

## НИОБИЕВЫЕ РУТИЛЫ ИЗ Cr–V-СОДЕРЖАЩИХ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД СЛЮДЯНСКОГО КОМПЛЕКСА (Южное Прибайкалье)

Л.З. Резницкий<sup>1</sup>, Е.В. Скляр<sup>1,2</sup>, Л.Ф. Суворова<sup>3</sup>, С.В. Канакин<sup>4</sup>, Н.С. Карманов<sup>5</sup>, И.Г. Бараш<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия

<sup>2</sup> Дальневосточный федеральный университет, 690950, Владивосток, ул. Суханова, 8, Россия

<sup>3</sup> Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А, Россия

<sup>4</sup> Геологический институт СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а, Россия

<sup>5</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

В параметаморфических породах слюдянского кристаллического комплекса (Южное Прибайкалье) с хром-ванадиевой минерализацией содержится аксессуарный ниобиевый рутил с необычно высокими для метаморфитов содержаниями  $Nb_2O_5$  — от 10—12 до 20—25, иногда до 36—37 мас. %. Вхождение в структуру рутила  $Nb^{5+}$  компенсируется  $Cr^{3+}$  и  $V^{3+}$ . Концентрации  $Cr_2O_3$  в рутилах достигают 16 мас. %,  $V_2O_3$  — 8 мас. %, в редких случаях до 20 мас. %. Распределение компонентов примесей Nb, Cr и V в рутилах очень неоднородно вплоть до микромасштабов, не зависит от *PT*-параметров и связано с кинетическими особенностями кристаллизации минералов парагенезиса.

*Рутил, ниобий, хром, ванадий, изоморфизм, метаморфизм.*

## NIOBIAN RUTILE IN Cr–V-BEARING ROCKS OF THE SLUDYANKA METAMORPHIC COMPLEX (Southern Baikal area)

L.Z. Reznitsky, E.V. Sklyarov, L.F. Suvorova, S.V. Kanakin, N.S. Karmanov, and I.G. Barash

Cr–V-bearing rocks of the Sludyanka metamorphic complex in the Southern Baikal area contain accessory niobian rutile with Nb contents unusually high for metamorphic rocks (10–12 to 20–25 wt.%  $Nb_2O_5$ , or, occasionally, up to 36–37 wt.%). Incorporation of  $Nb^{5+}$  into the rutile structure is balanced by  $Cr^{3+}$  and  $V^{3+}$ , which reach 16 wt.%  $Cr_2O_3$  and 8 wt.% (or, rarely, up to 20 wt.%)  $V_2O_3$ . The distribution of Nb, Cr, and V in rutile is very uneven, down to the microscale. It does not depend on *PT* conditions being rather controlled by crystallization kinetics of minerals competing with rutile in the paragenesis.

*Rutile, niobium, chromium, vanadium, isomorphism, metamorphism*

### ВВЕДЕНИЕ

Рутилы обладают значительной изоморфной емкостью относительно довольно широкого круга элементов, включая высокозарядные (HFSE), для которых в ряде пород рутил основной минерал-хозяин. Отсюда повышенный интерес к химии рутила, поскольку HFSE широко используются как геохимические индикаторы при анализе многих геологических процессов, в частности, магматизма в субдукционных зонах. Среди изоморфных примесей высокозарядных элементов в рутилах наиболее обычен ниобий, т. е. чаще других встречается. Nb-содержащие рутилы с концентрациями  $Nb_2O_5$  от долей до нескольких процентов в аксессуарных количествах присутствуют во многих типах горных пород Земли, в том числе в эклогитах, мантийных нодулах, в сростках и включениях в алмазах, в кимберлитах, а также в лунных породах и метеоритах [El Goussy, 1971; Marvin, 1971; Hlava et al., 1972; Шлюкова и др., 1986; Ryerson, Watson, 1987; Rossmann, Smyth, 1990; Brenan et al., 1994; Sobolev et al., 1997; Sobolev, Yefimova, 2000; Rudnick et al., 2000; Zack et al., 2002; Schmidt et al., 2009; Соболев и др., 2011; и др.].

Значительно менее распространены рутилы с высоким (от 10—12 до 20—25 мас. % и более) содержанием  $Nb_2O_5$ , за отдельными исключениями встречающиеся только в гранитоидах, главным образом редкометалльных гранитах и пегматитах. Такие рутилы впервые были обнаружены более 150 лет назад и первоначально выделялись в отдельный минеральный вид с формулой  $Fe_xTi_{3-x}(Nb, Ta)_{2x}O_6$  или  $(Ti, Nb, Fe)_3O_6$ , названный ильменорутилом по месту открытия в Ильменских горах на Урале. В отечественных статьях еще в 60-х годах прошлого века он продолжает фигурировать как ильменорутил [Корнетова, 1963; Минералы..., 1965], но в зарубежных источниках в тот же период описывается как разновидность рутила — ниобиевый (niobian) рутил [Дир и др., 1966], и примерно с 60—70-х годов XX века большинство исследователей используют именно этот термин (хотя официально ильменорутил как само-

стоятельный минеральный вид был дискредитирован только в 2007 г.). Предельная граница по содержанию  $Nb_2O_5$  для ниобиевого рутила (ильменорутила) не оговаривалась, и в настоящей статье условно, только учитывая резкое различие в распространенности, к ниобиевым отнесены рутилы с содержанием  $Nb_2O_5$  более 10—12 мас. %, а с меньшими концентрациями — к Nb-содержащим (Nb-bearing).

Метаморфическим породам присущи исключительно Nb-содержащие рутилы, концентрации Nb в которых чаще всего находятся в пределах десятков—сотен г/т, реже от 0.1 до 1 % [Zacke et al., 2004; Luvizotto, Zack, 2009; Luvizotto et al., 2009]. Метаморфиты с Cr- и(или) V-минерализацией не составляют исключения, при характеристике рутилов из них Nb обычно даже не упоминается. Среди достаточно многочисленных описаний Cr-V-содержащих метаморфитов только в двух случаях отмечались рутилы с заметными концентрациями Nb — хромсодержащие кварциты архейского зеленокаменного пояса Гати Хосахолли, Индия, в рутилах из которых зафиксировано 3.61 мас. %  $Nb_2O_5$  [Raase et al., 1983], и кварциты с Cr-минерализацией из Северо-Западного Нельсона, Новая Зеландия, с содержанием в рутиле около 4 %  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  [Challis et al., 1995]. На таком фоне несомненный интерес представляют ниобиевые рутилы из Cr-V-содержащих метаморфических пород слюдянского комплекса, выделяющиеся не только содержаниями Nb, но практически не имеющие аналогов среди природных рутилов по сочетанию высоких концентраций Nb, Cr и V.

### УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Особенности состава, генезиса и геологическая обстановка нахождения Cr-V-содержащих пород Южного Прибайкалья неоднократно рассматривались ранее [Васильев и др., 1981; Конев и др., 2001; Резницкий и др., 2011] и здесь характеризуются фрагментарно.

Метаморфические породы с Cr-V-минерализацией, содержащие аксессуарный ниобиевый рутил, составляют до 5—6 % нормального разреза слюдянской серии, одного из стратоподразделений слоистых толщ Хамардабанского метаморфического террейна, входящего в состав Центрально-Азиатского складчатого пояса. Исследования проводились в Южном Прибайкалье, в высокометаморфизованной части террейна, которая примыкает к выступу фундамента Сибирской платформы и выделяется как слюдянский кристаллический комплекс. Региональный метаморфизм комплекса, достигавший гранулитовой фации умеренных давлений, имел место в ордовике, а накопление вулканогенно-осадочного протолита происходило, вероятно, в конце неопротерозоя [Котов и др., 1997; Kovach et al., 2013].

Породы, о которых идет речь, известны под местным названием «кварц-диопсидовые» и считаются метаморфическими производными кремнисто-доломитовых осадков. Для кварц-диопсидовых пород характерны слоисто-полосчатые текстуры — чередование полос-слоек (от 0.5 до 5—10 см) существенно кварцевого и существенно диопсидового состава. Породы отличаются очень низкими содержаниями оксидов Ti, Fe и Mn (0.0n %), Na и K (0.0n—0.n %) и глинозема (от 0.1 до 1—2 %  $Al_2O_3$ ). Значительная часть кварц-диопсидовых пород обогащена фосфором и может классифицироваться как метафосфориты (до 10—60 % фторапатита).

Другая характерная особенность группы кварц-диопсидовых пород — локально повышенные концентрации Cr и V и, соответственно, присутствие спорадичной очень разнообразной Cr-V-минерализации. Спектр установленных здесь минералов хрома и ванадия и Cr-V-содержащих минералов включает силикаты (клинопироксены, гранаты, слюды, хлориты, эпидоты, тремолиты), простые и сложные Cr-V и Ti-Cr-V-оксиды, турмалины, титаниты, сульфиды и ряд новых минеральных видов [Конев и др., 2001]. К Cr-V-содержащим минералам относятся и нередко обнаруживаемые в этой ассоциации аксессуарные рутилы, в том числе Nb-содержащие и ниобиевые.

Концентрации ниобия в кварц-диопсидовых породах обычно находятся в пределах от 0.2 до 1—2, редко 5 г/т, и рутилы из них относятся к Nb-содержащим (преимущественно первые проценты  $Nb_2O_5$ ). Собственно ниобиевые рутилы в них встречались исключительно в виде микровключений в других минералах, чаще в Ti-V-оксидах. Из более чем 100 образцов только в двух установлены относительно высокие концентрации Nb — 15.1 и 43.3 г/т, и именно в этих образцах были обнаружены кристаллы ниобиевых рутилов доступных для исследований размеров. Оба образца относятся к типичным разновидностям кварц-диопсидовых пород, т. е. сложены чередующимися полосами кварцевого и диопсидового состава. Помимо породообразующих кварца и Cr-V-содержащих диопсида и ретрометаморфического тремолита, второстепенного кальцита породы содержат Cr-V-минералы, преимущественно в кварцевых полосах: гранаты ряда голдманит—уваровит, Cr-V-шпинелиды, карелианит—эсколаит, Cr-V-содержащие диоктаэдрические слюды и титанит.

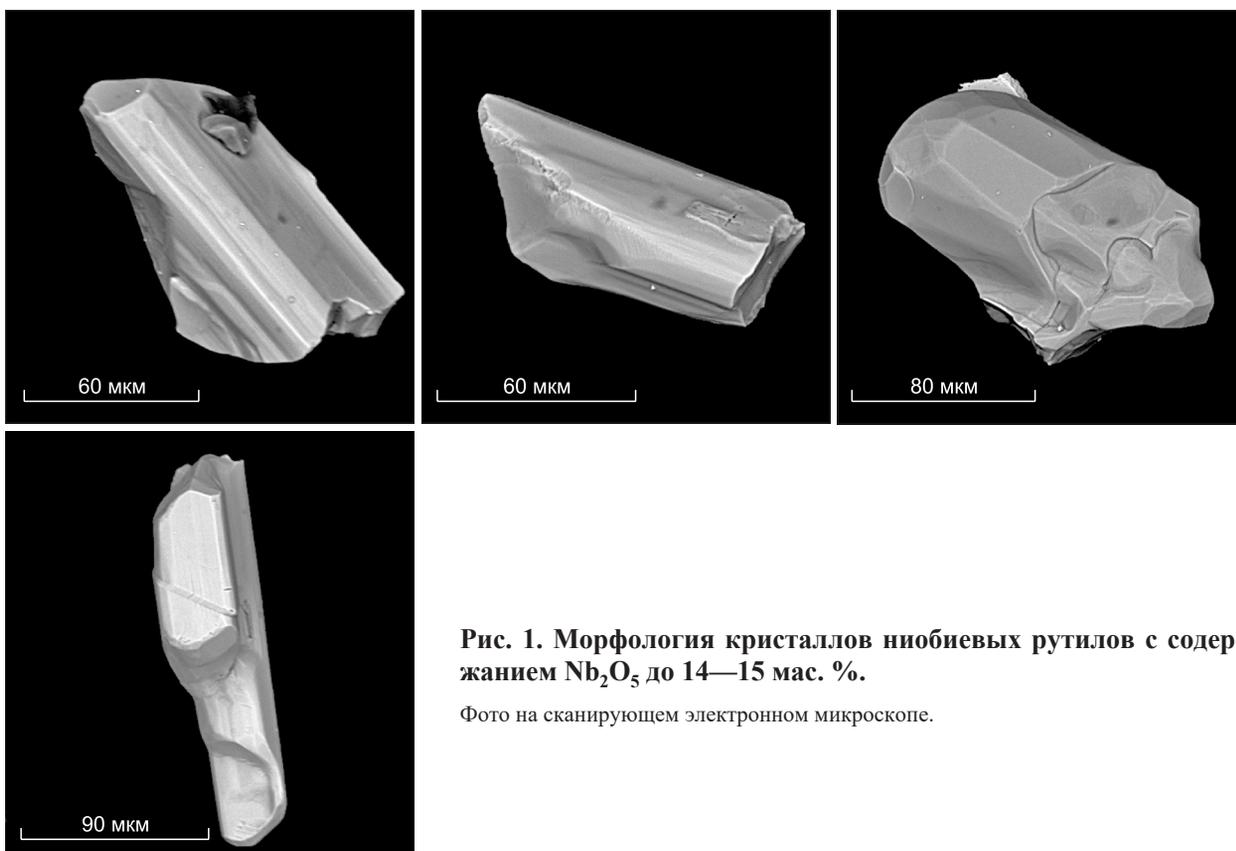
### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Количество рутила в кварц-диопсидовых породах крайне мало, и обнаружение и исследование его в препаратах из породы весьма затруднительно. Поэтому изучение рутилов проводилось на предварительно выделенном из пород материале. Из дробленной породы размерной фракции менее 0.18 мм элек-

ромагнитной сепарацией и осаждением в слаборабавленной жидкости Клеричи (плотность 3.8—4.0) выделялись рудные минералы. Их зерна монтировались на пленке с углеродистым клеем и исследовались на сканирующих электронных микроскопах с энергодисперсионными приставками: LEO1430VP с INCAEnergy 350 (г. Улан-Удэ) и JSM-6510 с INCAEnergy 350 (г. Новосибирск). Диагностированные и предварительно проанализированные зерна ниобиевых рутилов и их сростки с другими минералами извлекались и помещались в шашки из эпоксидной смолы для изготовления полированных препаратов. Полировки исследовались на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200, Jeol (ИГХ СО РАН, г. Иркутск), снабженным растровым электронным микроскопом высокого разрешения, энергодисперсионным спектрометром с SiLi детектором с разрешением 133 эВ и пятью спектрометрами с волновой дисперсией. Внутреннее строение зерен изучалось на растровом электронном микроскопе по изображениям во вторичных и обратнорассеянных электронах (BSE) при различных увеличениях, распределение элементов — в характеристических рентгеновских лучах. Количественный анализ выполнялся на спектрометрах с волновой дисперсией при следующих аналитических условиях: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 20 нА, диаметр зонда 1 мкм, время счета импульсов 10 с на пике линии, фон измерялся по 5 с двух сторон от линии. Для расчета химического состава минералов применялось фирменное матобеспечение, для градуировки методики использовались природные минералы и искусственные соединения, аттестованные как лабораторные образцы сравнения: оксиды —  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ , металлический Nb,  $NaLa(MoO_4)_2$  (La), ZnS (Zn), Sr-стекло (Sr), ферберит  $FeWO_4$  (W), диопсид (Si, Mg), родонит (Mn), пироп (Al), цирконий (Zr), F-апатит (F). При указанной методике концентрации оксидов от 0.01—0.02 до 0.03—0.04 мас. % (в зависимости от элемента) близки фоновым. Тем не менее мы привели их в таблице для тех оксидов, которые фиксировались во многих зернах ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , ZnO), или если наряду с высокими значениями в некоторых зернах оксид не фиксировался ( $WO_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ). Это сделано, чтобы показать присутствие в рутиле определенных элементов, но в очень низких концентрациях. Оксиды, концентрации которых на фоновом уровне фиксировались в редких случаях, в таблицу не включены ( $ZrO_2$ , SrO).

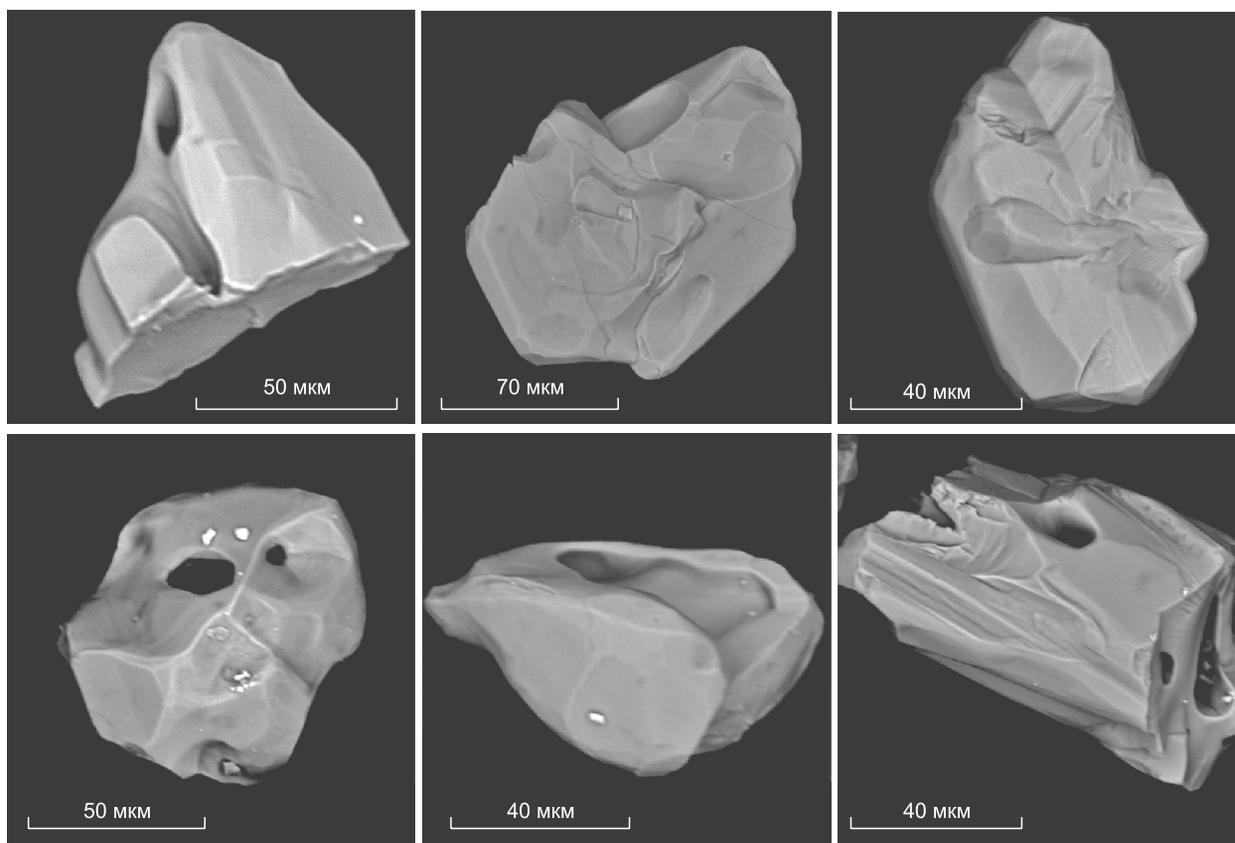
### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Из двух образцов удалось выделить несколько десятков зерен рутила, около 30 из которых по содержанию  $Nb_2O_5$  можно отнести к ниобиевым (согласно принятой здесь условной границе 10—12 мас. %  $Nb_2O_5$ ). Размеры зерен большей частью не превышают 100—150 мкм, а особенности морфологии за-



**Рис. 1. Морфология кристаллов ниобиевых рутилов с содержанием  $Nb_2O_5$  до 14—15 мас. %.**

Фото на сканирующем электронном микроскопе.

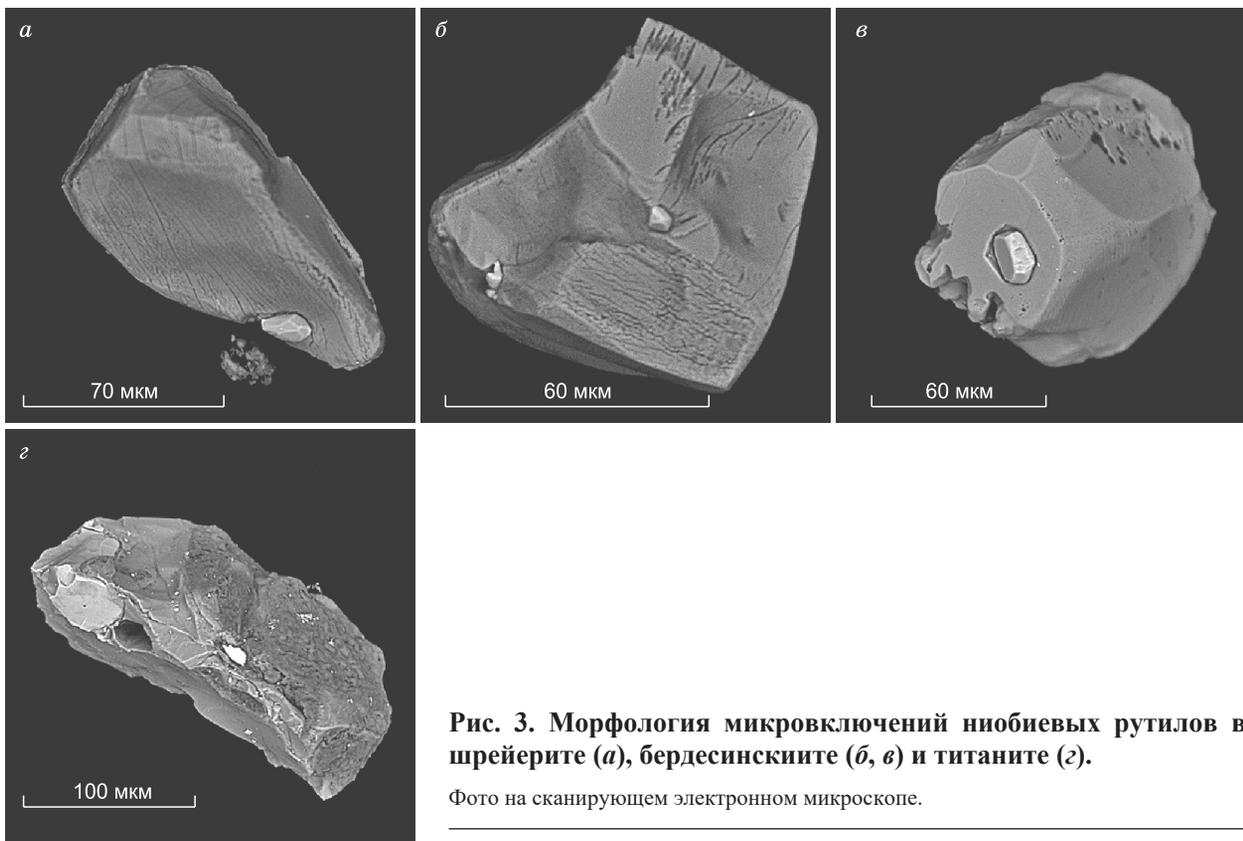


**Рис. 2. Морфология зерен и субидиоморфных кристаллов ниобиевых рутилов с содержанием  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  от 15 до 25 мас. %.**

Фото на сканирующем электронном микроскопе.

метно связаны с составом. Рутилы с содержанием  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  до 12—15 мас. % чаще представлены идио-морфными и субидиоморфными призматическими кристаллами (рис. 1), наиболее типичными для рутилов вообще, хотя и не такими идеальными, как у Nb-содержащих рутилов (3—5 мас. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) из тех же пород. Другая морфология у рутилов с высокими (15—18 до 25 мас. %) содержаниями  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Они представлены ксеноморфными зернами, иногда футлярообразными или кавернозными, и субидиоморфными кристаллами (рис. 2). Микровключения ниобиевых рутилов в других минералах также образуют изометричные, обычно идиоморфные кристаллы редких для рутилов морфологических типов — с укороченной тетрагональной призмой (рис. 3), вплоть до комбинации двух пирамид (см. рис. 3, б).

Химические составы рутилов приведены в табл. 1, анализы в которой расположены по возрастанию концентраций  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Как видно из таблицы, общий диапазон составов по главным элементам-примесям — Nb, Cr и V и, соответственно, титану значителен. При этом среди ниобиевых рутилов почти нет однородных по составу зерен; даже в микромасштабе (десятки мкм) перепады концентраций  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  достигают 10—12 %,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  — 4—6 %. Отчетливой закономерности в распределении ниобия нет, но чаще им обогащены внутренние области зерен, причем правильных границ (фантом-кристаллов) у обогащенных ниобием участков не наблюдается (рис. 4). Иногда наблюдаемые элементы концентрической зональности роста образованы распределением вольфрама (рис. 5), хотя абсолютный диапазон его концентраций (от 0.0 до 1.2 %) значительно уступает ниобию. Распределение Cr и V практически совпадает с ниобием, т. е. суммарные количества этих элементов прямо коррелируются с ниобием, при разных соотношениях Cr и V между собой. Еще один типоморфный для рутилов высокозарядный элемент — тантал — для слюдянского минерала не характерен; обычно фиксируется в количестве 0.0n %, реже до 0.1—0.2 %, и только в одном случае обнаруживается повышенная концентрация — 0.75 мас. %. Как и вмещающие породы рутилы отличаются крайне низкой железистостью. Такие элементы, как Si, Al, Mg, Mn, Ca, Zr, Ni, Sb, которые в некоторых генетических типах рутилов присутствуют в заметных концентрациях, в рутилах из Cr-V-содержащих пород слюдянского комплекса не обнаруживаются или



**Рис. 3. Морфология микровключений ниобиевых рутилов в шрейерите (а), бердесинскиите (б, в) и титаните (г).**

Фото на сканирующем электронном микроскопе.

фиксируются фактически близко к уровню фона. В небольшом количестве обнаружен фтор, который в рутилах иногда отмечался и ранее [Challis et al., 1995].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вхождение в структуру рутила ионов с большей или меньшей валентностью, чем у  $Ti^{4+}$ , требует компенсации для сохранения электронейтральности. В экспериментах по синтезу бинарных растворов  $TiO_2$  с  $Nb_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$  и  $WO_3$  компенсация избыточных положительных или отрицательных зарядов требовала катионного дефицита, или избыточного кислорода, а в некоторых случаях предполагался электронный обмен с переходом  $Ti^{4+}$  в  $Ti^{3+}$ . В природных рутилах предполагается катионная, отчасти анионная компенсация [Otero-Diaz et al., 1984; Urban et al., 1992; Rice et al., 1998; и др.]. В первом варианте электростатический баланс достигается равенством  $R^{3+} + 2R^{2+} = R^{5+} + 2R^{6+}$ . Большинство природных ниобиевых рутилов содержит значительную изоморфную примесь железа, и при расчете кристаллохимических формул баланс зарядов достигается соотношением  $FeO$  и  $Fe_2O_3$ . В рутилах из пород слюдянского комплекса железа практически нет, и количества высокозарядных Nb, Ta и W, как часто бывает в природных рутилах, недостаточно для компенсации Cr и V, если весь ванадий считать трехвалентным. Для сохранения электронейтральности часть ванадия рассчитана как  $V^{4+}$  (соответственно,  $VO_2$ ), что вполне реально.  $VO_2$  изоструктурен с рутилом и вхождение в структуру последнего  $V^{4+}$  предпочтительнее  $V^{3+}$ . Возможность совместного присутствия в рутилах изоморфных примесей разновалентных ионов ванадия доказана экспериментами и на природном материале [Otero-Diaz et al., 1984; Слободин и др., 1990; Liu et al., 2014]. Наконец, в титан-ванадиевых оксидах из Cr-V-содержащих пород слюдянского комплекса — шрейерите, бердесинскиите, а также в батисивите — обычно присутствие  $V^{3+}$  и  $V^{4+}$  в разных пропорциях. Особенно яркий пример — ряд твердых растворов оксиванит ( $V^{3+}V^{4+}O_5$ ) — бердесинскиит ( $V^{3+}_2TiO_5$ ), где значительная часть Ti замещается  $V^{4+}$  [Döbelin et al., 2006; Резницкий и др., 2007, 2009; Armbruster et al., 2008, 2009]. Заметим, что авторы, исследовавшие ванадийсодержащие рутилы, приходили к выводу о присутствии части ванадия в четырехвалентной форме [Urban et al., 1992; Potter, Mitchell, 2005; и др.].

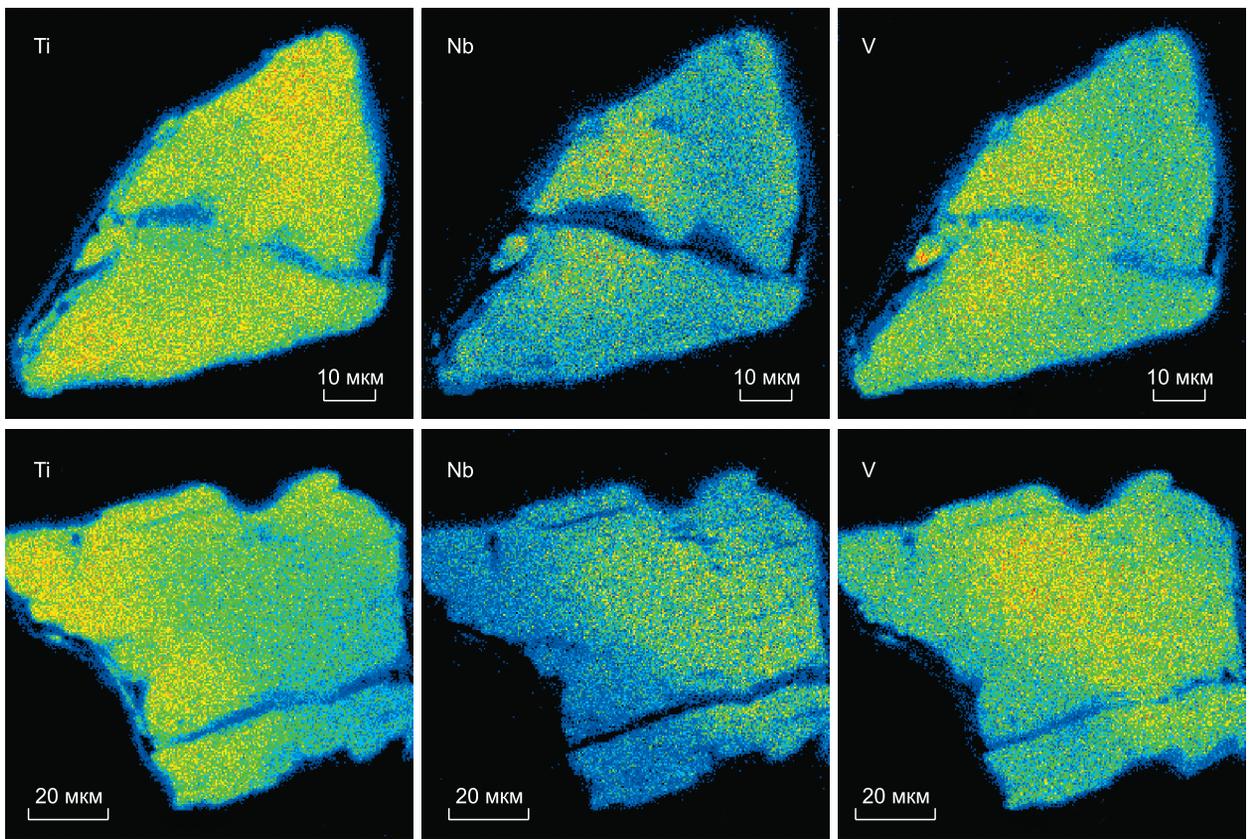
Другой вероятный способ нейтрализации избыточных отрицательных зарядов — замена части кислорода гидроксил-ионом — тоже доказан в экспериментах и на природных рутилах [Rossmann, Smyth, 1990; Hammer, Beran, 1991; Vlassopoulos et al., 1993; Bromiley, Hilairet, 2005; Lucassen et al., 2013]. Инкорпорация воды рутилом привлекала особое внимание в связи с проблемой воды в мантии, поскольку

Таблица 1. Химические составы ниобиевых рутилов из Cr-V-содержащих метаморфических пород слюдянского комплекса

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
WO <sub>3</sub> , мас. %	0.00	0.01	0.09	0.07	0.02	0.75	0.00	0.89	0.14	0.03	1.22	0.01	0.26	0.81	0.71	0.15	0.04	0.28	0.13	0.09
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12.65	13.52	13.76	14.16	14.69	15.45	16.37	16.66	17.63	18.76	19.81	20.46	21.53	22.20	22.85	23.25	24.18	25.81	36.99	37.25
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.10	0.07	0.11	0.15	0.00	0.14	0.07	0.75	0.07	0.10	0.20	0.08	0.08	0.09	0.01	0.00	0.05	0.08	0.26
SiO <sub>2</sub>	0.04	0.05	0.03	0.03	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04
TiO <sub>2</sub>	79.26	74.94	75.81	77.33	75.61	73.23	71.60	70.42	66.47	68.50	66.30	64.76	63.81	61.77	60.73	62.39	61.70	57.42	40.49	38.54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.00	0.03	0.09	0.03	0.09	0.00	0.03	0.01	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.12	0.03	0.02	0.08
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.60	7.01	6.48	3.33	5.08	6.66	6.67	7.05	4.39	6.94	8.47	5.81	7.87	8.95	9.33	8.68	10.47	10.00	15.25	16.41
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.44	3.86	4.10	4.94	4.82	4.16	4.98	4.47	10.16	4.68	4.37	8.39	5.96	5.71	5.90	5.72	3.68	6.05	6.22	6.29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.03	0.02	0.08	0.01	0.04	0.03	0.04	0.00	0.04	0.09	0.08	0.02	0.07	0.01	0.09	0.13	0.04	0.10	0.10
MnO	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.02	0.02	0.00	0.01	0.02	0.01	0.03	0.00	0.01	0.02	0.02	0.04	0.05
MgO	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00
CaO	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02
ZnO	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.01	0.01	0.04	0.00	0.00	0.03	0.02	0.01	0.00	0.04	0.00	0.03	0.01
NiO	0.00	0.00	0.03	0.04	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04	0.02
F	0.23	0.18	0.10	0.08	0.08	0.06	0.17	0.21	0.13	0.08	0.00	0.19	0.00	0.07	0.00	0.00	0.04	0.00	0.43	0.26
Сумма	100.36	99.76	100.55	100.26	100.54	100.52	100.00	99.90	99.72	99.17	100.37	99.97	99.59	99.72	99.66	100.31	100.44	99.72	99.86	99.42
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *	4.44	1.42	1.70	4.63	3.66	2.48	3.35	3.50	6.54	3.89	3.46	6.41	4.47	4.35	4.18	4.65	3.09	4.65	6.22	5.52
VO <sub>2</sub> *	—	2.75	2.67	0.39	1.28	1.87	1.75	1.06	4.05	0.86	0.96	2.21	1.71	1.51	1.89	1.14	0.66	1.59	—	0.89
Сумма	100.36	100.07	100.82	100.34	100.66	100.71	100.12	99.99	100.15	99.24	100.42	100.20	99.81	99.87	99.83	100.38	100.51	99.91	99.86	99.54
(H <sub>2</sub> O)*	—	(0.30)	(0.29)	(0.04)	(0.14)	(0.20)	(0.12)	(0.12)	(0.44)	(0.09)	(0.10)	(0.24)	(0.19)	(0.16)	(0.20)	(0.12)	(0.07)	(0.17)	—	(0.10)
W, ф. ед.	—	—	—	—	—	0.003	—	0.003	0.001	—	0.009	—	0.001	0.003	0.003	0.001	—	0.001	0.001	—
Nb	0.080	0.086	0.087	0.090	0.093	0.098	0.105	0.107	0.114	0.122	0.129	0.133	0.141	0.147	0.151	0.152	0.159	0.172	0.259	0.262
Ta	—	—	—	—	0.001	—	0.001	—	0.003	—	—	0.001	—	—	—	—	—	—	—	0.001
Si	0.001	0.001	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001
Ti	0.829	0.791	0.795	0.813	0.795	0.774	0.763	0.757	0.715	0.743	0.720	0.701	0.697	0.678	0.669	0.681	0.673	0.636	0.473	0.451
Al	0.001	—	0.001	0.002	0.001	0.002	—	0.001	—	0.001	—	—	—	—	—	—	0.002	0.001	—	0.002
Cr	0.040	0.078	0.071	0.037	0.056	0.074	0.075	0.080	0.050	0.079	0.096	0.066	0.091	0.104	0.108	0.099	0.121	0.117	0.187	0.202
V <sup>3+</sup>	0.049	0.016	0.019	0.052	0.041	0.028	0.038	0.040	0.075	0.049	0.040	0.074	0.052	0.051	0.045	0.054	0.036	0.055	0.077	0.069
V <sup>4+</sup> (OH)	—	0.028	0.027	0.004	0.013	0.019	0.018	0.011	0.042	0.005	0.010	0.023	0.018	0.016	0.024	0.012	0.007	0.017	—	0.010
Fe	—	—	—	0.001	—	0.001	—	0.001	—	0.001	0.001	0.001	—	0.001	—	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001
Mn	—	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	—	—	—	0.001	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001
Сумма	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.005	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
F	0.000	0.008	0.004	0.004	0.004	0.003	0.008	0.009	0.006	0.004	—	0.009	—	0.003	—	—	0.002	—	0.021	0.013

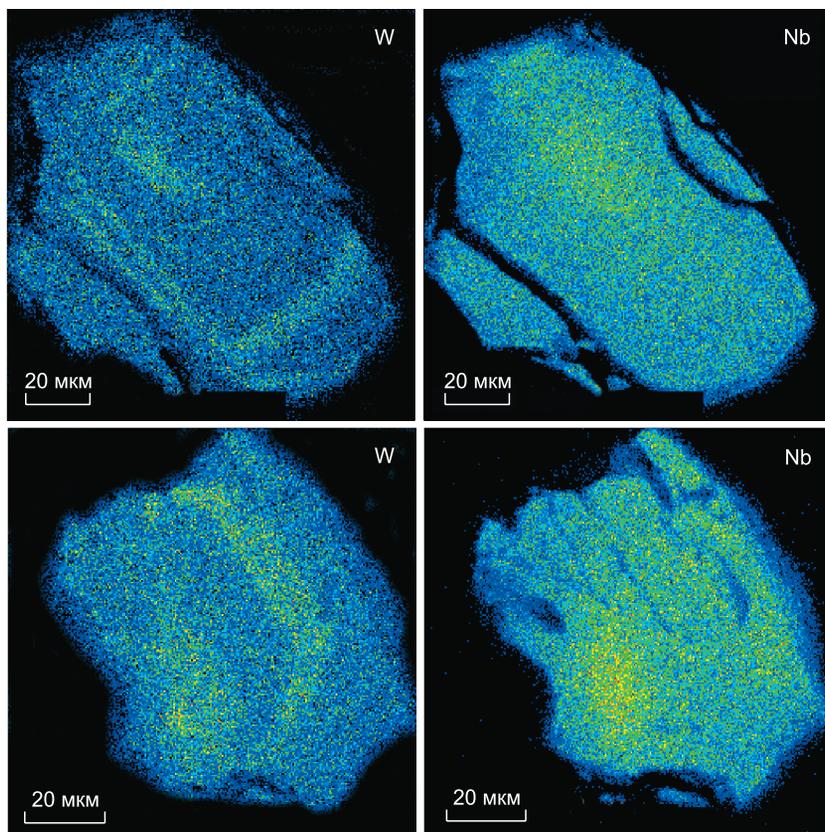
Примечание. Все железо в форме Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Прочерк — нет данных.

\* Соотношение V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и VO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) по расчету; комментарии в тексте.



**Рис. 4. Распределение Ti, Nb и V в зернах ниобиевых рутилов.**

Фото в характеристических рентгеновских лучах. Видно сопряженное распределение Nb и V.



**Рис. 5. Зональность в кристаллах рутила по распределению W.**

Фото в характеристических рентгеновских лучах W и Nb.

Таблица 2.

Примеры составов ниобиевых рутилов из пород разных генетических типов

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
WO <sub>3</sub> , мас. %	—	—	—	—	0.06	0.34	0.00	1.92	1.44	3.07
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20.90	18.28	22.23	24.40	14.40	25.62	17.40	16.71	11.14	22.90
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.54	1.82	—	—	4.74	9.26	12.80	3.50	3.69	6.35
SiO <sub>2</sub>	—	—	0.48	1.13	—	—	—	—	0.04	—
TiO <sub>2</sub>	64.30	66.26	62.44	57.34	70.90	48.03	56.40	64.91	77.71	57.14
ZrO <sub>2</sub>	1.35	1.18	—	—	0.00	0.08	0.00	—	0.08	0.39
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	1.07	0.58	0.41	3.79	0.09	0.27
UO <sub>2</sub>	—	—	—	—	0.00	0.09	0.00	—	0.01	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.06	0.08	0.08	—	—	—	0.55	0.31	—
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.21	7.78	4.94	4.55	—	—	—	—	—	—
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	8.48	10.43	—	—	—	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	5.49	10.76	9.90	7.29	2.27	1.63
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0.04	1.62	0.20	—	0.16	0.15
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	0.00	0.07	—	—	0.00
FeO	4.10	3.76	0.31	0.34	2.15	2.63	2.19	1.60	2.71	7.21
MnO	0.05	0.09	0.10	0.00	—	0.07	0.00	0.00	0.02	0.10
MgO	0.41	0.47	—	—	0.00	0.06	0.00	0.13	0.00	0.02
PbO	—	—	—	—	0.09	—	0.01	—	0.03	0.00
CaO	—	—	0.84	1.13	0.01	0.02	0.01	0.14	0.00	0.00
SrO	—	—	0.23	0.19	—	—	—	—	—	—
Сумма	100.87	99.70	100.13	99.59	98.95	99.16	99.39	100.54	99.70	99.24

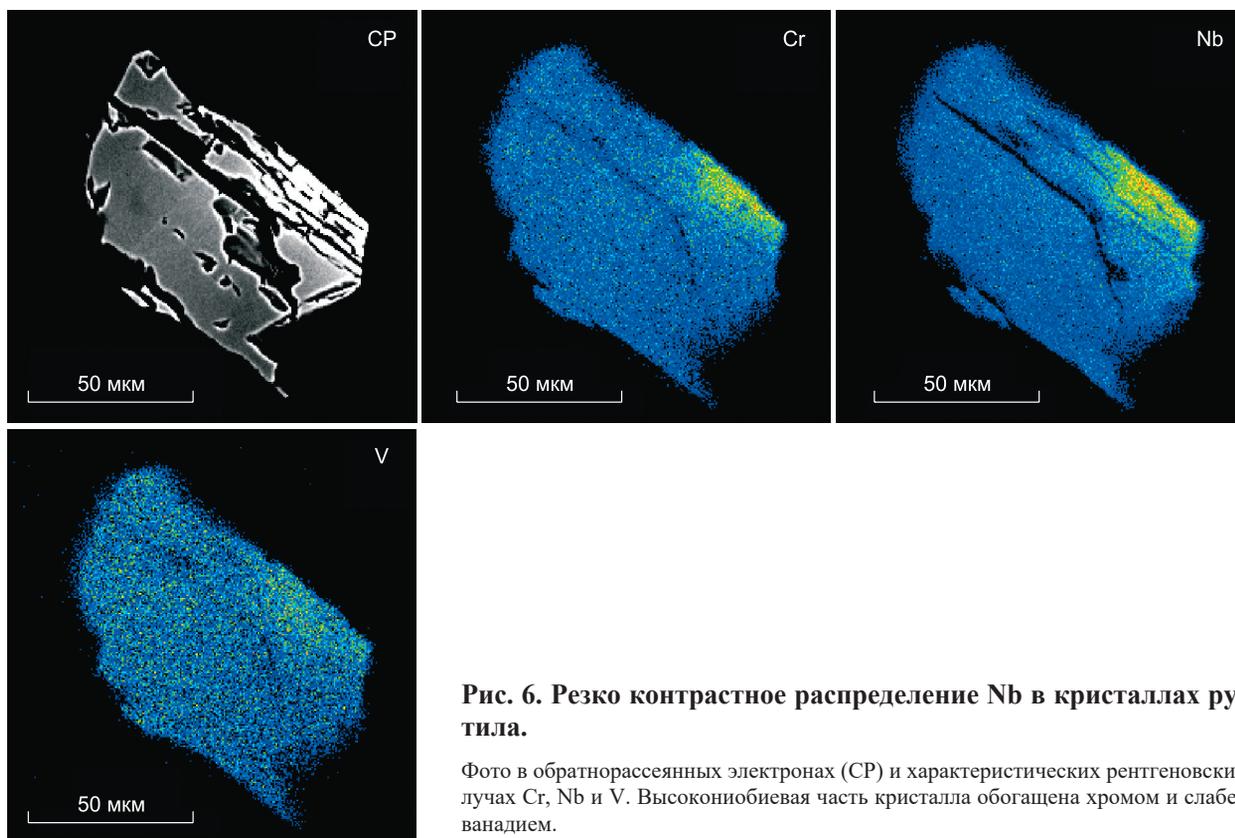
Примечание. 1, 2 — рутил-ильменитовые включения в кимберлитах Орапа, Ботсвана [Tollo, Haggerty, 1987]; 3, 4 — минерализованная зона в комплексе Дедхорс Крик, Онтарио, Канада [Potter, Mitchell, 2005]; 5 — гранитные пегматиты Макгвайр, округ Парк, Колорадо [Černý et al., 1999]; 6 — гранитные пегматиты Хаверстад, Норвегия [Černý et al., 2000]; 7 — пегматиты Ertveann, Норвегия [Černý, Chapman, 2001]; 8 — редкометалльные пегматиты Фонте дель Прете, Эльба, Италия [Aurischio et al., 2002]; 9 — пегматиты Дольни Боры-Хат, Моравия, Чехия [Novák et al., 2008]; 10 — редкометалльные пегматиты Удраж, Богемия, Чехия [Černý et al., 2007]. FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по расчету, если указан только один оксид — все железо приведено в этой форме. Прочерк — нет данных.

рутил изоструктурен со стишовитом, и на последний в определенной степени можно распространять результаты, полученные для рутила. Известно, что в номинально безводных минералах, к которым относится рутил, содержание воды зависит от давления. В рутилах из эклогитов количество воды по некоторым данным может достигать тысяч г/т, до 0.96 мас. % и более [Vlassopoulos et al., 1993; Swope et al., 1995; Zhang et al., 2001]. В рутилах метаморфических пород средних—высоких уровней метаморфизма содержание H<sub>2</sub>O, как правило, не превышает 0.1—0.2 % [Hammer, Beran, 1991]. В табл. 1 приведен альтернативный вариант расчета, исходя из количества гидроксил-иона, равного числу ионов V<sup>4+</sup> и соответствующего объема H<sub>2</sub>O (замещение иона O<sup>2-</sup> на OH<sup>-</sup> соответствует при компенсации зарядов переходу равного числа V<sup>3+</sup> в V<sup>4+</sup>). В некоторых случаях оно явно выше вероятного содержания воды в рутилах из метаморфитов гранулитовой фации. Возможно, в них сочетаются оба типа компенсационного изоморфизма (R<sup>3+</sup> → R<sup>4+</sup> и OH<sup>-</sup> → O<sup>2-</sup>), но снижение числа R<sup>3+</sup> за счет перехода V<sup>3+</sup>→V<sup>4+</sup>, скорее всего, превалирует. Добавим, что в экспериментах по синтезу [Lucassen et al., 2013] в рутилах, содержащих ванадий, гидроксил не фиксировался, как предполагали исследователи, благодаря переходу V<sup>3+</sup> в V<sup>4+</sup>.

Как упоминалось, ниобиевые рутилы относительно мало распространены, связаны преимущественно с редкометалльными пегматитами, иногда встречаются в перщелочных и перглиноземистых гранитах, некоторых метасоматитах. Исключения крайне редки. В течение многих лет систематически исследовались, например, рутилы из разных типов эклогитов и нодулей мантийных пород, но ниобиевые рутилы обнаружены только в двух случаях: во включениях в кимберлитах Ягерсфонтейн, Южная Африка — до 13 мас. % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [Haggerty, 1983] и нодулях в кимберлитах Орапа, Ботсвана — до 20.9 мас. % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [Tollo, Haggerty, 1987]. Рутилы с высокой для эклогитов примесью Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (до 8.26 мас. %) обнаружены в рутилах из микроксенолита эклогита в кимберлитах тр. Загадочная, Якутия [Соболев и др., 2011], но эти рутилы выделяются необычными для пород высоких давлений незначительными содержаниями хрома. Слюдянские ниобиевые рутилы явно отличаются от других генетических типов (табл. 2). В рутилах из гранитоидов отсутствуют Cr и V, всегда значительны концентрации Ta (иногда превышающие Nb), часты примеси Sn (см. табл. 2, ан. 5—10). С ниобиевыми рутилами из ноду-

лей в кимберлитах слюдянские сближают высокие концентрации Cr, но в первых нет V и заметны примеси Zr и Mg (см. табл. 2, ан. 1, 2). Кроме того, ниобиевые рутилы других типов, как правило, железистые. Среди огромного массива данных по природным рутилам удалось найти только один пример составов, достаточно близких слюдянским по сочетанию Nb, Cr и V, — в комплексе Дедхорс Крик, Онтарио, Канада (см. табл. 2, ан. 3, 4). Как и слюдянские, эти рутилы маложелезистые, ванадий в них, по мнению исследователей, разновалентный ( $V^{3+}$  и  $V^{4+}$ ), но всегда преобладает над хромом. Есть одно отличие — заметное присутствие  $SiO_2$  и CaO, небольшая примесь Sr. В ранних работах комплекс Дедхорс Крик рассматривался как диатрема или брекчированная купольная часть нескрытой карбонатитовой интрузии [Platt, Mitchell, 1996], позже — как вулканокластическая брекчия с приразломной зоной U-Be-Zr-минерализации [Potter, Mitchell, 2005]. В любом случае у слюдянских метаморфитов в генетическом плане нет ничего общего с комплексом Дедхорс Крик в этом отношении, т. е. как метаморфогенные рассматриваемые рутилы уникальны.

Еще одна общая, исключая слюдянские, черта ниобиевых рутилов — присутствие структур распада твердых растворов, иногда двух- и трехступенчатых. Они подробно рассмотрены в серии работ П. Черни с соавторами [Černý et al., 1989, 1999, 2000; Černý, Champan, 2001] и ряда других исследователей [Hassan, 1994; Okrusch et al., 2003; Maitra et al., 2009]. Экссольюционные выделения чаще представлены ферроколумбитом, иногда иксиолитом, Mn-колумбитом, псевдорутилом или недиагностированными фазами. Образованные при распаде фазы содержат до 40—50 мас. %  $Nb_2O_5$ , а рутиловая матрица после распада протоминерала (прекурсора) сохраняет от 20—25 до 17 мас. %  $Nb_2O_5$  и менее. Ниобиевые рутилы из включений в кимберлитах содержат экссольюционные вросстки ильменита, в которых концентрируется часть Cr и Mg, тогда как почти весь Nb сохраняется в рутиле. Однозначно реконструировать вероятные протоминералы не удавалось; предположительно ими могли быть высокониобиевые иксиолит, псевдорутил или рутил со структурой  $\alpha-PbO_2$  типа. Неясным также остается предельный уровень вхождения Nb в рутил без искажения его структуры. В одной из ранних работ П. Черни с соавторами [Černý et al., 1981] приведен состав рутила с содержанием  $Nb_2O_5$  47—48 мас. %, но в последующих работах (как и других авторов) фигурировали собственно рутилы с содержанием  $Nb_2O_5$  не выше 20—25 мас. %, а Ti-оксид с большим содержанием  $Nb_2O_5$  диагностировался как псевдорутил (идеальная формула  $Fe_2^{3+}Ti_3O_9$ ). Определенное микрондовым анализом максимальное содержание  $Nb_2O_5$  в слюдянских рутилах 37.25 мас. % (см. табл. 1, ан. 20), причем оно установлено в краевой части монокристалла ниобиевого рутила с содержанием  $Nb_2O_5$  14—17 мас. %. Высокониобиевая часть не отделена фазовой границей (рис. 6), т. е., очевидно, также является рутилом, но никаких признаков структур рас-



**Рис. 6. Резко контрастное распределение Nb в кристаллах рутила.**

Фото в обратнорассеянных электронах (CP) и характеристических рентгеновских лучах Cr, Nb и V. Высокониобиевая часть кристалла обогащена хромом и слабее ванадием.

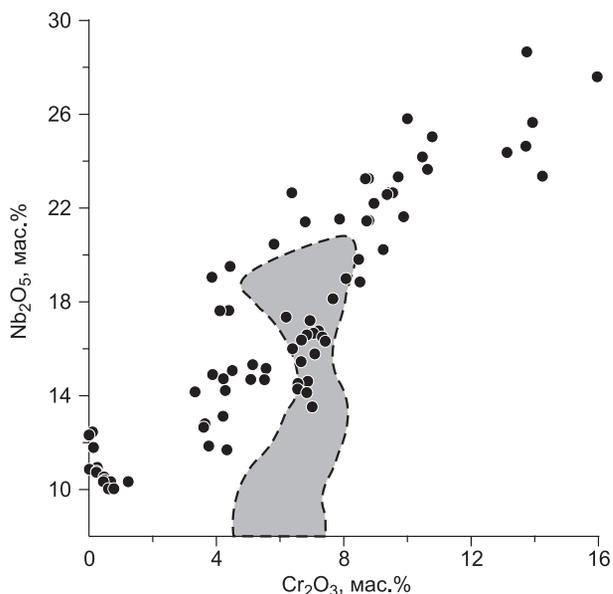
пада в нем не наблюдается. Можно предположить, что распаду подвержены железистые рутилы, а Cr и V более жестко стабилизируют структуру минерала. Добавим, что в микрокристаллах рутила (см. рис. 3) содержание  $Nb_2O_5$  часто достигает 36—37 мас. %, но не выше. Не исключено, что это максимально возможная степень вхождения Nb в рутил для метаморфитов гранулитовой фации.

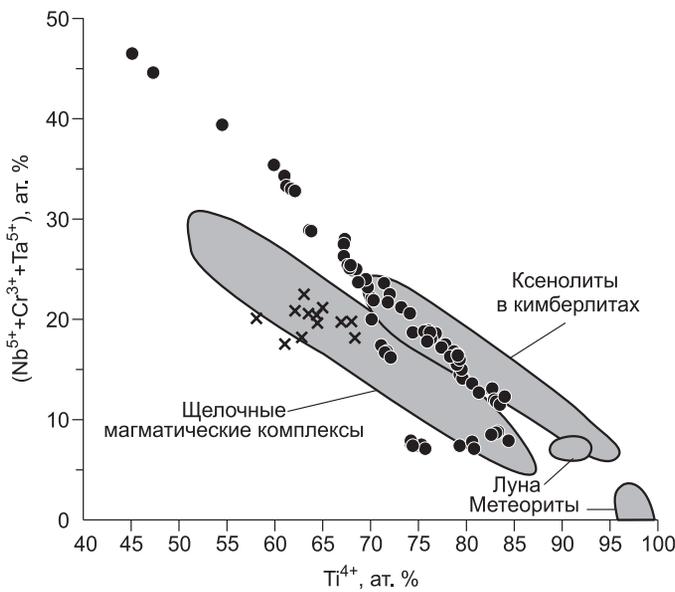
Нет определенности и в оценке факторов, влияющих на изоморфизм  $Nb^{5+}$  в рутиле. По экспериментальным данным [Otero-Dias et al., 1984; Valigi et al., 1988; Slobodin et al., 1990; Antonio et al., 1991], смесимость  $TiO_2$  с  $Nb_2O_5$  (как и с  $Cr_2O_3$  и  $V_2O_5$ ) разная при различных температурах, но эксперименты проводились для бинарных твердых растворов без катионной разновалентной компенсации, как в природных системах. Структуры распада твердых растворов при условии, что протоминералом мог быть рутил, вроде бы также свидетельствуют о снижении растворимости  $Nb_2O_5$  в рутиле при снижении температуры. Но в целом результаты исследований природных ниобиевых рутилов не подтверждают прямое влияние температуры. Особенно показательны в этом отношении рутилы с осцилляционной зональностью по ниобию. Их исследователи приходили к выводу, что зональность (т. е. периодические колебания в содержаниях высокочargedных катионов) обязана вариациям соотношений скоростей диффузии катионов и роста кристаллов или нарушениям локального равновесия твердая фаза — флюид. Иначе говоря, осцилляционная зональность связана с периодической сменой истощения и пересыщения флюидов на границе с растущими кристаллами. Влияние температуры может быть только опосредованным — через скорость диффузии [Rice et al., 1998; Carruzzo et al., 2006]. На основании исследования состава рутилов в метаморфических породах разных *PT*-параметров некоторые исследователи пришли к выводу о прямом влиянии давления на вхождение Cr и Nb в рутил [Fett, Breg, 1991]. Содержащие хромово-ниобиевый рутил нодулы в кимберлитах Орапа и Ягерсфонтейн относятся к образованиям сверхвысоких давлений [Toll, Haggerty, 1987]. Из этого факта также напрашивается предположение о высокобарной природе рутилов с Cr и Nb. Но рутилы из большинства коровых и мантийных эклогитов, включений и сростков с алмазами характеризуются сравнительно невысокими концентрациями Cr и Nb, не большими, чем, например, рутилы из щелочных пород и карбонатитов. Слюдянские метаморфиты относятся к гранулитам умеренных давлений (5—7 кбар), но по Cr-Nb сильно перекрываются с рутилитами кимберлитов Орапа и Ягерсфонтейн (рис. 7, 8), хотя в отличие от них в слюдянских рутилах четко выражена прямая корреляция Cr с Nb (даже без учета  $V^{3+}$ ). Имеет значение и содержание  $Nb_2O_5$  в валовом составе вмещающих пород. В эклогитах, например, отмечалась прямая корреляция между Nb/Ti и Cr/Ti в породе с содержанием Nb и Cr в рутилах, т. е. прямая связь с валовым составом [Zack et al., 2002]. Последнее отчасти подтверждается нашими данными, но не является однозначно определяющим, судя по большому диапазону составов рутилов из одного и того же образца. Важным фактором может считаться и сильная способность рутила инкорпорировать Nb в структуру. В эклогитах, где обычно нет конкурирующих по Nb минералов, в рутиле может находиться почти 100 % всего Nb породы [Rudnick et al., 2000; Schmidt et al., 2009; и др.]. Редкометалльные граниты содержат концентрирующие Nb и Ta танталониобаты, но среди ассоциирующих с ними рутилов часты ниобиевые (и танталовые). В анализируемых здесь породах ниобий входит и в состав титанита, которого намного больше рутила, но содержание Nb в рутилах на порядок выше (рис. 9). Относительно валовых содержаний в породах концентрация ниобия в рутилах выше в  $n \cdot 10^3$ — $n \cdot 10^4$  раз. В Ti-V-оксидах содержится 0.1 мас. %  $Nb_2O_5$ , и превышение концентрации Nb в микровключениях рутилов над минералом-хозяином достигает  $n \cdot 10^2$  раз.

Потенциальная способность к изоморфному замещению титана и фактическое содержание Nb в рутилах сильно различаются в каждом конкретном случае. Одна из причин — уже упоминавшееся переменное соотношение скоростей роста кристаллов и диффузии Nb в зависимости от обстановки. Другой контролирующий фактор — реальная возможность компенсации высокочargedных катионов анионами с валентностью меньше четырех, преимущественно  $R^{3+}$ , в рассматриваемой си-

**Рис. 7. Соотношение  $Nb_2O_5$  и  $Cr_2O_3$  в ниобиевых рутилах из метаморфитов слюдянского комплекса.**

Штриховой линией показано поле рутилов из мантийных включений в кимберлитах Орапа [Haggerty, 1995].



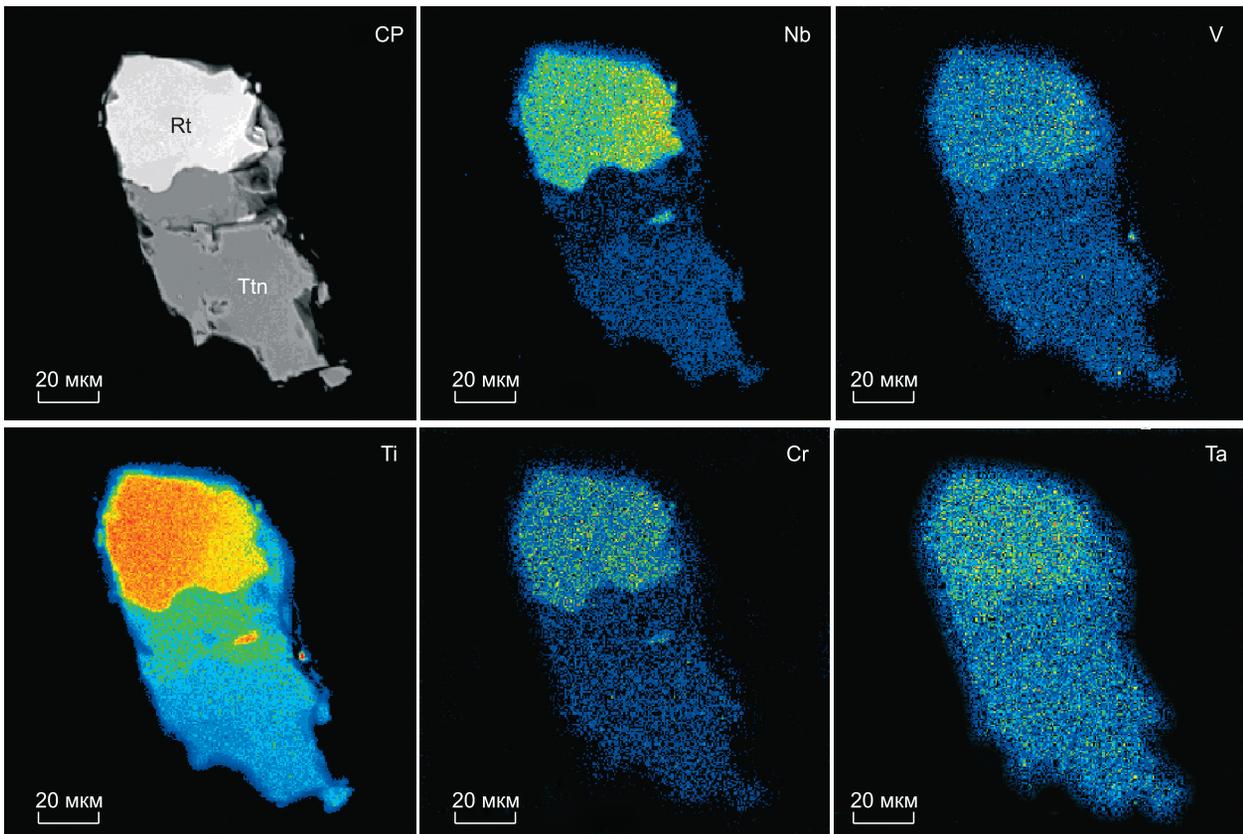


**Рис. 8.** Соотношение  $(\text{Nb} + \text{Cr} + \text{Ta})$  и  $\text{Ti}$  в рутилах из разных генетических типов пород [Tollo, Haggerty, 1987].

Залитые кружки — составы рутилов из метаморфитов слюдянского комплекса; крестики — рутилы из комплекса Дедхорс Крик [Potter, Mitchell, 2005]. Видно, что поле не перекрывается со слюдянскими рутилами.

туации — хромом и ванадием. Хорошо известно, что в процессах регионального метаморфизма Cr и V амобильны, т. е. характеризуются медленной диффузией ионов (как и Nb). Кроме того, в Cr и (или) V-содержащих метаморфитах кристаллизуются собственные минералы Cr и V (чаще всего, гранаты и шпинели) и Cr-V-содержащие, конкурирующие с рутилом. Обычный уровень примеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) в рутилах Cr-V-содержащих метаморфитов от 0.1 до 1—2, редко до 3 мас. %.

В слюдянских породах обычны не только Cr-V-гранаты, шпинели и множество Cr-V-содержащих минералов, но и простые оксиды — эсколаит—карелианит  $(\text{Cr}, \text{V})_2\text{O}_3$ . В Nb-содержащих рутилах из абсолютного большинства пород концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  2—4 мас. %, редко более. А в ниобиевых рутилах устанавливается до 8 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  (до 20 мас. % в микровключениях ниобиевых рутилов) и до 16 мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , несмотря на сильную конкуренцию с более «Cr-V-фильными» минералами парагенезиса. Уровни вхождения в рутил Nb, Cr и V как бы взаимообусловлены. Поступление к растущему кристаллу Nb зависит от скорости диффузии и в значительной мере от его содержания в системе (породе). Питание



**Рис. 9.** Сrostок ниобиевого рутила с титанитом.

Фото в обратнорассеянных электронах (CP) и характеристических рентгеновских лучах V, Ti, Cr и Ta. Видно резкое превышение концентраций Nb, Ta и сопутствующих Cr и V в рутиле (Rt) и обеднение Nb титанита (Ttn) на границе с рутилом.

компенсирующими Nb хромом и ванадием не связано с их валовым содержанием в системе и помимо скорости диффузии зависит от последовательности и темпов кристаллизации конкурирующих минералов. Для ванадия, кроме того, важны окислительно-восстановительные условия, поскольку от фугитивности кислорода зависит возможность перехода  $V^{3+} \rightarrow V^{4+}$ , обеспечивающего электронейтральность минерала при избытке  $R^{3+}$ . На природных рутилах было показано, что в зависимости от  $f_{O_2}$  либо преобладает  $V^{3+}$  и наблюдается прямая корреляция V—Nb в рутилах, либо некомпенсирующий ниобий  $V^{4+}$  вплоть до отрицательной корреляции V—Nb [Liu et al., 2014].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования подтвердили способность рутила к высокой степени изоморфного замещения титана на ниобий, до концентраций  $Nb_2O_5$ , на порядки превосходящих содержания в валовом составе породы. Степень изоморфного замещения  $Nb^{5+} \rightarrow Ti^{4+}$  в рутилах зависит от сочетания таких факторов, как соотношение скоростей роста кристаллов и диффузии ионов  $Nb^{5+}$  и содержания Nb в системе, при условии сохранения электростатического баланса минерала путем синхронного с  $Nb^{5+}$  вхождения в структуру  $Cr^{3+}$  и  $V^{3+}$ . Поступление последних к растущему кристаллу лимитируется не только скоростью диффузии, но и кинетикой кристаллизации конкурирующих с рутилом Cr-V-минералов. *PT*-условия кристаллизации не оказывают непосредственного влияния на изоморфизм Nb в рутилах, и сочетание в них высоких концентраций Nb и Cr не является критерием глубинности — принадлежности пород к высокобарным.

Основные результаты исследования получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 13-05-00258) — исследования на сканирующих электронных микроскопах, и РНФ (проект 16-17-10180) — изучение строения, распределения элементов и количественные WDS-анализы на электронном микронзонде.

## ЛИТЕРАТУРА

- Васильев Е.П., Резницкий Л.З., Вишняков В.Н., Некрасова Е.А.** Слюдянский кристаллический комплекс. Новосибирск, Наука, 1981, 198 с.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.** Породообразующие минералы. Т. 5. Несиликатные минералы. М., Мир, 1966, 408 с.
- Конев А.А., Резницкий Л.З., Феоктистов Г.Д., Сапожников А.Н., Конева А.А., Склярлов Е.В., Воробьев Е.И., Иванов В.Г., Ущановская З.Ф.** Минералогия Восточной Сибири на пороге XXI века (новые и редкие минералы). М., Интернет Инжиниринг, 2001, 240 с.
- Корнетова В.Д.** Об ассоциации ильменорутила и монацита в пегматитах Сибири // Минералы СССР, 1963, с. 96—107 (Тр. Минералогического музея АН СССР, вып. 14).
- Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Резницкий Л.З., Васильев Е.П., Казаков И.К., Яковлева С.З., Ковач В.П., Бережная Н.Г.** О возрасте метаморфизма слюдянского кристаллического комплекса (Южное Прибайкалье): результаты U-Pb геохронологических исследований гранитоидов // Петрология, 1997, № 4, с. 390—393.
- Минералы** (справочник). Т. II, вып. 3. Простые оксиды / Под ред. Ф.В. Чухрова, Э.М. Бонштедт-Куплетской. М., Наука, 1965, 342 с.
- Резницкий Л.З., Склярлов Е.В., Армбрустер Т., Галускин Е.В., Ущановская З.Ф., Полеховский Ю.С., Карманов Н.С., Кашаев А.А., Бараш И.Г.** Батисивит  $V_8Ti_6[Ba(Si_2O)]O_{28}$  — новый минеральный вид из группы дербилита // Зап. РМО, 2007, № 5, с. 65—75.
- Резницкий Л.З., Склярлов Е.В., Армбрустер Т., Ущановская З.Ф., Галускин Е.В., Полеховский Ю.С., Бараш И.Г.** Новый минерал оксиванит  $V_3O_5$  и изоморфный ряд оксиванит—бердесинскиит  $V_2TiO_5$  в метаморфических породах слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье) // Зап. РМО, 2009, № 3, с. 70—81.
- Резницкий Л.З., Склярлов Е.В., Галускин Е.В.** Непрерывный изоморфный ряд диопсид—космохлор  $CaMgSi_2O_6$ — $NaCrSi_2O_6$  в метаморфических породах слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (1), с. 51—65.
- Слободин Б.В., Ходос М.Я., Бельшева М.Г.** Исследование твердого раствора  $Ti_{1-x}V_xO_2$  со структурой рутила методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал прикладной химии, 1990, т. 53, № 1, с. 43—46.
- Соболев Н.В., Логвинова А.М., Лаврентьева Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В., Козьменко О.А., Рагозин А.Л.** Nb-рутил из микроксенолита эклогита кимберлитовой трубки Загадочная, Якутия // ДАН, 2011, т. 439, № 1, с. 102—105.

- Шлюкова З.В., Цепин А.И., Борисова Е.А., Власова Е.В., Дмитриева М.Т.** Новая V, Zr, Nb-разновидность рутила // Докл. АН СССР, 1986, т. 287, № 4, с. 969—973.
- Antonio M.R., Song I., Yamada H.** Coordination and valence of niobium in  $TiO_2$ - $NbO_2$  solid solutions through X-ray absorption spectroscopy // *J. Solid State Chem.*, 1991, v. 93, p. 183—192.
- Armbruster T., Kadiyski M., Reznitsky L.Z., Sklyarov E.V., Galuskin E.V.** Batisivite, the first silicate related to the derbylite-hemloite group // *Eur. J. Mineral.*, 2008, v. 20, p. 975—981.
- Armbruster T., Galuskin E.V., Reznitsky L.Z., Sklyarov E.V.** X-ray structural investigation of the oxyvanite ( $V_3O_5$ ) — berdesinskiite ( $V_2TiO_5$ ) series:  $V^{4+}$  substituting for octahedrally coordinated  $Ti^{4+}$  // *Eur. J. Mineral.*, 2009, v. 21, p. 885—891.
- Aurischio C., De Vito C., Ferrini V., Orlandi P.** Nb and Ta oxide minerals in the Fonte del Prete granitic pegmatite dike, Island of Elba, Italy // *Can. Miner.*, 2002, v. 40, p. 799—814.
- Brenan J.M., Shaw H.F., Phinney D.I., Ryerson F.J.** Rutile—aqueous fluid partitioning of Nb, Ta, Hf, Zr, U and Th: implications for high field strength element depletions in island-arc basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1994, v. 128, p. 327—339.
- Bromiley G.D., Hilaiet N.** Hydrogen and minor element incorporation in synthetic rutile // *Mineral. Mag.*, 2005, v. 69, p. 345—358.
- Carruzzo S., Clarke D.B., Pelrine K.M.** Texture, composition, and origin of rutile in the South Mountain Batholith, Nova Scotia // *Can. Miner.*, 2006, v. 44, p. 715—729.
- Černý P., Chapman R.** Exsolution and breakdown of scandian and tungstenian Nb-Ta-Ti-Fe-Mn phases in niobian rutile // *Can. Miner.*, 2001, v. 39, p. 93—101.
- Černý P., Paul B.J., Hawthorne F.C., Chapman R.** A niobian rutile — disordered columbite intergrowth from the Huron Claim pegmatite, southeastern Manitoba // *Can. Miner.*, 1981, v. 19, p. 541—548.
- Černý P., Chapman R., Göd R., Niedermayr G., Wise M.A.** Exsolution intergrowths of titanian ferrocolumbite and niobian rutile from the Weinebene spodumene pegmatites, Carinthia, Austria // *Miner. Petrol.*, 1989, v. 40, p. 197—206.
- Černý P., Chapman R., Simmons W.B., Chackowsky L.E.** Niobian rutile from the McGurire granitic pegmatite, Park Country, Colorado: Solid solution, exsolution, and oxidation // *Amer. Miner.*, 1999, v. 84, p. 754—763.
- Černý P., Chapman R., Masau M.** Two-stage exsolution of a titanian  $(Sc,Fe^{3+})(Nb,Ta)O_4$  phase in niobian rutile from southern Norway // *Can. Miner.*, 2000, v. 38, p. 907—913.
- Černý P., Novak M., Chapman R., Ferreira K.J.** Subsolidus behavior of niobian rutile from the Pisek region, Czech Republic: a model for exsolution in W- and  $Fe^{2+} \gg Fe^{3+}$ -rich phases // *J. Geosci.*, 2007, v. 52, p. 143—159.
- Challis A., Grapes R., Palmer K.** Chromian muscovite, uvarovite, zincian chromite products of regional metasomatism in Northwest Nelson, New Zealand // *Can. Miner.*, 1995, v. 33, p. 1263—1284.
- Döbelin N., Reznitsky L.Z., Sklyarov E.V., Armbruster T., Medenbach O.** Schreyerite,  $V_2Ti_3O_9$ : New occurrence and crystal structure // *Amer. Miner.*, 2006, v. 91, p. 196—202.
- El Goressy A.** Meteoritic rutile // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1971, v. 11, p. 359—361.
- Fett A., Breg G.** Die bedeutung von Al, Ca, Cr, Zn, Nb und Fe in rutil aus Hochdruckgesteinen. *Ber Dtsch. Mineralog. Ger.* 1. 1991, 75 p.
- Haggerty S.E.** The mineral chemistry of new titanates from the Jagersfontein kimberlite, South Africa: Implication for metasomatism in upper mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983, v. 47, p. 1833—1854.
- Haggerty S.E.** Upper mantle mineralogy // *J. Geodyn.*, 1995, v. 20, p. 331—364.
- Hammer V.M.F., Beran A.** Variations in the OH concentration of rutiles from different geological environments // *Miner. Petrol.*, 1991, v. 45, p. 1—9.
- Hassan W.F.** Geochemistry and mineralogy of Ta-Nb rutile from Peninsular Malaysia // *J. Southeast Asian Earth Sci.*, 1994, v. 10, p. 11—23.
- Hlava P.F., Martin P., Keil K.** Niobian rutile in Apollo 14 kreek fragment // *Meteorites*, 1972, v. 7, p. 479—485.
- Kovach V., Salnikova E., Wang K.-L., Jahn B.-M., Chiu H.-Y., Reznitskiy L., Kotov A., Iizuka Y., Chung S.-L.** Zircon ages and Hf isotopic constraints on sources of clastic metasediments of the Slyudyansky high-grade complex, southeastern Siberia: Implication for continental growth and evolution of the Central Asian Orogenic Belt // *J. Asian Earth Sci.*, 2013, v. 62, p. 18—36.
- Liu L., Xiao Y., Aulbach S., Li D., Hou Z.** Vanadium and niobium behavior in rutile as a function of oxygen fugacity: evidence from natural samples // *Contr. Miner. Petrol.*, 2014, v. 167, art. 1026.
- Lucassen F., Koch-Müller M., Taran M., Franz G.** Coupled H and Nb, Cr, and V trace element behavior in synthetic rutile at 600 °C, 400 MPa and possible geological application // *Amer. Miner.*, 2013, v. 98, p. 7—18.

**Luvizotto G.L., Zack T.** Nb and Zr behavior in rutile during high-grade metamorphism and retrogression: An example from Ivrea-Verbano Zone // *Chem. Geol.*, 2009, v. 261, p. 303—317.

**Luvizotto G.L., Zack T., Triebold S., von Eynatten H.** Rutile occurrence and trace element behavior in medium-grade metasedimentary rocks: example from the Erzgebirge, Germany // *Miner. Petrol.*, 2009, v. 97, p. 233—249.

**Maitra M., Chattopadhyay B., Sengupta S.K., Nandy S.** Presence niobian rutile and its exsolution phase in rare element pegmatite of Belamu area, Purulia district, West Bengal // *J. Geol. Soc. India*, 2009, v. 74, p. 296—298.

**Marvin U.B.** Lunar niobian rutile // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1971, v. 11, p. 7—9.

**Okrusch M., Hock R., Schüssler U., Brummer A., Baier M., Theisinger H.** Intergrown niobian rutile phases with Sc- and W-rich ferrocolumbite: an electron-microprobe and rietveld study // *Amer. Miner.*, 2003, v. 88, p. 986—985.

**Otero-Diaz L.C., Soria J., Alario-Franco M.A.** Extended defects in vanadium doped rutile. An EPR and TEM study // *Phys. Status Solidi*, 1984, A82, № 2, p. 379—388.

**Platt R.G., Mitchell R.H.** Transition metal rutile and titanates from the Deadhorse Creek diatreme complex, northwestern Ontario, Canada // *Miner. Mag.*, 1996, v. 60, p. 403—413.

**Potter E.G., Mitchell R.H.** Mineralogy of the Deadhorse Creek volcanoclastic breccia complex, northwestern Ontario, Canada // *Contr. Miner. Petrol.*, 2005, v. 150, p. 212—229.

**Rice C.M., Darke K.E., Still J.W.** Tungsten-bearing rutile from Kori Kollo gold mine, Bolivia // *Miner. Mag.*, 1998, v. 62, p. 421—429.

**Raase P., Raith M., Ackermann D., Viswanatha M.N., Lal R.K.** Mineralogy of chromiferous quartzites from south India // *J. Geol. Soc. India*, 1983, v. 24, p. 502—521.

**Rossmann G.R., Smyth J.R.** Hydroxyl contents of accessory minerals in mantle eclogites and related rocks // *Amer. Miner.*, 1990, v. 75, p. 775—780.

**Rudnick R.L., Barth M.G., Horn I., McDonough W.F.** Rutile-bearing refractory eclogites: missing link between continents and depleted mantle // *Science*, 2000, v. 287, p. 278—281.

**Ryerson F.J., Watson E.B.** Rutile saturation in magmas: implications for Ti-Nb-Ta depletion in island-arc basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1987, v. 86, p. 225—239.

**Schmidt A., Weyer S., John T., Brey G.P.** HFSE systematics of rutile-bearing eclogites: New insight into subduction zone processes and implication for the earth's HFSE budget // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 455—468.

**Sobolev N.V., Yefimova E.S.** Composition and petrogenesis of Ti-oxides associated with diamonds // *Int. Geol. Rev.*, 2000, v. 42, p. 758—767.

**Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.I., Yefimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I.** Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // *Lithos*, 1997, v. 39, p. 135—157.

**Swope R.J., Smyth J.R., Larson A.C.** H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile // *Amer. Miner.*, 1995, v. 80, p. 448—453.

**Tollo R.P., Haggerty S.E.** Nb-Cr-rutile in the Orapa kimberlite, Botswana // *Can. Miner.*, 1987, v. 25, p. 251—264.

**Urban A.J., Hoskins B.F., Grey L.E.** Characterization of V-Sb-W-bearing rutile from the Hemlo gold deposit, Ontario // *Can. Miner.*, 1992, v. 30, p. 319—326.

**Valigi M., Cordischi D., Natale P., Porta P., Keijzers C.P.** Structural, thermogravimetric, magnetic, electron spin resonance, and optical reflectance study of the NbO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> system // *J. Solid State Chem.*, 1988, v. 77, p. 255—263.

**Vlassopoulos D., Rossmann G.R., Haggerty S.E.** Coupled substitution of H and minor elements in rutile and implications of high OH contents in Nb- and Cr-rich rutile from the upper mantle // *Amer. Miner.*, 1993, v. 78, p. 2282—2291.

**Zack T., Kronz A., Foley S.F., Rivers T.** Trace element abundance in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists // *Chem. Geol.*, 2002, v. 184, p. 97—122.

**Zack T., von Eynatten H., Kronz A.** Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies // *Sediment. Geol.*, 2004, v. 171, p. 37—58.

**Zhang J., Jin Z., Green H.W., Jin S.** Hydroxyl in continental deep subduction zone: Evidence from UHP eclogites of the Dabie Mountains // *Chinese Sci. Bull.*, 2001, v. 46, p. 592—596.