этого элемента здесь выступает низкотанталистый бариопирохлор, возникший из пирохлора катионообменным путем в зоне выветривания карбонатитов. Крупные скопления пирохлоров, связанные с выветрелыми карбонатитами, известны в Якутии (Томтор), Уганде (Сукулу) и др.

В свежих карбонатитах пирохлор, в т.ч. урансодержащий («гатчетолит»), выступает в роли акцессорного минерала, и его содержание в них нередко достигает десятых долей процента, а иногда и более (Вуориярви, Сев. Карелия; Белая Зима, В. Саян; Лонни, Ньюмен и Джеймс Бей, Канада; и др.). Гигантские (до 15 см и даже более) кристаллы пирохлора происходят из карбонатитов Татарского массива (Енисейский кряж, Сибирь). В ранних карбонатитах пирохлор ассоциирует с кальцитом, доломитом, флогопитом, магнетитом, апатитом, диопсидом, NaCa-амфиболами, иногда с форстеритом, цирконом, бадделеитом, цирконолитом, REE-карбонатами и др. Изредка в карбонатитах наряду с пирохлором наблюдаются скопления ниобиевых оксидов группы перовскита – луешита NaNbO_3 (Луеш, ДР Конго; Ковдор, Кольский п-ов) или латраппита $(\text{Ca,Na})(\text{Nb,Ti,Fe})\text{O}_3$ (Ока, Квебек, Канада).

Кристалл пирохлора. Татарский массив,
Енисейский кряж, Сибирь.



Поздние (метасоматические) карбонатиты также могут содержать много пирохлора. Они бывают приурочены не только к щелочно-ультраосновным и щелочно-основным, но и к сиенит-миаскитовым комплексам. Таковы, например, линейные существенно карбонатные (биотит-кальцитовые) зоны с богатым пирохлоровым оруденением в Вишневогорском массиве (Юж. Урал).

Иногда карбонатиты с ниобатами [пирохлором, уранпирохлором, фергюсонитом-(Ce)] не связаны непосредственно с интрузивными породами, а приурочены к разломным зонам на древних платформах, где активно проявился щелочной метасоматоз (например, карбонатиты Черниговской зоны в Приазовье, Украина).

Щетка кристаллов пирохлора в зальбанде жилы позднего карбонатита. Вишневые горы, Юж. Урал.



В агпаитовых фельдшпатоидно-сиенитовых комплексах минералогия ниобия принципиальным образом отличается от всего, что известно для других формаций. Оксидная форма концентрации этого элемента характерна только для агпаитовых пород с относительным дефицитом кремнезема, и это в первую очередь не пирохлор (Nb- и TiNb-минералы группы пирохлора типичны в агпаитовых массивах в основном для фенитов и для поздних гидротермальных образований), а лопарит $(Na, LREE)(Ti, Nb)O_3$. Не будучи собственным минералом ниобия, лопарит тем не менее выступает единственным рудным минералом Nb и Ta (а также *REE*) в гигантских магматогенных месторождениях, связанных с расслоенным фойяит-уртит-луявритовым комплексом Ловозерского щелочного массива на Кольском полуострове. Здесь это участками даже не акцессорный, а породообразующий минерал: до 30 об.% лопарита содержится в лопаритовых малиньитах, а пласты лопаритовых уртитов с содержанием этого минерала в несколько об.% тянутся на километры при мощности до 1 м.

Карьер, вскрывающий пласт лопаритового малиньита. Ловозеро, Кольский п-ов.



Лопаритовые руды не очень богаты ниобием и особенно танталом, но по запасам этих элементов месторождения Ловозера являются крупнейшими в мире: они практически безграничны, по меркам потребностей человечества.

Сегодня в России Ловозерский ГОК является основным производителем Nb и Ta. Его лопаритовый концентрат содержит:

7–9 мас.% Nb_2O_5 ,

0.6–0.7 мас.% Ta_2O_5 ,

30–36 мас.% Ln_2O_3 (в среднем, % от суммы Ln : Ce 57.5, La 28.0, Nd 8.8, Pr 3.8, Sm 1.0, Yb 0.3, Gd 0.2, прочие вместе 0.4),

39–40 мас.% TiO_2 ,

1–3 мас.% SrO,

0.5–0.7 мас.% ThO_2 .

С ростом агапайтности оксиды с Nb уступают место силикатам. Все без исключения Si-содержащие собственные минералы ниобия (ниобосиликаты и Nb-силикооксиды) связаны с высокощелочными породами: при относительном дефиците глинозема Ti, Zr и Nb вовлекаются в формирование комплексных анионов – гетерополиэдрических $TiSiO$ -, $ZrSiO$ - и $NbSiO$ -каркасных или слоистых мотивов. В агапайтовых магматических и раннепегматитовых парагенезисах собственные ниобиевые силикаты практически не образуются: этот элемент рассеивается в титаносиликатах (титанит, ринкит, астрофиллит, лампрофиллит) и цирконосиликатах (члены групп эвдиалита, ловозерита, ловенита, розенбушита). Лишь в некоторых минералах группы эвдиалита (кентбруксит, раслакит), формирующихся на этих этапах, Nb доминирует в специфической октаэдрической позиции в центре девятичленных SiO -колец. Содержание Nb в ранних силикатах агапайтовых массивов редко превышает 2-5 мас.%, но общая масса этих минералов очень велика, и именно они выступают главными носителями ниобия и тантала в таких породах.

В позднепегматитовых и гидротермальных агпаитовых и особенно ультраагпаитовых парагенезисах ниобий отделяется от Ti и Zr и формирует собственные минералы. С этими образованиями связано всё многообразие ниобиевых силикатов (гетерофиллосиликатов, членов групп лабунцовита и эвдиалита, и др.) и силикооксидов. Здесь возникают ниобиевые оксиды группы пирохлора с весьма пестрым составом крупных А-катионов (Na, Ca, K, Sr, Ba, Pb, REE, U, Th), сильно обогащенный Nb лопарит, луешит, а на самых поздних стадиях – высоководные ниобаты группы франконита. Масштабы ниобиевой минерализации в поздних высокощелочных ассоциациях невелики, но минералы Nb весьма разнообразны и иногда дают очень богатые скопления (например, вуоннемит и продукты его изменения в ультраагпаитовых пегматитах Ловозерского массива, Кольский п-ов).

При низких температурах Nb и Ta, как и Zr, крайне малоподвижны и поэтому практически не имеют гипергенной минералогии.

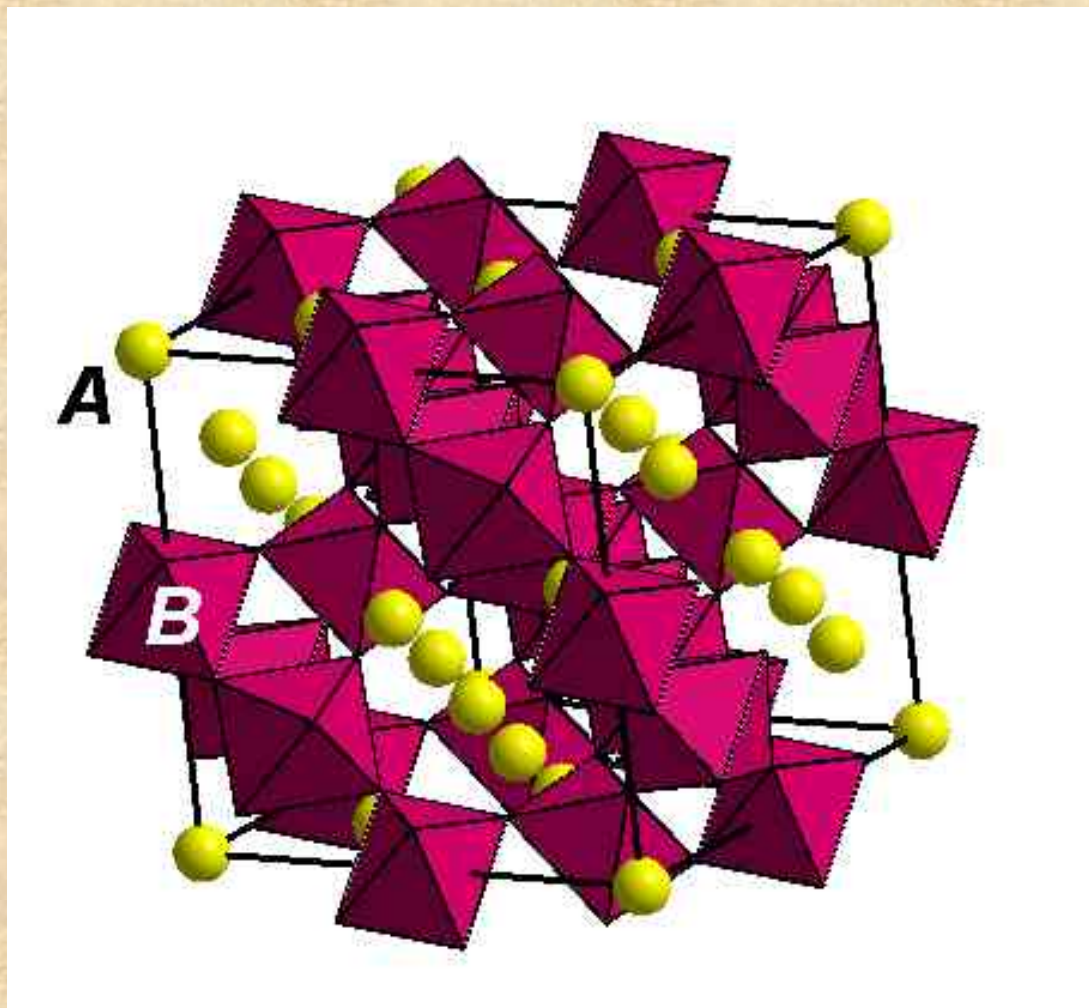
Отметим только, что в экзогенных условиях (а также в низкотемпературных гидротермальных) за счет пирохлора могут ионообменным путем – при сохранении NbO-каркаса – образовываться изоструктурные ему минералы с другими А-катионами (Ba, Sr, K, U) или же декатионированные, гидратированные.

Среди собственных минеральных видов ниобия и тантала наиболее распространены оксиды структурного типа пирохлора (производные структуры вычитания от флюоритового архетипа) и оксиды со структурами, которые являются производными от структурного архетипа брукита.

Структурный тип **пирохлора** объединяет многочисленные кубические ($Fd\bar{3}m$) минералы с общей формулой $A_2B_2(O,OH)_6X$, где $A = \mathbf{Ca^{2+}}, \mathbf{Na^+}, \mathbf{K^+}, \mathbf{Cs^+}, \mathbf{Sr^{2+}}, \mathbf{Ba^{2+}}, \mathbf{Pb^{2+}}, \mathbf{Sn^{2+}}, \mathbf{Mn^{2+}}, \mathbf{Sb^{3+}}, \mathbf{Bi^{3+}}, \mathbf{REE^{3+}}, \mathbf{Th^{4+}}, \mathbf{U^{4+}}, \mathbf{H_3O^+}, \mathbf{H_2O^0}, \square^0$; $B = \mathbf{Nb^{5+}}, \mathbf{Ta^{5+}}, \mathbf{Ti^{4+}}, \mathbf{Sb^{5+}}, \mathbf{Sn^{4+}}, \mathbf{Fe^{3+}}, \mathbf{W^{6+}}$; $X = \mathbf{OH^-}, \mathbf{F^-}, \mathbf{O^{2-}}, \mathbf{H_2O^0}, \square^0$ (жирным шрифтом выделены видообразующие компоненты).

Минералы с преобладанием в позиции B ниобия относятся к подгруппе **пирохлора**, тантала – **микролита**, титана – **бетафита**, сурьмы – ромеита, вольфрама – ферритунгстита.

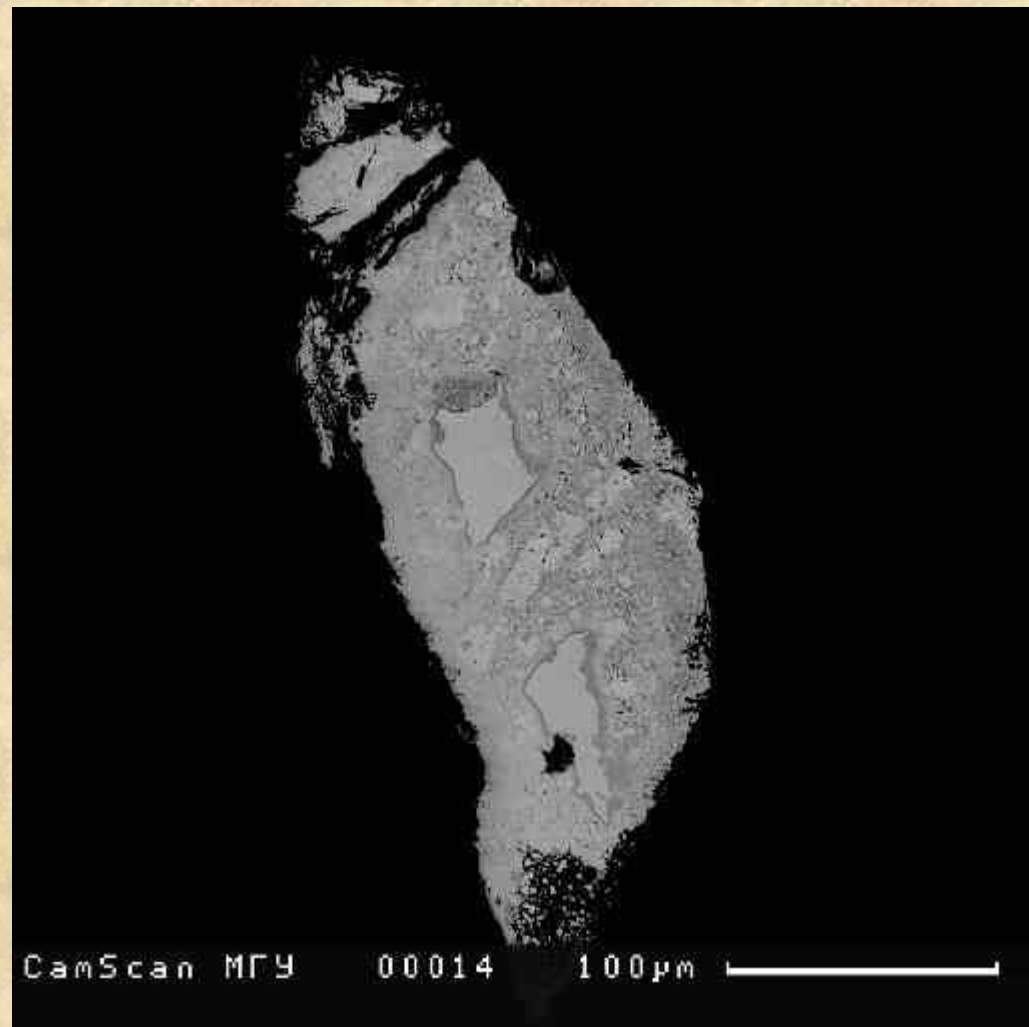
Это цеолитоподобные оксиды, основа структуры которых – *B*-октаэдры, соединенные по вершинам в ажурный широкопористый каркас. В его полостях находятся крупные *A*-катионы (центрирующие томсоновские кубы: $KЧ=8$) и *X*-анионы. Позиции *B* и координирующие их анионные позиции (O,OH) заселены полностью (каркас пироклоров не содержит вакансионных дефектов, так что формулы этих минералов лучше всего рассчитывать на сумму *B*-катионов, равную 2), а позиции в полостях каркаса могут быть вакантными в очень значительной степени: до почти полного отсутствия *A*-катионов и *X*-анионов. В позициях *A* и *X* могут находиться молекулы H_2O («гидропироклоры»).



Минералы группы пирохлора, имеющие в структуре крупные полости, обладают очень сильными цеолитными свойствами. Они легко теряют или обменивают А-катионы в водных растворах, даже в холодных, что неоднократно изучалось экспериментально. В природе процессы выщелачивания и обмена катионов у минералов группы пирохлора распространены очень широко и происходят как в позднегидротермальных, так и в гипергенных условиях.

Об этом однозначно свидетельствует внутреннее строение индивидов этих минералов, где процесс ионного обмена прошел не до конца.

Замещение с периферии микролита уранмикролитом – результат природного катионного обмена.
Липовка, Средний Урал.



«Нормальные» высокотемпературные пирохлор и микролит в подавляющем большинстве случаев содержат в качестве главных А-катионов Са и Na в соотношениях от 1:1 до 2:1, т.е. Са как правило преобладает. Наиболее типичными примесными А-катионами в «свежих» пирохлоре и микролите разного происхождения выступают REE, U, Th, а содержание воды очень невелико. Общее количество А-катионов в этих минералах обычно варьирует в пределах от 1.5 до 2 атомов на формулу (а.ф.); вхождение трех- и четырехвалентных катионов понижает эту сумму.

Подвергшиеся «промывке» поздними низкотемпературными растворами минералы группы пирохлора существенно меняют свой состав. В одних случаях преобладает процесс выщелачивания А-катионов (их содержание может падать до 0.2 а.ф.), сопровождающийся сильной гидратацией (яркий пример – калипирохлор в коре выветривания карбонатитов массива Луеш, ДР Конго); можно предположить формирование в предельном случае пирохлора, вовсе лишённого А-катионов: $(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Первым теряется во всех случаях натрий (и практически всегда нацело), а уже затем кальций – частично, реже полностью. У подвергшихся ионному обмену пирохлоров и микролитов степень заполненности А-позиции катионами металлов обычно составляет 0.8 – 1.5 а.ф.



Катион-дефицитный
калипирохлор.
Луеш, ДР Конго.

Обменным путем в пирохлор или микролит обычно входят *A*-катионы, нехарактерные для первичных минералов. Состав природно-обмененных фаз определяется двумя факторами – химизмом «промывающих» растворов и обменной емкостью минерала в отношении тех или иных крупных катионов, т.е. способностью их поглощать этим путем и удерживать. Наиболее прочно удерживаются (образуют сильные связи с атомами кислорода каркаса) более крупные и/или высоковалентные, чем кальций, катионы. Состав каркасообразующих *B*-катионов у минералов группы пирохлора при выщелачивании и обмене *A*-катионов не изменяется.

В корах выветривания карбонатитовых комплексов для пирохлора наиболее характерно вхождение ионообменным путем Ba и Sr, в меньшей мере K. Наиболее прочно удерживается Ba^{2+} , который сочетает крупный размер с двухвалентностью (еще более крупный, но одновалентный калий заметно слабее удерживается в цеолитных полостях пирохлора). Высокое сродство пирохлора к барию при ионном обмене обуславливает тот факт, что именно **баріопірохлор** оказывается главной катион-замещенной формой пирохлора в коре выветривания Ba,Sr-содержащих карбонатитов. Еще не так давно считавшийся редким, сегодня этот ниобат – рудный минерал Nb «номер один» в мире благодаря широкому развитию в корах выветривания карбонатитов месторождений Араша, Каталан I, Каталан II и Тапира в Бразилии.

Стронциопирохлор типичен для кор выветривания карбонатитов Енисейского кряжа (Чуктукон и др.), а **калипирохлор** – для аналогичных образований массива Луеш (ДР Конго).

В поздних гидротермалитах, связанных с щелочными комплексами, набор ведущих А-катионов в ион-замещенных формах пирохлора заметно шире: здесь это, кроме Ba и Sr, также U, REE, Pb, в подчиненных количествах Th, K. Например, обогащенные REE и/или Pb разновидности **уранпирохлора** выступают главным рудным компонентом комплексных U-Nb-Ta проявлений, связанных с гидротермально переработанными альбититами в северо-восточном экзоконтакте Ловозерского массива (Кольский п-ов).

Для подвергшихся низкотемпературному гидротермальному или гипергенному изменению тел редкометальных и редкометально-самоцветных гранитных пегматитов характерны А-дефицитные и катион-замещенные формы микролита. Например, в пегматитах Липовки (Ср. Урал) **висмутомикролит**, **уранмикролит** и **плюмбомикролит** развиваются катионообменным путем за счет «обычного» CaNa-микролита.

Висмутомикролит. Липовка, Ср. Урал.



Таким образом, высокотемпературные пироклор или микролит благодаря своей цеолитоподобной структуре выступают на позднегидротермальных и гипергенных стадиях в роли “ловушки” для крупноразмерных и/или высоковалентных катионов редких элементов – Sr, Ba, U, Th, *REE*, Pb, Bi, которые прочнее фиксируются в структуре, чем Na и Ca. Благодаря способности к избирательному удерживанию этих катионов минералы группы пироклора могут постепенно концентрировать их обменным путем из разбавленных растворов, если время «промывки» продолжительное. В результате, природный ионный обмен становится геохимическим фактором, способствующим концентрированию целого ряда редких элементов

«Необычные» А-катионы могут входить в минералы группы пирохлора не только обменным путем, но и при кристаллизации. Наибольшее разнообразие их наблюдается в гранитных пегматитах, обогащенных халькофильными элементами: здесь встречены члены подгрупп пирохлора, микролита, реже бетафита, резко обогащенные Pb, Bi, Sb, Sn, а также U, Cs.

В частности, отмечается парное вхождение в танталаты одновалентных катионов с трехвалентными: $\text{Na}^+ + \text{Bi}^{3+}$, $\text{Cs}^+ + \text{Sb}^{3+}$, $\text{Cs}^+ + \text{Bi}^{3+}$ (цезстибтантит, натровистантит: редкометальные пегматиты Вороных тундр на Кольском полуострове, Кёктогая в Китае, Берник Лейк в Канаде и др.).

В редкоземельных и щелочно-гранитных пегматитах распространены члены подгрупп пирохлора и бетафита, обогащенные U и/или REE всего ряда.



Плюмбомикролит

гора Плоская,
Зап. Кейвы,
Кольский п-ов



Кайма плюмбопирохлора
вокруг фергюсонита-(Y)

Широчайшая вариативность состава и легкость разнотипных замещений, в т.ч. гетеровалентных, во всех структурных позициях (а в А и Х также с участием вакансий и молекул воды) объясняют тот факт, что структурный тип пирохлора успешно «приспосабливается» к физико-химическим условиям очень широкого диапазона. Он практически всегда сохраняется неизменным (пространственная группа, метрика ячейки, позиции Уайкоффа): представителей производных от пирохлорового структурных мотивов в природе очень мало, как по числу видов, так и по массе (парабаромикролит, цезплюмтантит). Сильные ионообменные свойства тоже способствуют сохранению структурного типа пирохлора: в условиях сильно изменившегося химизма среды эти оксиды не растворяются, замещаясь другими фазами, а лишь частично изменяются химически, обменивая «ставшие неподходящими» катионы и анионы. Минералы группы пирохлора в том или ином количестве встречены практически во всех обстановках, где известны природные ниобаты и танталаты. Во многих случаях члены этой группы являются главными концентраторами Nb и Ta, а иногда также U, Ba, Sr, REE.

Члены группы пирохлора обычно образуют октаэдрические кристаллы, иногда с гранями куба, ромбододекаэдра или тетрагексаэдра; другие формы весьма редки.



Микролит. Топсхем,
Мэн, США.

Пирохлор.
Малоза, Малави.



Микролит. Алту Лигонья,
Мозамбик.

Они бывают окрашены в самые разнообразные цвета, но чаще всего наблюдаются коричневые до черных, желтые и оранжево-красные разновидности. Метамиктные и гидратированные разновидности имеют смолистый блеск, кристаллические низководные – сильный жирный до алмазного.



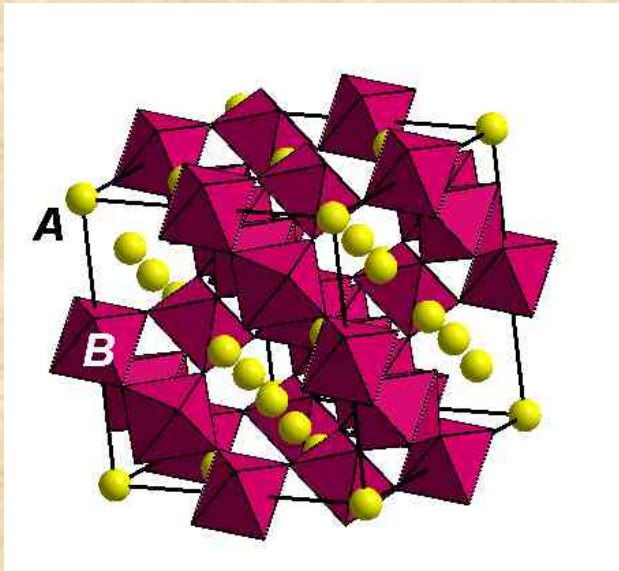
Сросток пирохлора
с цирконом.
Вишневые горы,
Ю. Урал.

Пирохлор.
Вулкан Фого,
Азорские о-ва,
Португалия.

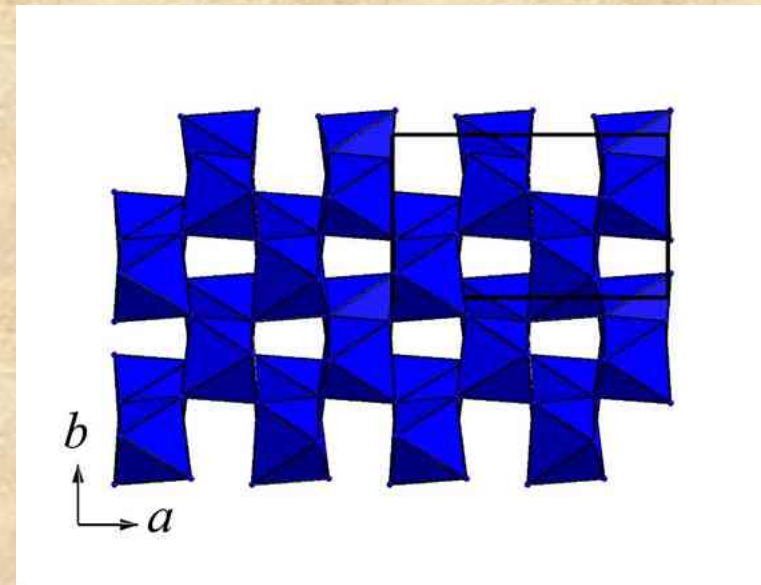


Микролит.
Дарай-Пич,
Афганистан.

Ниобиевые и танталовые представители структурных типов, производных от структурного архетипа брукита TiO_2 , играют не менее важную роль в концентрировании Nb и Ta в природе, чем члены группы пироклора. Они принципиально отличаются от пироклороподобных соединений плотностью структур и составом низковалентных катионов. В основе пироклоровых структур лежит «рыхлый», цеолитоподобный каркас из вершинно-связанных (Nb, Ta, Ti)-октаэдров, в обширных полостях которого располагаются крупные А-катионы, имеющие КЧ=8, производные же брукитового архетипа имеют плотные структуры, где все без исключения катионы заселяют шестивершинные полиэдры, в подавляющем большинстве случаев октаэдры. Октаэдры сочленяются по ребрам, образуя слои из зигзагообразных цепочек; в трехмерную постройку эти слои объединяются по общим вершинам октаэдров.



Пироклор

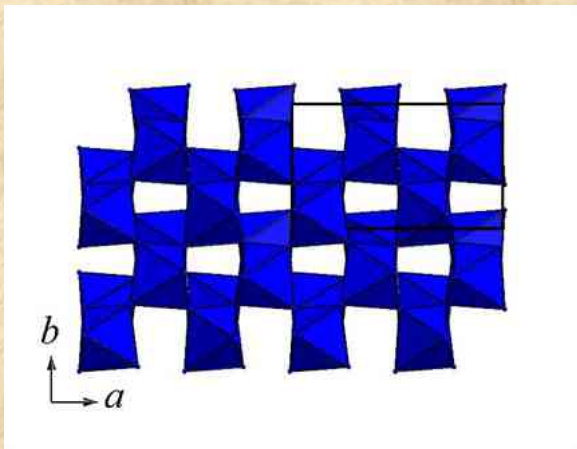


Брукит

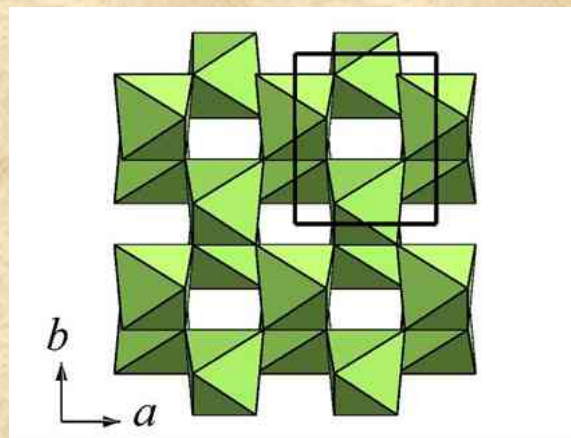
Соответственно, и низковалентные катионы здесь более мелкие, и их разнообразие невелико по сравнению с группой пирохлора: в первую очередь это Fe^{2+} (иногда с небольшим количеством Fe^{3+}) и Mn^{2+} , изредка Mg (группа колумбита); к ним могут добавляться Li (группа воджинита), Sc (группа иксиолита). Среди высоковалентных катионов резко преобладают Nb и Ta , но иногда встречаются минералы с видообразующими, занимающими собственные позиции Sn^{4+} , Ti (группа воджинита), W^{6+} (китианлингит, корагоит). Общая формула этих минералов – $M_x\text{O}_{2x}$.

У членов группы пирохлора основным «инструментом борьбы» за химическое и видовое разнообразие, а также «инструментом приспособляемости» к различным физико-химическим условиям является широкий изо- и гетеровалентный изоморфизм во всех позициях, катионных и анионных, при сохранении структурного типа. Тантало-ниобаты с брукитоподобными структурами «борются» за химическое разнообразие и, таким образом, за «выживание» в разных условиях иначе: различными способами упорядочения катионов. Здесь сохраняется топологический тип структуры, т.е. геометрия взаимного расположения полиэдров, но сильно варьирует характер и степень катионной упорядоченности, что позволяет осуществить значительные изменения в стехиометрии, в т.ч. в соотношениях разновалентных катионов. У ниобатов и танталатов с брукитоподобными структурами отсутствуют цеолитные свойства и способность к гидратации; катионные позиции всех типов у них как правило заняты полностью.

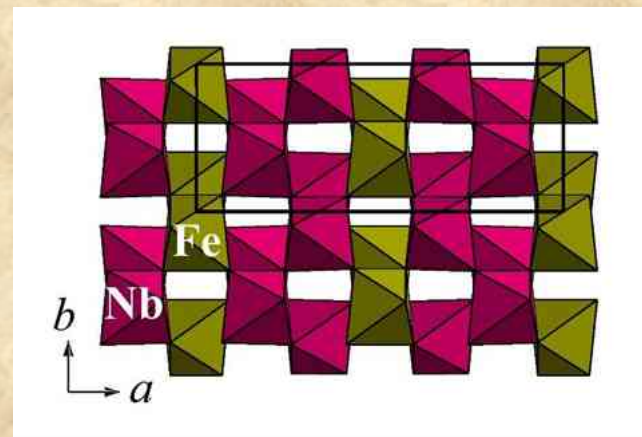
Для этих минералов известно пять структурных типов:
иксиолита, колумбита, воджинита, китианлингита и корагоита.



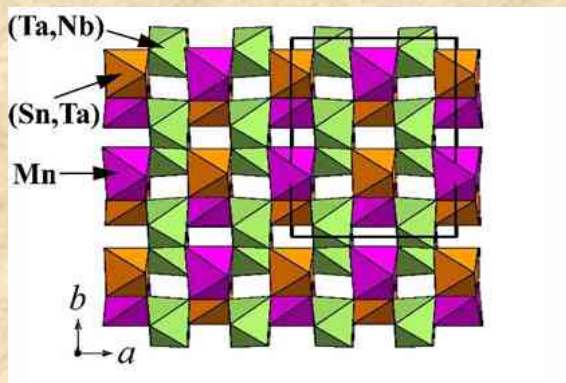
Брукит



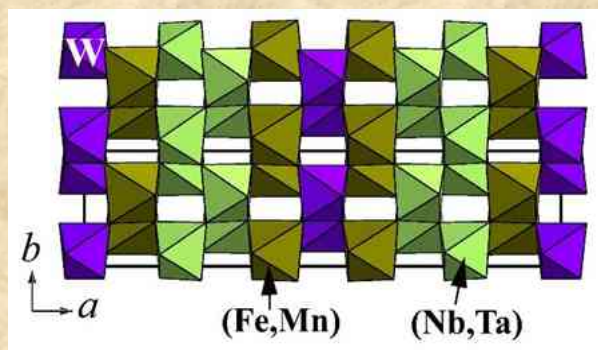
Иксиолит



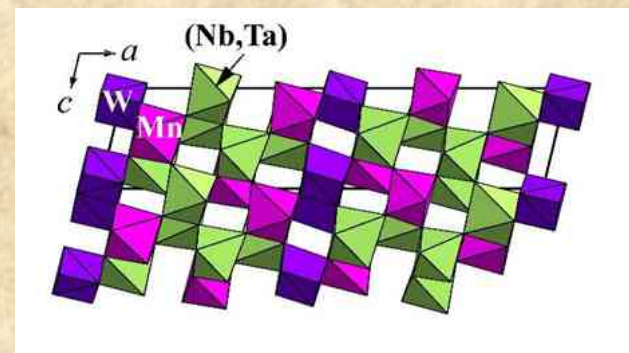
Колумбит



Воджинит

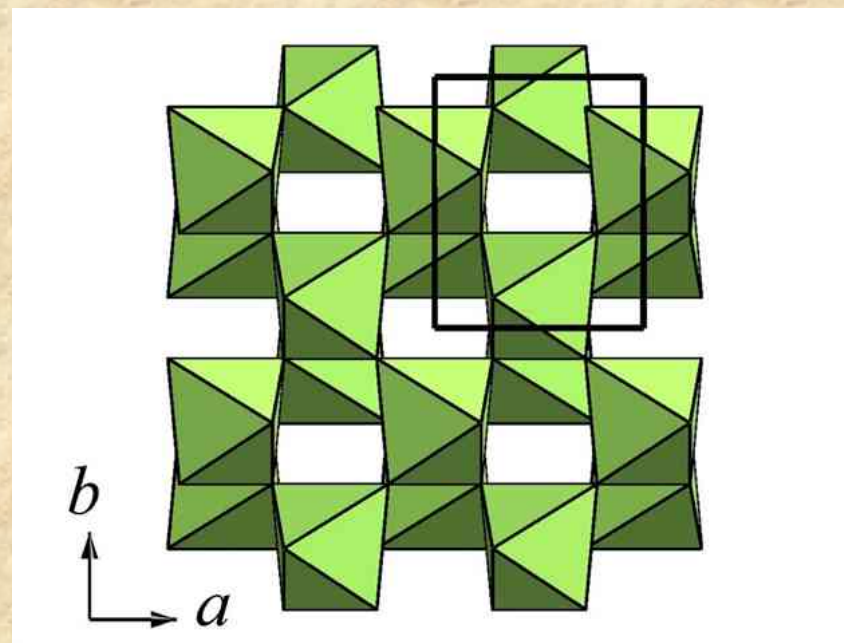


Китианлингит



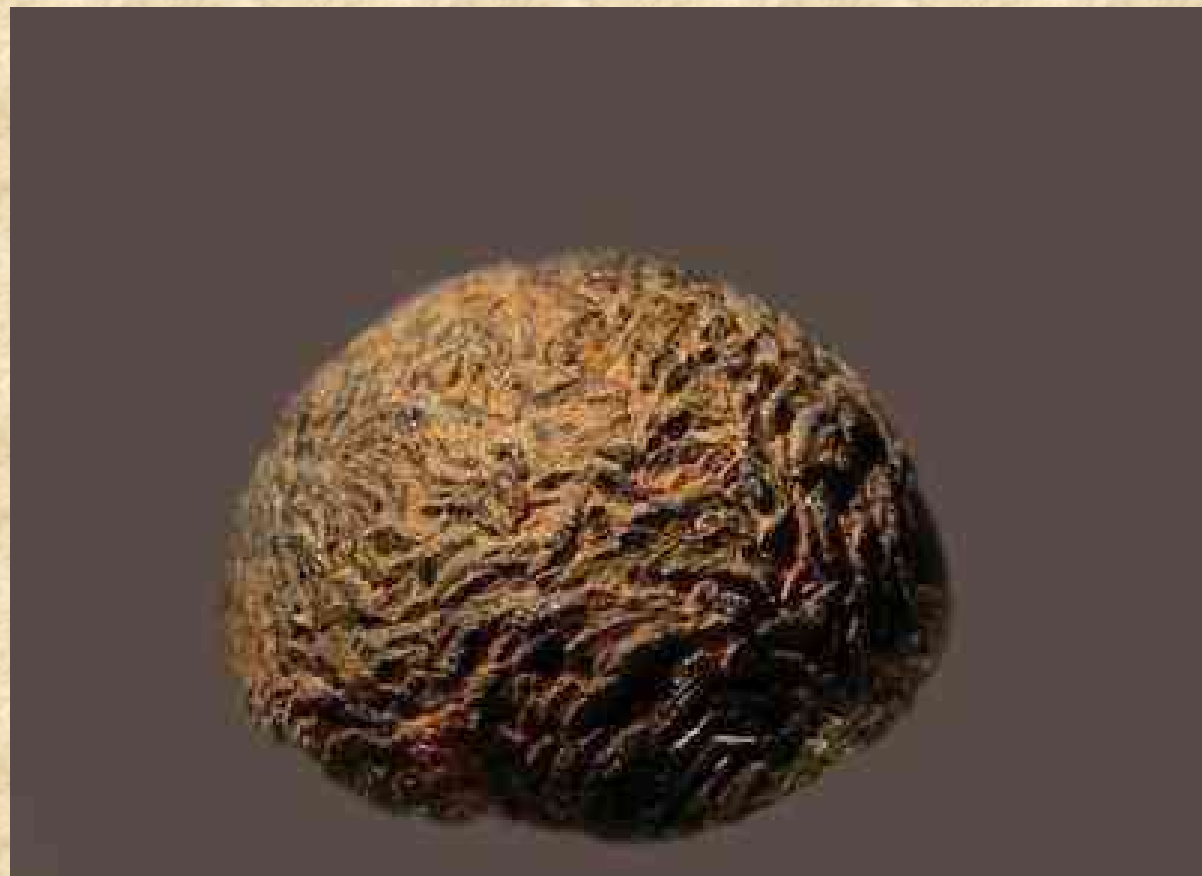
Корагоит

Катионно-разупорядоченные минералы относятся к **группе иксиолита**. Они кристаллизуются в структурном типе $\alpha\text{-PbO}_2$ (ромбические, пр. гр. *Pbcn*) и отвечают наиболее простой общей формуле MO_2 . У **иксиолита** преобладающим катионом M выступает Ta, у **ашанита** – Nb. Обязательным для членов группы иксиолита является вхождение в подчиненном количестве катионов более низковалентных, чем Ta(Nb), а именно Sn, Fe, Mn, Sc, Ti (иногда также присутствует и более высоковалентный W^{6+}). Соотношения этих второстепенных компонентов могут широко варьировать, и ни один из них в отдельности, как показали исследования последних десятилетий, не является необходимым: разупорядоченная структура типа иксиолита может стабилизироваться различными комбинациями разновалентных металлов.



Наиболее часто в природе главным стабилизатором выступает Sn вместе с Fe и/или Mn. Формулу типичного иксиолита можно записать как $(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_2$.

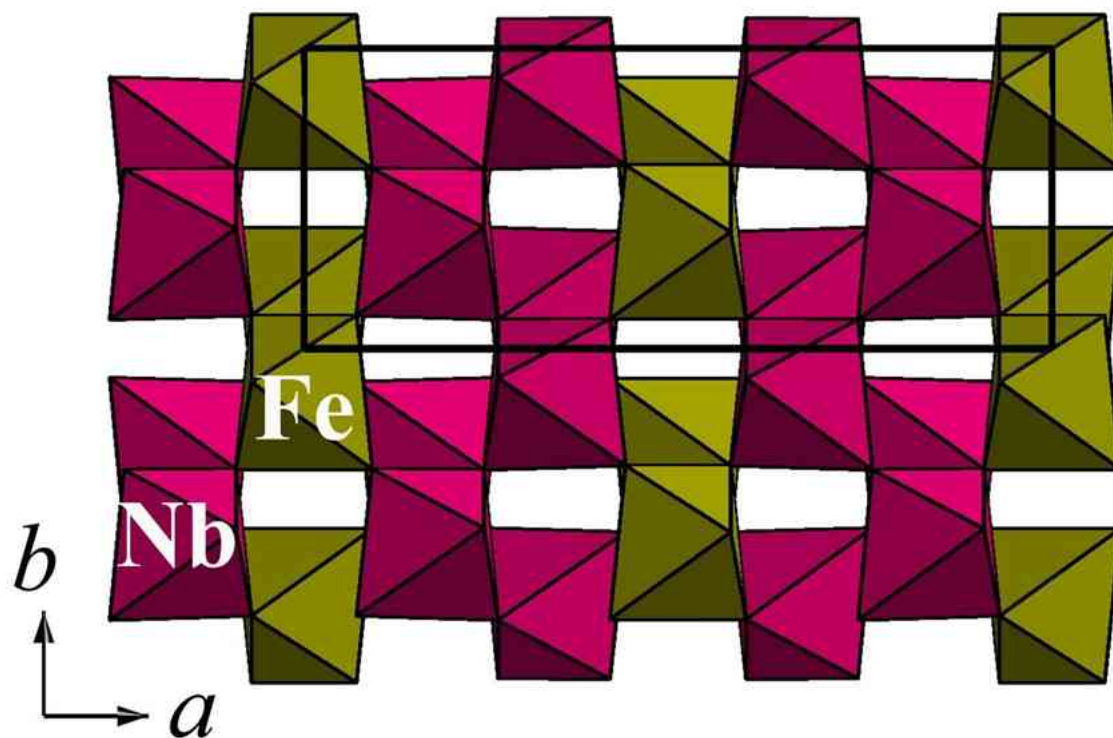
Структурный тип иксиолита обладает заметно большим сродством к Ta, чем к Nb: иксиолит распространен шире, чем ашанит.



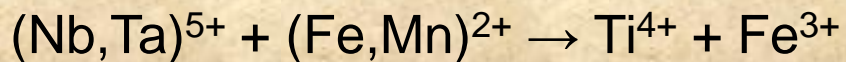
Ашанит. Алту Лигонья,
Мозамбик.

Упорядочение M -катионов по двум неэквивалентным позициям реализуется у минералов **группы колумбита**, имеющих общую формулу $A^{2+}B^{5+}_2O_6$, где $A = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}$, $B = \text{Nb}, \text{Ta}$.

Такое упорядочение приводит к утроению параметра ромбической ячейки a относительно иксиолита при сохранении той же пространственной группы $Pbcn$.



Минералы группы колумбита стехиометричны, содержания примесных компонентов в них как правило невысоки. Из сколь-либо значимых примесей могут присутствовать Ti, W⁶⁺ и Fe³⁺; схемы замещения:



и $2(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{W}^{6+}$. Ниобиевые члены группы называются колумбитами, танталовые – танталитами, видовое же название дается по преобладающему А-катиону:

ферроколумбит = колумбит-(Fe),

ферротанталит = танталит-(Fe),

манганоколумбит = колумбит-(Mn),

манганотанталит = танталит-(Mn),

магнезиоколумбит = колумбит-(Mg),

магнезиотанталит = танталит-(Mg).

Манганотанталит на мусковите.
Пала, Калифорния, США.



Магнезиальные члены группы очень редки, особенно магнезиотанталит (в т.ч. по причине различий в геохимических путях Mg и Ta), ферротанталит также достаточно редок, прочие же три минерала относятся к распространенным, особенно ферроколумбит. Сродство железистых представителей структурного типа колумбита к ниобию намного выше, чем к танталу: так, высокожелезистый танталит, близкий к конечному члену состава FeTa_2O_6 , не только неизвестен в природе, но и не синтезирован – вместо него всегда кристаллизуется диморф с упорядоченной рутилоподобной структурой – ферротапсиолит.

Марганцевые члены группы колумбита не проявляют такой избирательности и образуют полный ряд по Nb:Ta-отношению.

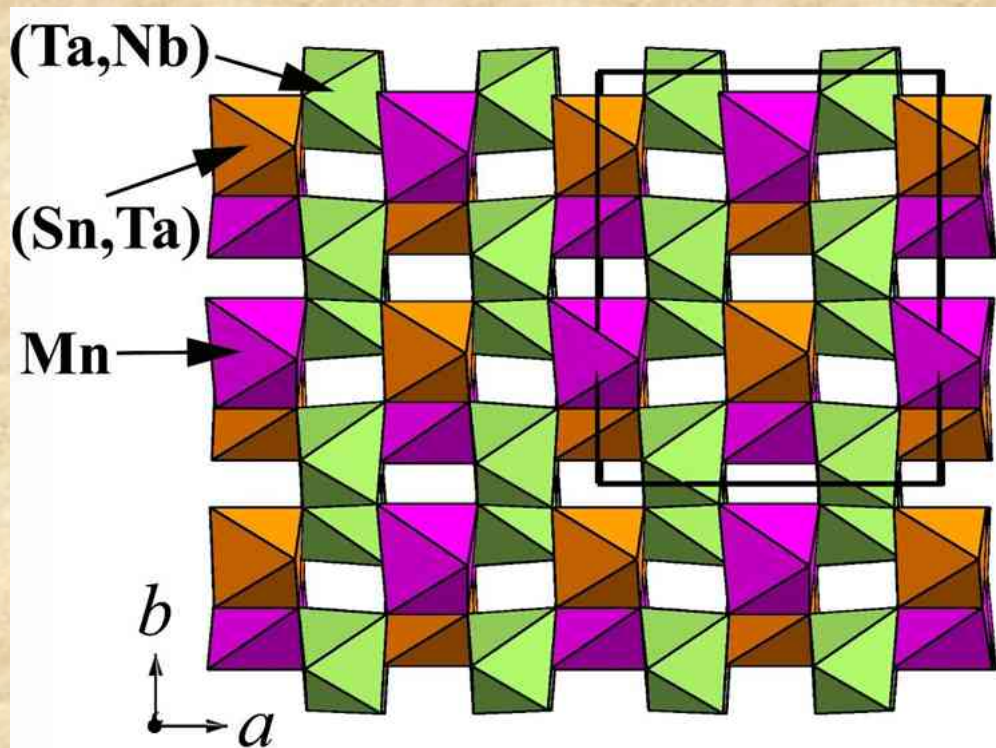


Ферроколумбит в кварце.
Этта, Ю. Дакота, США.

Более сложное катионное упорядочение приводит (при разном составе) к появлению представителей группы воджинита или же вольфрамовых минералов – китианлингита и корагоита.

Группа воджинита объединяет моноклинные ($C2/c$, параметры ячейки a и b удвоены по сравнению с иксиолитом, а угол моноклинности β составляет около 91°) танталаты с общей формулой $ABTa_2O_8$, где $A = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Li^+, B = Sn^{4+}, Ti^{4+}, Ta^{5+}$. Эти минералы обладают ярко выраженным сродством к танталу: представители воджинитового структурного типа не только с видообразующим, но и просто со сколь-либо существенным содержанием Nb неизвестны.

Воджинит

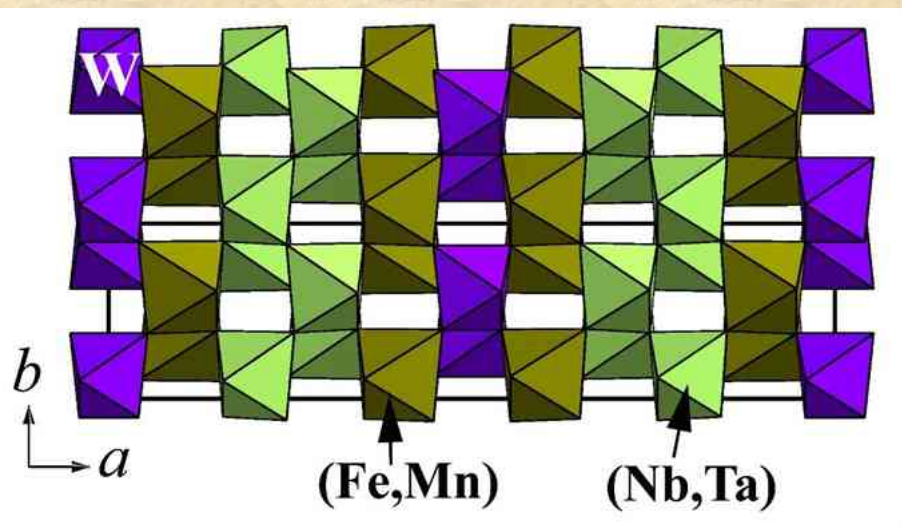


Китианлингит $\text{Fe}_2\text{Nb}_2\text{WO}_{10}$ (ромбический, $Pbcn$, параметр ячейки a пятикратно увеличен относительно иксиолита) демонстрирует структуру с послойным упорядочением катионов Fe, Nb и W.

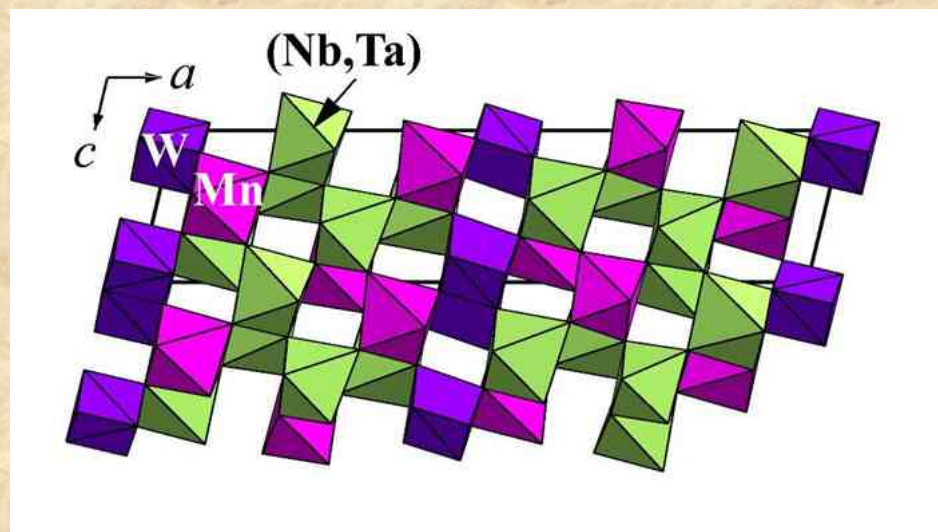
Корагоит $\text{Mn}_3(\text{Nb},\text{Ta},\text{Mn})_5\text{W}_2\text{O}_{20}$ (моноклинный, $P2_1$, ячейка отличается от китианлингитовой углом $\beta = 103.5^\circ$) имеет сходную структуру, но несколько другой тип упорядочения Mn и (Nb,Ta).

Оба этих минерала относятся к очень редким.

Они содержат около 30 мас.% W; при меньших концентрациях этого компонента упорядочения W-(Nb,Ta) не происходит.



Китианлингит



Корагоит

Отметим, что структура вольфрамита $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$ также относится к производным структурного архетипа брукита, но содержания Nb и Ta в вольфрамитах очень малы.

Ферберит и гюбнерит, даже содержавшие изоморфные примеси Nb и Ta при высоких температурах, претерпевают при остывании распад твердого раствора, сбрасывая эти компоненты в собственную колумбит-танталитовую фазу, образующую микровростки в вольфрамитовой матрице.

Из всех Nb, Ta-минералов со структурами, производными от брукитового архетипа, широко распространены только члены группы колумбита-танталита. **Ферроколумбит** – главный из них, формирующийся в достаточно широком диапазоне обстановок. Наиболее часто он связан с гранитоидами и их производными (пегматитами, метасоматитами), обычен в сиенитах и их дифференциатах, иногда встречается в карбонатитах, где развивается по пирохлору.

Ферроколумбит



Барра ди Салинас,
Минас Жерайс, Бразилия.

Гластонбери,
Коннектикут,
США



Мидлтаун,
Коннектикут,
США



В обстановках, обогащенных марганцем, формируется **манганоколумбит**. Наиболее часто он встречается в гранитных пегматитах, особенно редкометальных. По Fe:Mn-отношению серия колумбита характеризуется непрерывным изоморфизмом.

Манганоколумбит



Бетафо, Мадагаскар



Виджеццо, Пьемонт, Италия

Манганотанталит – главный минерал тантала в большинстве редкометальных гранитных пегматитов. **Ферротанталит** встречается там же, но существенно реже, и как правило представлен высокомарганцовистыми разновидностями, находящимися по соотношениям А-катионов в интервале составов $\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}$ – $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$.



Манганотанталит.
Бакфилд, Мэн, США.



Ферротанталит. Линополис,
Минас Жерайс, Бразилия.

Колумбиты и танталиты образуют призматические, таблитчатые, пластинчатые, игольчатые кристаллы, часто сдвойникованные. В размерах они могут достигать первых десятков сантиметров (в пегматитах); известны почти мономинеральные скопления этих минералов, по массе приближающиеся к тонне. Как правило эти минералы черные с металловидным блеском, но с повышением величины Mn:Fe-отношения у них появляется красноватый оттенок, а самые высокомарганцовистые разновидности колумбита и особенно танталита (не содержащие Fe^{3+}) могут быть красными, оранжево- или коричнево-красными, прозрачными, с алмазным блеском. Такой «ювелирный» манганотанталит встречается в полостях редкометально-самоцветных пегматитов Афганистана, Мозамбика, Бразилии.



Манганотанталит.
Алту Лигонья,
Мозамбик.



Воджинит и **иксиолит** бывают существенными концентраторами тантала и олова в редкометальных (Калба, Вост. Казахстан; Вишняковское, Вост. Саян; Вороны тундры, Кольский п-ов), реже в редкометально-самоцветных (Минас Жерайс, Бразилия) гранитных пегматитах, но обычно уступают по количеству манганотанталиту и микролиту. Они редко образуют четкие кристаллы. Обычно эти танталаты встречаются в виде грубозернистых агрегатов коричневого, красно-коричневого или черного (железистые разновидности) цвета, вросших в агрегаты альбита, кварца, мусковита, лепидолита, берилла.



Иксиолит. Гундлебо, Швеция.



Воджинит.
Линопалис,
Минас Жерайс,
Бразилия.

В пегматитах Калбы встречаются сложные сростки минералов групп воджинита и колумбита, а также псевдоморфозы иксиолита по торолиту $\text{Sn}^{2+}(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6$.

Кристаллы воджинита

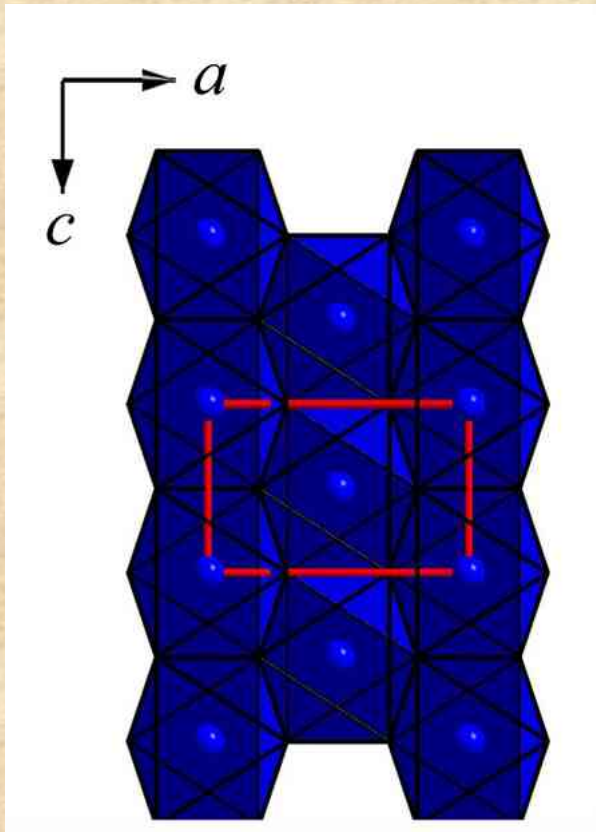


Агрегат воджинита, литиоводжинита и манганотанталита

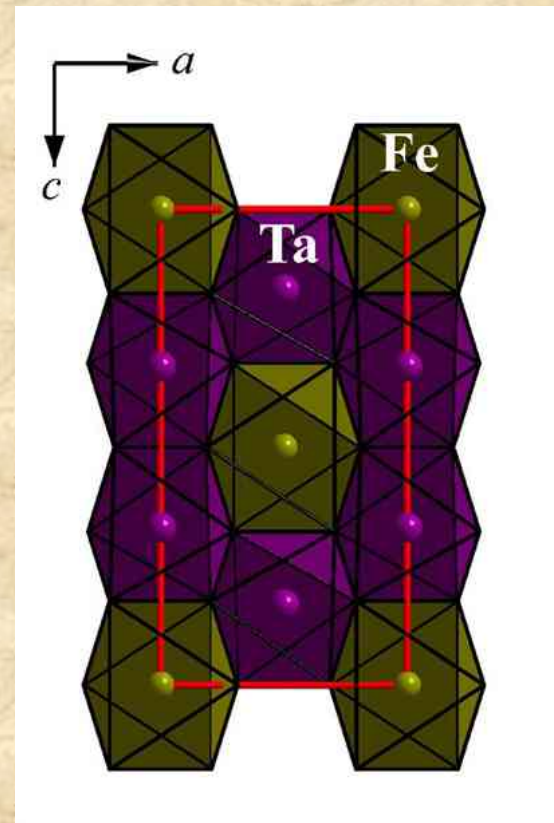


Огневка, Калба, Вост. Казахстан

Минералы ряда **ферротапсиолит** FeTa_2O_6 – **манганотапсиолит** MnTa_2O_6 диморфны танталитами. Если структура последних является производной от структурного архетипа брукита, то тапиолиты имеют так называемую трирутиловую структуру: производную от структуры рутила, тоже тетрагональную ($P4_2/mnm$), но с утроенным параметром ячейки с за счет упорядочения (Fe,Mn) и Ta.

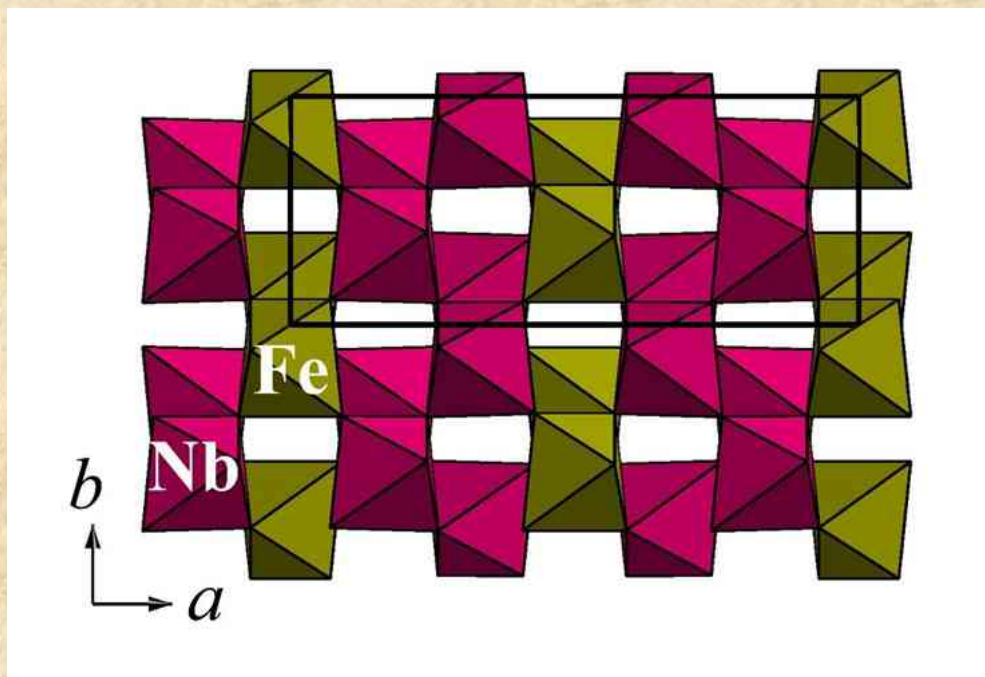


Рутил

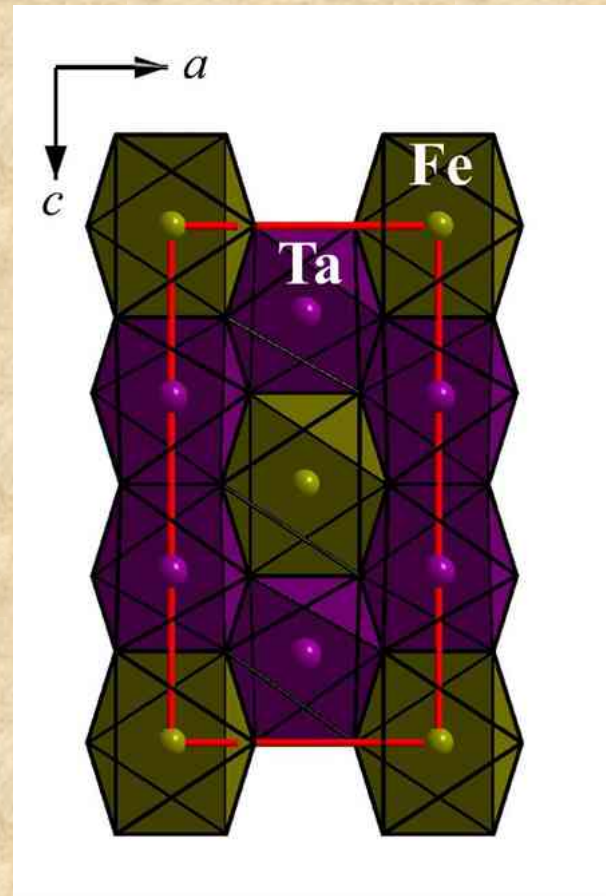


Тапиолит

Эти минералы (как и их синтетические аналоги) имеют очень сильное сродство к Fe и Ta, но не к Mn и Nb. Ниобиевый аналог тапиолита синтезировать не удастся, и в природе он неизвестен. Типичные образцы ферротапиолита – минерала с симметричными Ta-октаэдрами – из разных месторождений содержат очень мало Nb и Mn.



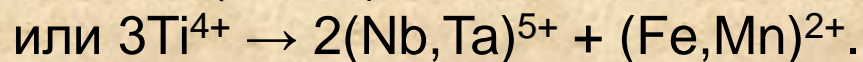
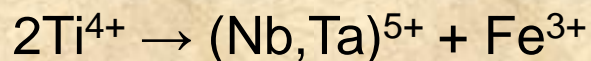
Колумбит



Тапиолит

Манганотапиолит крайне редок, тогда как ферротапиолит – достаточно обычный минерал редкометальных гранитных пегматитов, где он образует кристаллы и коленчатые двойники железно-черного цвета, аналогичные по морфологии рутиловым. Они иногда достигают 10 см (Минас Жерайс, Бразилия).

В собственно **рутил** (без упорядочения и, соответственно, без утроения элементарной ячейки) может входить до 30 мас.% Nb+Ta. Они в связке с железом замещают титан по схемам:



FeNb-разновидность рутила носит историческое название ильменорутил, а FeTa-разновидность – стрюверит. Последний встречается достаточно редко и в основном в гранитных пегматитах, тогда как ильменорутил распространен широко. Он может быть одним из важных концентраторов ниобия и тантала в дифференциатах гранитоидов и сиенитов повышенной щелочности.



Ферротапиолит. Фремонт, Вайоминг, США.

Для редкометальных и редкометально-самоцветных гранитных пегматитов достаточно характерны специфические ниобо-танталаты трехвалентных сурьмы и висмута – ромбические минералы **группы стибиотанталита**, образующие непрерывную систему твердых растворов

стибиотанталит SbTaO_4 –

стибиоколумбит SbNbO_4 –

висмутоколумбит BiTaO_4 –

висмутотанталит BiTaO_4 .

Стибиотанталит



Мави, Нуристан, Афганистан



Гималайя Майн, Сан Диего, Калифорния, США.

У этих минералов наблюдается отчетливое сродство к Та: танталовые члены группы, особенно стибитотанталит, встречаются намного чаще ниобиевых и нередко образуют крупные кристаллы призматической или таблитчатой формы (до 10-15 см: стибитотанталит – в пегматитах Мозамбика, Южной Калифорнии и Бразилии, висмутотанталит – в Кёктогае, Китай). Свежий стибитотанталит прозрачный, бесцветный, желтый (иногда очень яркий) или коричневый; он легко изменяется с выпадением тонкой «сыпи» самородной сурьмы, что придает индивидам минерала серую до почти черной окраску. Висмутотанталит обычно имеет черный цвет.



Стибитотанталит.
Муяне, Мозамбик.



Висмутотанталит. Липовка, Ср. Урал.

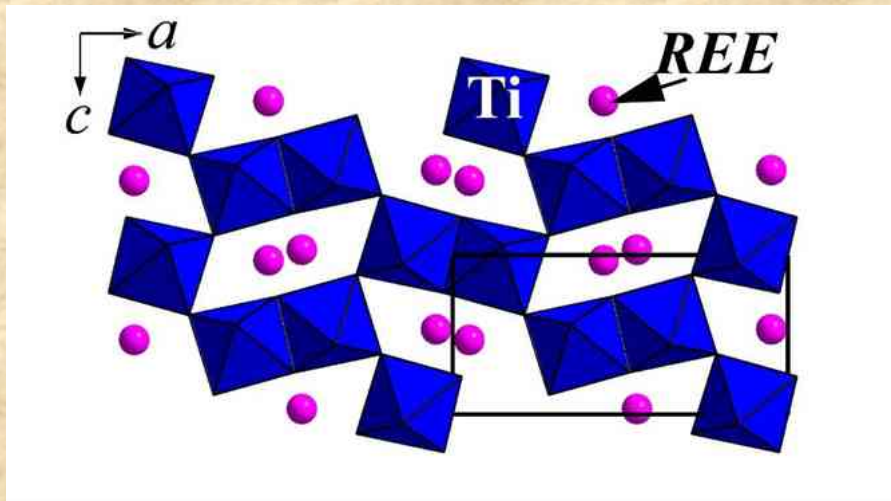
По видовому разнообразию и по массе среди редкоземельных оксидов с видообразующими Nb и Ta резко преобладают ниобаты и титано-ниобаты. Танталаты с *REE* очень малочисленны и редки, тогда как целый ряд ниобатов и титано-ниобатов *REE* относится к широко распространенным: это, кроме лопарита и редкоземельных пироксенов, представители структурных типов эшинита, эвксенита, фергюсонита, фергюсонита-бета и самарскита. Минералы **групп эшинита и эвксенита** диморфны. Они имеют общую формулу AB_2O_6 , подобно членам группы колумбита и серии тапиолита, в отличие от которых демонстрируют в позициях *B* широкий изоморфизм между Nb(Ta) и Ti, а в позициях *A* – между *REE* и Ca. При вхождении в обе позиции существенных количеств низковалентных катионов часть атомов O может замещаться OH-группами.



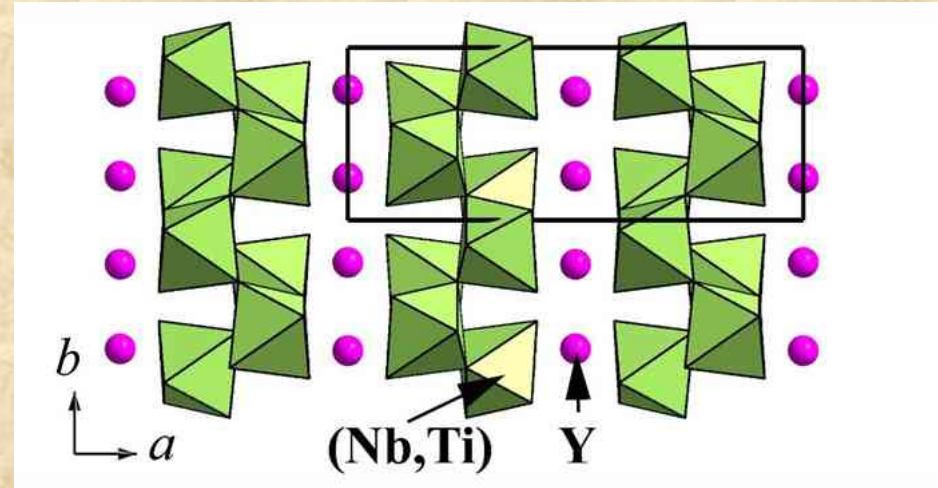
Эвксенит-(Y). Бетсибока, Мадагаскар.

Структура минералов группы эшинита построена на основе каркаса из *B*-октаэдров, в полостях которого находятся катионы *A*.

В основе структур минералов группы эвксенита лежат гофрированные слои из октаэдров *B*, «переложенные» слоями из крупных *A*-катионов.



Эшинит



Эвксенит

Группа эшинита объединяет собственно эшиниты $REE(Ti, Nb)_2(O, OH)_6$, ниобозэшиниты $REE(Nb, Ti)_2O_6$ (видообразующие $REE = Ce, Nd, Y$), танталэшинит-(Y) $(Y, Ca)(Ta, Ti, Nb)_2O_6$, виджеецит $(Ca, REE)(Nb, Ti)_2O_6$ и ринерсонит $Ca(Ta, Nb)_2O_6$.

В группу входят эвксенит-(Y) $Y(Nb, Ti)_2O_6$, тантэвксенит-(Y) $(Y, Ca)(Ta, Nb, Ti)_2O_6$, поликраз-(Y) $Y(Ti, Nb)_2(O, OH)_6$, уранополикраз $(U, Y)(Ti, Nb)_2O_6$ и ферсмит $CaNb_2O_6$.

Эвксенит-(Y).
Анказобе,
Мадагаскар.



Ферсмит. Виджеццо, Пьемонт, Италия.

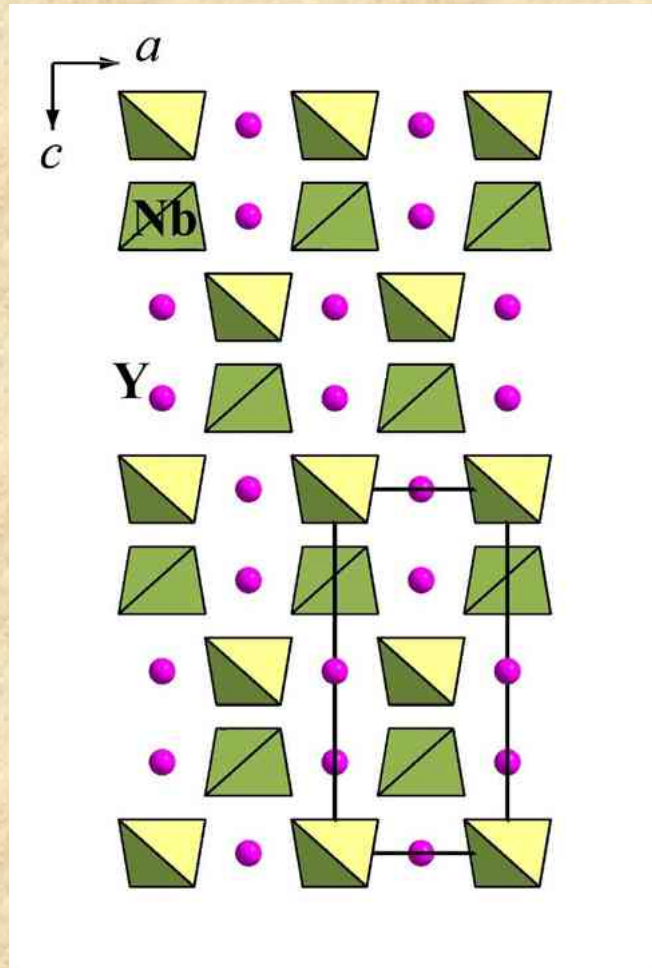


В отличие от представителей групп эшинита и эвксенита, члены **групп фергюсонита и фергюсонита-бета** – «почти чистые» ниобаты, содержащие титан лишь в виде небольшой примеси. Крупные катионы в этих минералах представлены только REE^{3+} . Их общая формула $(REE)BO_4$, где $B = Nb, Ta$ [единственный танталовый минерал форманит-(Y) – аналог фергюсонита-(Y)], а видообразующие $REE = Y, Nd, Ce$.

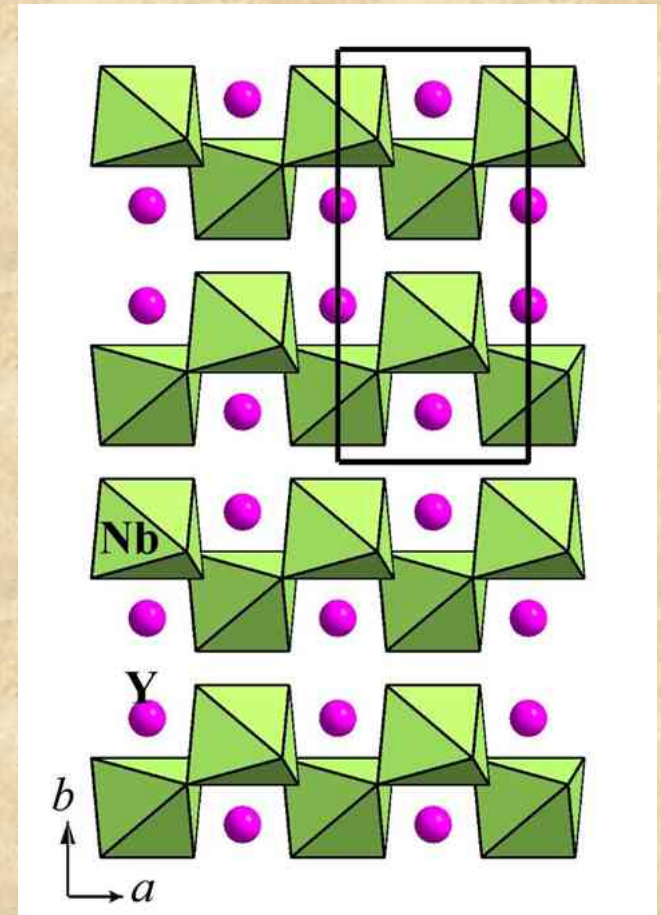


Фергюсонит-(Y).
Мадаваска, Онтарио, Канада.

Несмотря на близость названий, в структурном отношении фергюсониты и фергюсониты-бета сильно различаются. Тетрагональные фергюсониты обладают структурой типа шеелита: Nb в них тетраэдрически координирован, и эти тетраэдры изолированные. Основа структуры моноклинных фергюсонитов-бета – зигзагообразные цепочки из реберно-связанных Nb-октаэдров.



Фергюсонит



Фергюсонит-бета

Самарскит-(Y) $YFe(Nb,Ta)_2O_8$ и его урановый аналог **ишикаваит** $(U,Y)Fe(Nb,Ta,Ti)_2O_8$ в природе всегда метамиктны, и судить об их кристаллохимии приходится по косвенным признакам – на прокаленном материале и по аналогии с родственными синтетическими фазами. Для протофаз этих минералов можно предположить упорядоченное распределение *REE(U)* и Fe и структурное родство с членами группы колумбита. Последнее подтверждается и тем, что самарскит и колумбит часто дают ориентированные сростки («оннеродит»

Закономерный сросток самарскита-(Y) с колумбитом (черный). Дивинезия, Минас Жерайс, Бразилия.



Наибольшее разнообразие ниобатов и титано-ниобатов *REE* наблюдается в гранитных пегматитах, в первую очередь редкоземельного типа и щелочно-гранитных. Крупные скопления эвксенита-(Y) обнаружены в пегматитах Приладожья и Алакертти (Карелия), а в пегматитах Ильменских гор (Ю. Урал), Южной Норвегии, Мадагаскара, Техаса к нему добавляется самарскит-(Y). Иттриевые минералы серии эшинита распространены в щелочно-гранитных метасоматитах (Тува; Норвегия), а фергюсониты образуют значительные скопления в пегматитах щелочных гранитоидов (Зап. Кейвы, Кольский п-ов; Халдзан-Бурэгтэг, Монголия).

Самарскит-(Y).
Тсараманга, Мадагаскар.



Из цериевых титано-ниобатов сколь-либо распространены только члены серий эшинита и пирохлора. Классические проявления эшинита-(Ce) и ниобоэшинита-(Ce), как и ферсмита, связаны с сиенит-пегматитами и фенитами Ильмено-Вишневогорского комплекса на Южном Урале.

Редкоземельные титано-ниобаты в большинстве случаев содержат примеси U или/и Th, благодаря чему как правило метамиктны. Во многих случаях по составу главных компонентов эти минералы похожи между собой (члены серий эвксенита, эшинита и пирохлора), и тогда диагностика этих ставших рентгеноаморфными оксидов осуществляется по составу примесей и по форме кристаллов, если они сохранились от протофаз.



Эвксенит-(Y). Самирези, Мадагаскар.

На изломе такие минералы обычно имеют сильный смолистый блеск, а окраска их варьирует от коричневой и желтой разных оттенков до черной. Обособления редкоземельных тантало-ниобатов в пегматитах и метасоматитах, иногда совместные с цирконом и монацитом-(Ce), достигают сотен килограммов.



Фергюсонит-(Y).
Амбалабе, Мадагаскар.

Важную роль в концентрировании Nb и Ta во многих массивах щелочной формации играют оксиды **группы перовскита**.

Собственно перовскит CaTiO_3 в целом ряде щелочно-ультраосновных, карбонатитовых и нефелин-сиенитовых комплексов бывает заметно обогащен Nb (до 3–5, изредка даже до 25 мас.%; эту разновидность называют дизаналитом). Вхождение Nb в перовскитоподобные минералы осуществляется по двум схемам гетеровалентного изоморфизма, которые можно назвать

луешитовой $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Nb}^{5+}$

и латраппитовой $2\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Nb}^{5+}$.

Луешит. Луеш, ДР Конго.



Собственно **луешит** NaNbO_3 и **латраппит** $(\text{Ca,Na})(\text{Nb,Fe,Ti})\text{O}_3$ – достаточно редкие минералы, открытые в карбонатитах щелочных массивов Луеш (ДР Конго) и Ока (Квебек, Канада), соответственно, где они образуют черные кубические кристаллы. Луешит распространен и в других щелочно-ультраосновных массивах (это, например, Ковдор, Вуориярви, Салланлатва и Хибины в Карело-Кольском регионе), как в карбонатитах, так и в силикатных щелочных породах.



Латраппит. Ока, Квебек, Канада.

Особое место занимает **лопарит** – аналог перовскита, в котором кальций практически полностью заменен на пару ($\text{Na} + \text{LREE}$), а часть титана замещена ниобием. Из перовскита лопарит $(\text{Na}, \text{LREE})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$ можно получить в результате комбинированных замещений по двум схемам – лопаритовой $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{REE}^{3+}$ и луешитовой $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Nb}^{5+}$. В агпаитовых и ультраагпаитовых породах расслоенного комплекса Ловозерского щелочного плутона на Кольском полуострове лопарит является раннемагматическим, кумулятивным минералом; он обогащает уртиты, малиньиты, ювиты, фойяиты, луявриты, где ассоциирует с нефелином, KNa -полевыми шпатами, щелочным амфиболом, содалитом, лампрофиллитом, эвдиалитом и др. В высокощелочных пегматитах Ловозера, Хибин (Кольский полуостров), Бурпалы (Сев. Прибайкалье) лопарит присутствует в значительных количествах. Это черный или темно-коричневый минерал с металловидным блеском, как правило формирующий характерные двойники прорастания псевдокубов или псевдокубооктаэдров (как и у перовскита, симметрия лопарита как правило ромбическая, но высокотемпературная протофаза кубическая).



Двойник лопарита.
Хибины, Кольский п-ов.

В группу франконита объединяются высоководные тетраниобаты с общей формулой $A_{1-2}Nb_4O_{11} \cdot 8-10H_2O$, где $A = Na$ (**франконит**), Ca (**хошелагаит**) или Mg (**терновит**). Их структуры не изучены, но близость стехиометрии, рентгеновских характеристик, морфологии и свойств однозначно указывает на тесное родство этих минералов, которые характеризуются самым малым среди природных титано-тантало-ниобатов числом катионов с высокими силовыми характеристиками (Nb) на единицу объема. Это позволяет с большой долей вероятности предположить, что в основе их структуры лежит очень низкоплотный октаэдрический Nb -каркас, т.е. это своего рода широкопористые «оксидные цеолиты», а не соединения со слоистыми структурами, подобные безводным тетратанталатам иртышиту $Na_2(Ta,Nb)_4O_{11}$ и кальцитантиту $CaTa_4O_{11}$ с плотными структурами.



Франконит. Сент-Илер, Квебек, Канада.

Представители группы франконита известны только в позднегидротермальных парагенезисах в щелочных массивах и кристаллизуются всегда в полостях, где дают сферолиты и сноповидные агрегаты тонковолокнистых кристаллов жемчужно-белого цвета (Франкон и Сент-Илер в Квебеке, Канада; Vuoriaarvi, Kovdor и Хибины в Карело-Кольском регионе; Вишневые горы на Южном Урале). Возможно, франконит – минерал, наиболее насыщенный крупными катионами (Na) – во всех случаях был исходной фазой, кристаллизовавшейся из раствора, а хошелагаит и терновит являются продуктами его природного катионообменного преобразования, осуществлявшегося при понижении активности Na по схемам: $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}(\text{Mg})^{2+} + \square$ или $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}(\text{Mg})^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

Ниобиевые силикооксиды представляют собой особую группу, не имеющую среди минералов аналогов в кристаллохимическом отношении. В их структурах атомы кислорода, не связанные с кремнием, превосходят по числу те, что входят в состав Si-тетраэдров.

Типичными представителями этих минералов являются

натрокомаровит $\text{Na}_6\text{CaNb}_6[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{O}_{14}\text{F}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

и его лишенный натрия гидратированный аналог

комаровит $\text{CaNb}_6[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{O},\text{OH})_{14}(\text{OH},\text{F})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

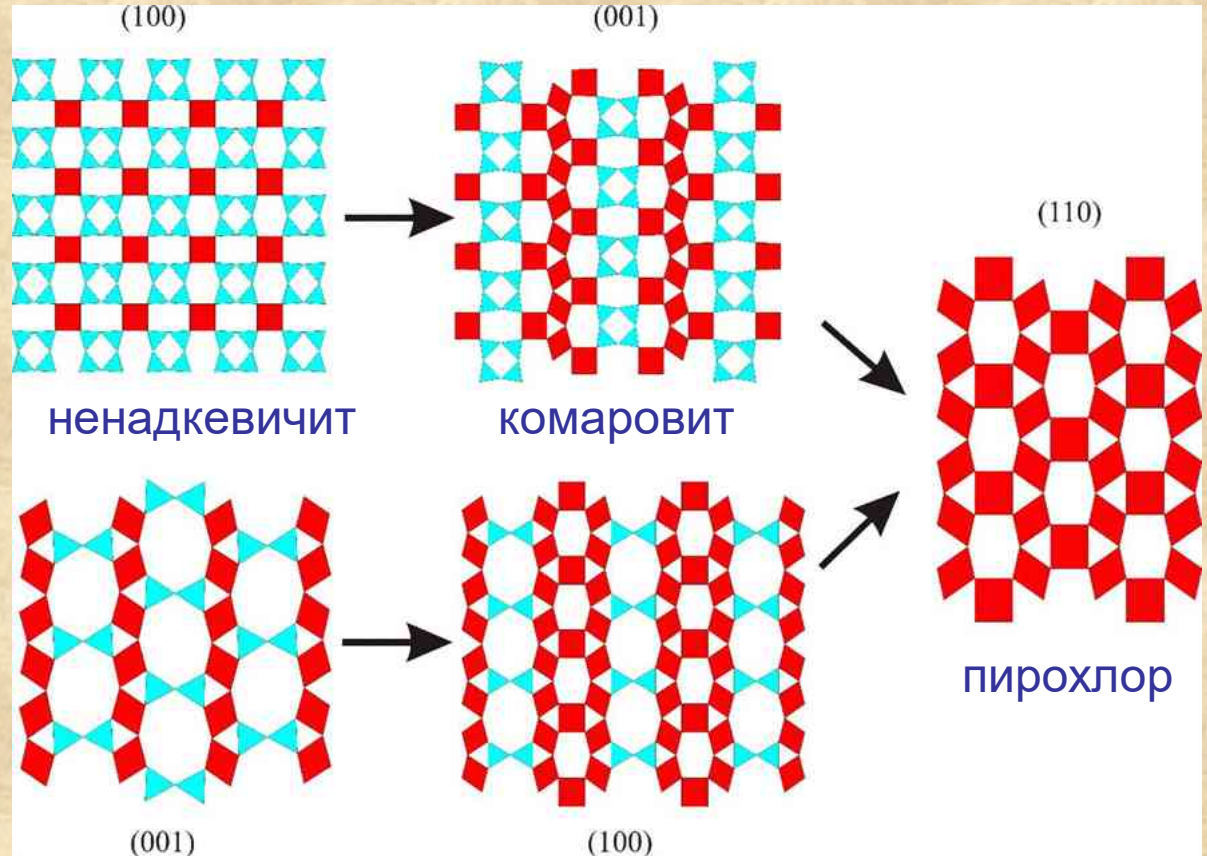
Они известны в дифференциатах агпаитовых пород трех щелочных массивов: Ловозера, Хибин (Кольский п-ов) и Илимаусака (Юж. Гренландия).

В структуре комаровита блоки пирохлорового типа, образованные Nb-октаэдрами и восьмивершинниками крупных катионов (Na, Ca) “переложены” изолированными четырехчленными кремнекислородными кольцами $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ лабунцовитового типа.

Между этими кольцами и пирохлоровыми блоками находятся каналы, внутри которых локализованы дополнительные атомы Na (КЧ=10) и молекулы H_2O .

Место комаровитов в общей схеме эволюции ниобиевой минерализации высокощелочных пегматитово-гидротермальных систем обусловлено их структурно-химическими особенностями: эти минералы возникают как промежуточный продукт при колебаниях активности кремнезема в агпаитовых гидротермалитах. В соответствии с направлением эволюции химизма растворов происходит и смена ниобиевых фаз. При постепенном снижении активности SiO_2 реализуется следующая схема:

<< Nb-силикаты группы лабунцовита → натрокомаровит → комаровит → Nb-оксиды группы пирохлора >>.



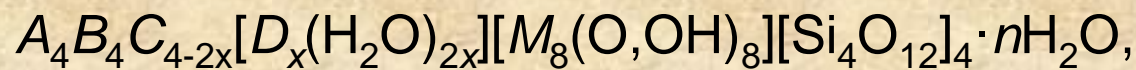
При росте активности кремнезема наблюдается обратная картина:
<< Nb-оксиды → натрокомаровит → Nb-силикаты группы лабунцовита >>.
Легкость таких трансформаций, вероятно, во многом обусловлена тем, что новообразованные фазы могут заимствовать от своих предшественников готовые структурные модули – пирохлороподобные оксидные блоки или же кремнекислородные кольца.

Не исключено, что присутствие Si (до нескольких мас.%) во многих опубликованных анализах пирохлора, в том числе электронно-зондовых, обусловлено именно нахождением в его индивидах «силикооксидных дефектов» – комаровитоподобных фрагментов

Силикаты **группы лабунцовита** – типичные концентраторы Nb в высокощелочных гидротермалитах многих массивов. Иногда они дают существенные скопления (Хибины, Ловозеро, Ковдор и Вуориярви в Карело-Кольском регионе; Сент-Илер в Квебеке, Канада). В этой группе сейчас известно 30 минеральных видов, и 9 из них являются собственно ниобиевыми (содержат до 40 мас.% Nb_2O_5).



В основе всех лабунцовитоподобных структур лежит уникальный каркас смешанного типа: цепочки вершинно-связанных *M*-октаэдров, занятых атомами титана и/или ниобия, скреплены между собой кольцами $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, а в структурах некоторых представителей группы – еще и дополнительными *D*-октаэдрами. Каркас содержит полости и каналы, где располагаются крупные щелочные и щелочноземельные катионы и молекулы воды. Общая кристаллохимическая формула минералов группы лабунцовита имеет вид ($Z = 1$):



где $n \gg 8$; $x = 0-2$; видообразующие компоненты:

$A = \text{Na}, \text{Ca}, \square$;

$B = \text{K}, \text{Na}, \square$;

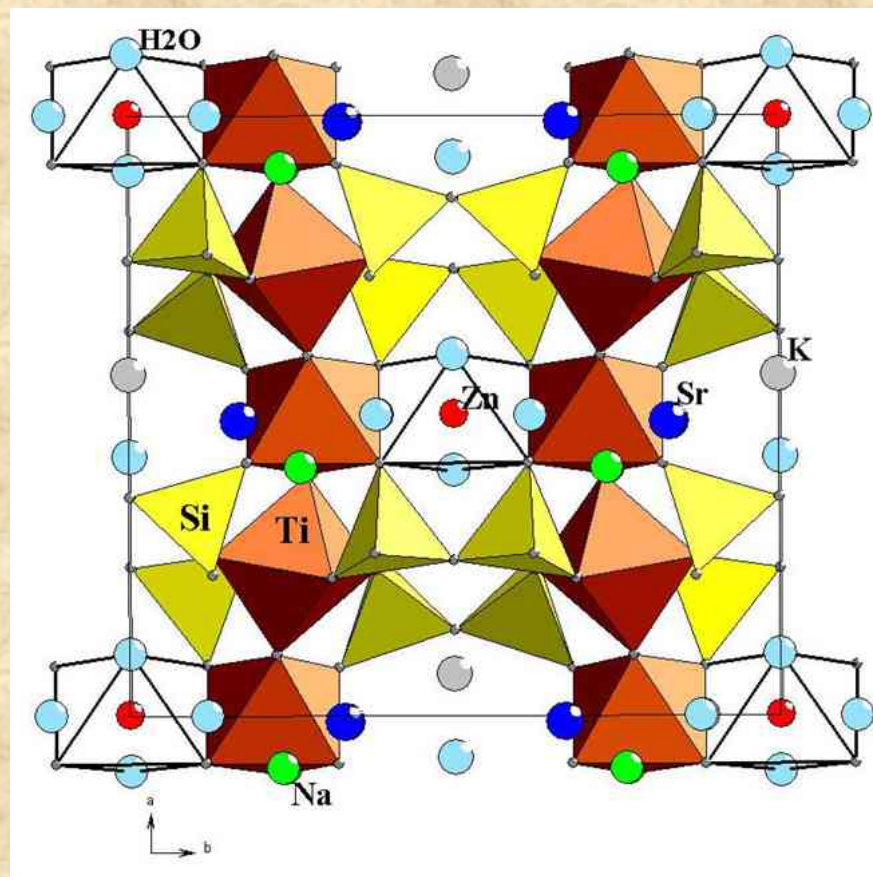
$C = \text{K}, \text{Ba}, \square$;

$D = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Na}, \square$;

$M = \text{Ti}, \text{Nb}$.

Члены группы лабунцовита являются уникальными «сепараторами катионов»: в структурах некоторых из них число разнотипных позиций, по которым могут упорядочиваться катионы, достигает семи, в т.ч. зафиксировано частичное упорядочение Ti и Nb в разнотипных *M*-октаэдрах.

Кристаллическая структура
алсахаровита-Zn
 $\text{NaSrKZn}(\text{Ti}, \text{Nb})_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ –
минерала группы лабунцовита с высокой
степенью катионной упорядоченности.



Среди ниобиевых гетерофиллосиликатов наиболее интересен и важен **вуоннемит** $\text{Na}_{11}\text{Nb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_3(\text{F},\text{OH})$. Он широко распространен в ультраагпаитовых пегматитах Ловозерского щелочного комплекса (Кольский п-ов) и является в них главным концентратом ниобия. Развита вуоннемит и в ультраагпаитовых образованиях массивов Илимаусак (Юж. Гренландия) и Сент-Илер (Канада). Содержание этого минерала в периферических частях некоторых пегматитов и гидротермалитов Ловозера достигает 5-10% от объема пород.

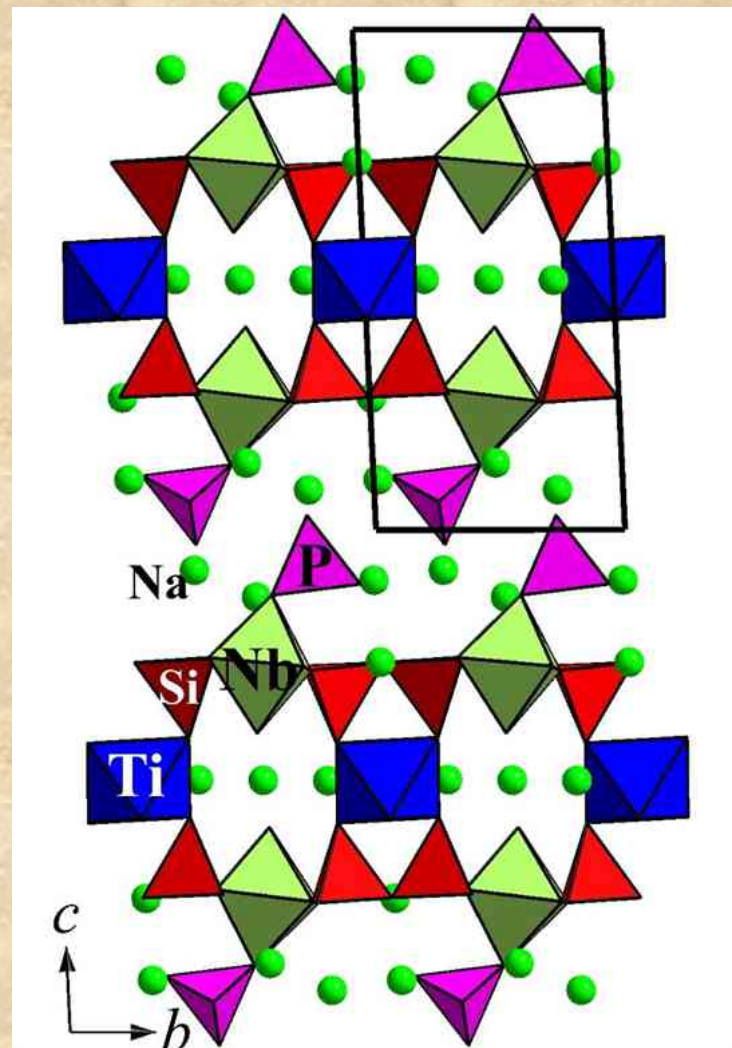


Кристалл вуоннемита.
Ловозеро, Кольский п-ов.

Основу структуры вуоннемита составляют трехслойные пакеты, в которых сердечник из связанных по ребрам Ti- и Nb-октаэдров экранируется с двух сторон слоями, состоящими из изолированных Nb-октаэдров и диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Эти трехслойные пакеты чередуются с двухэтажными натрий-фосфатными слоями $[\text{Na}_3\text{PO}_4]_2$.

Такая структура очень неустойчива за счет слабой связи между слоями разного типа, и на поздних стадиях минералообразования, когда понижается щелочность среды, вуоннемит легко изменяется: происходит сначала вынос фосфата натрия, а потом разрушается и NbTiSi-блок.

Эта нестойкость является причиной того, что вуоннемит не сохраняется близ дневной поверхности, и поэтому открыт он был только в 1972 году, позже, чем многие другие минералы, являющиеся, как теперь ясно, продуктами его изменения – эпистолит (1899), ненадкевичит (1955), герасимовскит (1957), илимаусит (1968), натрокомаровит (1969), комаровит (1971).



Вуоннемит

Nb:Ti \approx 2.

Nb

Nb⁵⁺, Nb/Ti-

Nb>Ti;

Ti>Nb.

30

20

Первой ступенью процесса изменения вуоннемита практически всегда является вынос фосфата натрия и гидратация с переходом в **эпистолит** $\text{Na}_4\text{Nb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH},\text{F})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, сохраняющий в силикатной части основной структурный мотив протоминерала. Уже по эпистолиту развиваются другие ниобиевые силикаты, силикооксиды и, наконец, оксиды



Псевдоморфоза
эпистолита по вуоннемиту.
Ловозеро, Кольский п-ов.

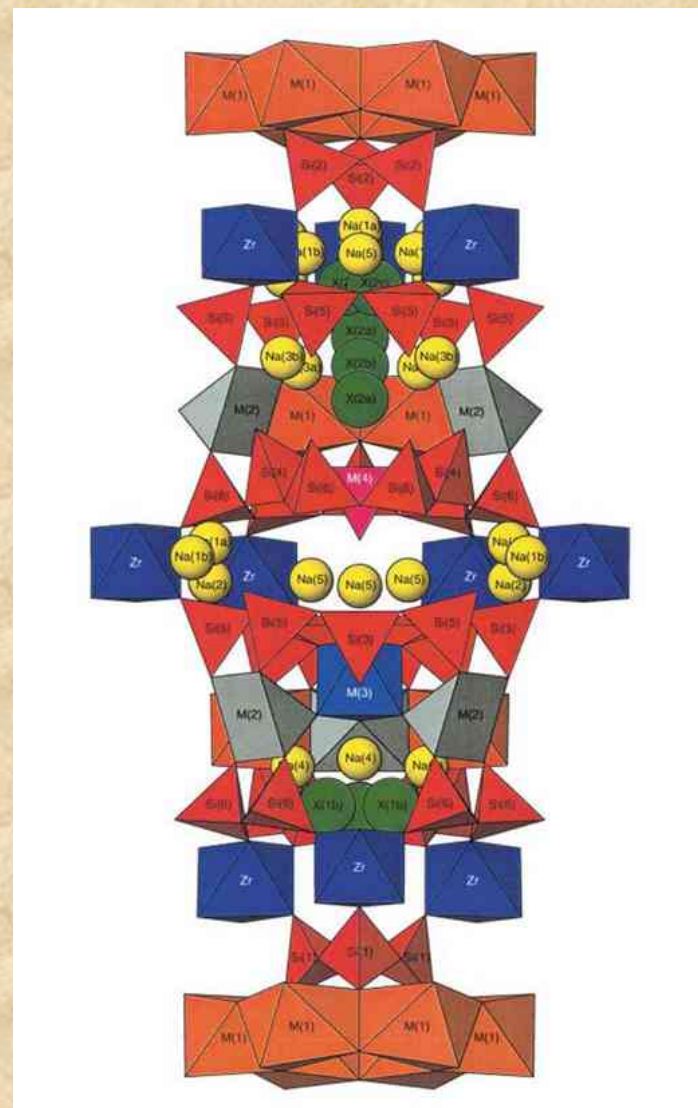
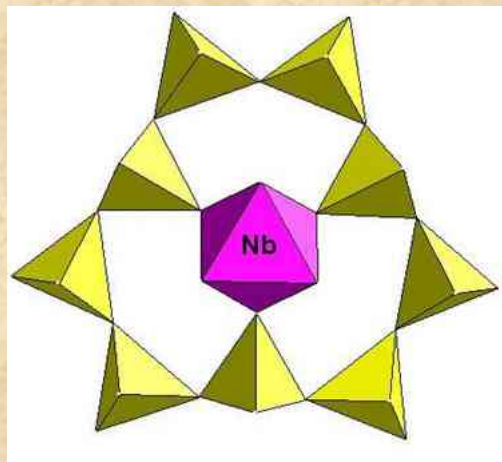
Силикаты **группы эвдиалита** содержат не так много ниобия (обычно не более 1-2 мас.%), но масштабы их распространения очень значительны, и эти минералы выступают важными концентраторами Nb и Ta в агпайтовых массивах, а в некоторых породах – главными. От ранних к поздним генерациям минералов группы эвдиалита содержание ниобия растет.

Он занимает в их структурах особую позицию – «вставной» октаэдр в центре девятичленного кремнекислородного кольца, и даже при столь невысоких содержаниях ниобия 10 членов группы оказываются его собственными минералами.

Подчеркнем, что тантал в эвдиалитах может входить в другую позицию – вместе с Fe.

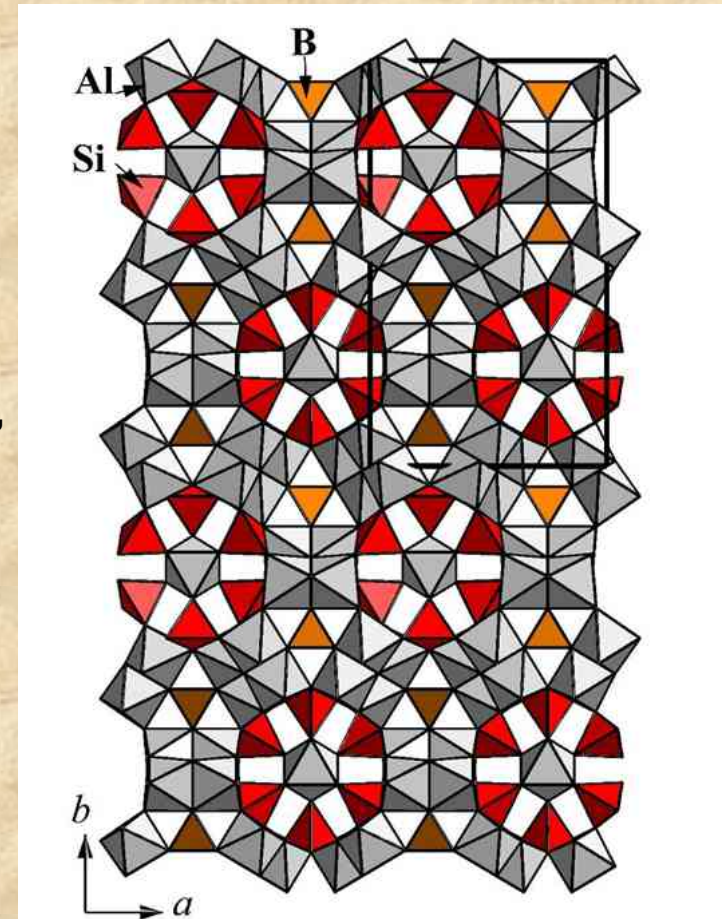


Фекличевит.
Ковдор, Кольский п-ов.



Кроме редкой разновидности эвдиалита из Посус ди Калдас (Бразилия), тантал в природных силикатах известен в существенных количествах только в составе минералов **группы дюмортьерита**. Основу их структур составляет псевдокаркас, образованный Al-октаэдрами; в нем выделяется два типа колонок, в одной из которых октаэдры связаны по граням, а в другой – по ребрам. В относительно узких каналах тригонального сечения располагаются изолированные треугольники BO_3 . Наполнение широких каналов гексагонального сечения может быть различным.

В дюмортьерите $(\text{Al}, \square)\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{BO}_3)(\text{O}_{2.25}\text{OH}_{0.75})$ в центре этих туннелей расположены Al-октаэдры, а в родственном ему **холтите** $(\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{Al}_6(\text{Si}_{2.1}\text{Sb}_{1.0}\text{As}_{0.15})\text{O}_{12}(\text{BO}_3)(\text{O}, \text{OH}, \square)_3$ эти позиции совместно заняты Al и Ta. Октаэдры (Al, Ta) связаны со стенками октаэдрического Al-псевдокаркаса тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$, часть из которых в холтите замещена на тетраэдры $[\text{Sb}^{5+}\text{O}_4]$ и $[\text{As}^{5+}\text{O}_4]$.



Дюмортьерит

Холтит содержит до 14.5 мас.% Ta_2O_5 и при этом редко более 0.3 мас.% Nb_2O_5 . Он встречается в редкометальных пегматитах с высоким Ta/Nb-отношением, залегающих в глиноземистых породах (Вороньи Тундры, Кольский п-ов; Гринбушес, Австралия; Цклари, Польша). С ним ассоциируют лепидолит, эльбаит, альбит, различные танталаты.

Между дюмортьеритом и холтитом существует серия твердых растворов.



Холтит. Вороньи тундры, Кольский п-ов.

Недавно обнаружено, что ниобий способен проявлять в природе и халькофильные свойства. Его сульфиды **эдгарит** FeNb_3S_6 и **эплексит** $(\text{Nb}, \text{Mo}, \text{W})\text{S}_2 \cdot (\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_{1+x}$ обнаружены пока только в специфической ассоциации в фенитизированном ксенолите глиноземистых пород в Хибинском щелочном массиве (Кольский п-ов). Вхождение ниобия в сульфиды облегчается сильным сродством к нему слоистых молибденитоподобных структур: синтетический NbS_2 изоструктурен молибдениту MoS_2 и вольфрамиту WS_2 . Оба хибинских сульфида ниобия имеют структуры, производные от молибденитового структурного архетипа, а в сульфидном модуле валлериитоподобного минерала эплексита Nb изоморфен с Mo и W.