

Т. Б. ЗДОРИК, Н. К. ФИНЯГИНА

ЛИНДОКИТ И ФЕРГЮСОНИТ В КАРБОНАТИТАХ

Линдокиит (существенно ниобиевый и бедный торием аналог эпинита) и фергюсонит до последнего времени описывались как аксессуарные минералы в гранитах, сиенитах и пегматитах (Барсанов, 1949; Калита, 1961) либо, реже, в силикатных метасоматических породах (Жабин и др., 1961; Chang Pey Schan, 1962).

В одном из карбонатитовых массивов Восточной Сибири линдокиит был встречен нами в амфибол-кальцитовых карбонатитах в ассоциации с тетрафлогопитом и амфиболом актинолитового ряда на участке, характеризующемся наложением амфиболкальцитовых карбонатитов на различные форстерит-кальцитовые пироклорсодержащие карбонатиты¹.

В амфиболлизированных полосчатых среднезернистых форстерит-кальцитовых карбонатитах линдокиит образует радиальнолучистые и сноповидные сростки тонкопризматических кристаллов или обрастает с периферии зерна темно-бурого Та- и Ti-содержащего пироклора.

В гигантозернистых форстерит-кальцитовых карбонатитах (отличающихся от среднезернистых полосчатых форстерит-кальцитовых карбонатитов такситовой текстурой, составом слюды и пироклора и другими особенностями) минерал со структурой, идентичной² линдокииту, также встречен в амфиболлизированных участках. Но здесь он образует не самостоятельные кристаллы, а тонкоагрегатные псевдоморфозы по кубическим кристаллам луешита. Псевдоморфный минерал имеет серовато-желтую окраску. Его структура, совершенно идентичная призматическому кристаллическому линдокииту, выявляется лишь после прокаливания. Поскольку в этих породах четко видно более позднее развитие луешита по отношению к пироклору (мелкие кристаллы луешита нарастают на грани ферсмитизированного с периферии пироклора), в них выявляется следующая последовательность образования Nb-минералов:

пироклор → (луешит + ферсмит) → линдокиит (?) (или натрониобит)

т. е. луешит, очевидно, образуется при освобождении натрия, вытесняемого в процессе ферсмитизации пироклора. Пироклор в этих породах существенно ниобиевый, почти безтитановый. Естественно, что линдокиит (или, тем более, натрониобит) как следующая фаза развивается уже не

¹ Краткая характеристика геологического строения массива и расчленение карбонатитов приведены в статье «Бербанкит и продукты его изменения» (см. настоящий сборник).

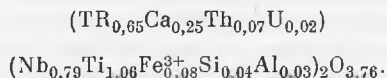
² По данным Г. А. Сидоренко ту же структуру имеет натрониобит.

по пироклору, а по относительно обогащенному титаном луешиту (см. табл. 2).

Приведенные ниже результаты изучения физических свойств и химического состава линдокита относятся к более распространенной кристаллической разновидности из амфиболизированных полосчатых форстерит-кальцитовых карбонатитов.

Размеры индивидов линдокита достигают 1—2 мм в длину при ширине 0,1—0,2 мм; призмы уплощены по оси *a* и часто изогнуты по удлинению. На гранях наблюдается резкая штриховка по (001) и отдельность по (100). Цвет минерала от темно-бурого до оранжево-красного. Блеск стеклянный на гранях и смолистый в изломе. Излом занозистый. Удельный вес 4,81. Показатель преломления¹, измеренный в серо-селеновых сплавах, $N_e = 2,3$. Знак удлинения (\pm) свидетельствует об ориентировке $[001] = Nm$; кристаллическое состояние линдокита позволило определить его параметры до прокаливания. Съемка велась на Fe-нефилтрованном излучении при напряжении 35 кВ и силе тока 12 мА в течение 5 час.; *d* камеры 57,3 мм; $a_0 = 5,26$ кХ, $b_0 = 10,74$ кХ, $c_0 = 7,36 \pm 2$ кХ (рентгеновская лаборатория ВИМС; Г. А. Сидоренко).

Полный химический анализ кристаллического линдокита, проведенный в микрохимической лаборатории ВИМС (табл. 1), показал, что по составу минерал наиболее близок кристаллическому линдокиту из КНР, описанному С. А. Горжевской и Г. А. Сидоренко (1962). При пересчете химического анализа на структурную формулу вида $(TR, Ca)(Nb, Ti)_2O_6$ принимается $V = 2$. Состав минерала выражается при этих условиях формулой



При расчете формулы принимался во внимание состав (в %) редкоземельных окислов, определенный рентгеноспектральным методом Е. М. Шмелевой ($\Sigma TR = 100\%$): La_2O_3 23, Ce_2O_3 44,3, Pr_2O_3 6,7, Nd_2O_3 20,5, Sm_2O_3 2, Gd_2O_3 1,9, Dy_2O_3 0,6, Y_2O_3 1,3.

Из сопоставления физических свойств и химического состава минерала с имеющимися в литературе данными можно сделать вывод, что повышение в нем количества титана ($TiO_2 = 23,56\%$) и тория ($ThO_2 = 5,17\%$) приводит к заметному снижению параметров элементарной ячейки, особенно ее параметра b_0 , на котором, как это следует из рассмотрения структуры минерала (Александров, 1962), сказывается как величина *V*-полиэдров (определяемая количеством *Ti*), так и величина *A*-полиэдров (обратнопропорциональная содержанию *Th*) (Комков, 1963).

Широко известен в литературе процесс колумбитизации пироклора при смене кальцитовых и доломитовых карбонатитов анкеритовыми, т. е. процесс смены кубических редкоземельно-кальциевых и натриевых ниобатов ромбическим ниобатом железа в результате снижения щелочности растворов и соответственно снижения активности кальция и повышения активности железа (Гайдукова, 1960).

Появление в карбонатитах ромбических тантало-ниобатов ферсмита, луешита и линдокита и замещение ими пироклора в участках наложения амфибол-кальцитовых карбонатитов на форстерит-кальцитовые можно рассматривать как сигнал начавшегося сдвига равновесия в сторону образования ромбических ниобатов. Самое начало этого процесса подтверждает сосуществование новообразованных фаз и пироклора — пол-

¹ Из-за интенсивной окраски минерала при незначительном дупреломлении нельзя было измерить отдельно *Ng*, *Nm* и *Np*.

Химический состав линдоцитов и эшнитов (вес. %)

Окислы	Исследуемый минерал	Линдоцит из КНДР	Ниобиевый эшнит из Китая	Ниобиевый эшнит с Урала
Nb ₂ O ₅	30,88	35,90	41,13	38,40
Ta ₂ O ₅	Не обн.	Не обн.	0,51	—
TiO ₂	23,86	17,10	12,13	22,53
Fe ₂ O ₃	1,65	1,28	—	1,43
Al ₂ O ₃	0,50	3,80	0,015	—
SiO ₂	1,45	3,84	0,55	0,65
CaO	3,97	5,34	3,54	2,60
Na ₂ O	—	0,063	—	—
K ₂ O	—	0,063	—	—
TR	30,13	27,03	31,87	31,90
UO ₃	1,44	0,08	0,83	—
ThO ₂	5,17	3,75	2,15	0,72
MgO	Не обн.	0,56	0,05	0,30
FeO	—	0,026	6,12	—
P ₂ O ₅	—	0,39	—	—
F	—	0,15	—	—
H ₂ O	—	1,39	0,1	0,36
П. п. п.	—	—	0,64	—
Сумма	99,05	100,99	—	—
Аналитики	Н. Н. Кузнецова	Т. А. Ухина, В. М. Лурье, Н. Н. Кузнецова	—	М. Е. Казаков
Источник	Т. Б. Здорик	С. А. Горжевская (1962 г.)	Chang Pei Schan (1962)	А. Г. Жабин и др. (1961 г.)
Уд. вес	4,81	4,54—4,82	5,056	1,30
a ₀	5,26	5,33	5,92	5,42
b ₀	10,74	10,97	11,09	10,97
c ₀	7,36	7,50	7,52	7,55

ных псевдоморфоз ни линдоцит, ни луешит, ни ферсмит не образуют и пироклорная фаза также широко распространена и в виде реликтовых ядер в замещенных кристаллах, и в виде новообразований (табл. 1).

Дальнейшее повышение кислотности растворов в анкеритовых карбонатах приводит и на данном массиве к широко проявленному процессу колумбитизации пироклоров, совершенно аналогичному описанному ранее В. С. Гайдуковой (1960) и состоящему в образовании пористых, кавернозных псевдоморфоз колумбита по ферсмитизированному пироклору. В отдельных случаях удается наблюдать и развитие мелких самостоятельных друз пластинчатых кристаллов колумбита. Оптически различается две генерации колумбита: непрозрачный в проходящем свете колумбит, слагающий центральные части псевдоморфоз, и красный, анизотропный, тонкокристаллический колумбит, развитый по периферии зерен. Химически удалось проанализировать лишь более распространенный непрозрачный колумбит (табл. 2).

Развитие колумбита по ферсмитизированным кристаллам пироклора в некоторых случаях приводит к растворению и частичному перетолжению ферсмита в виде мелких друз соломенно-желтых призматических

Таблица 2

Химический состав тантало-ниобатов (в %)

Оксиды	Темно- бурый пирохлор	Красно- бурый пирохлор	Лушеит	Ферсмит	Линдокит	Колумбит
Na ₂ O	4,96	5,71	13,32	0,027	—	0,08
K ₂ O	0,1	0,20	0,28	0,023	—	0,06
CaO	10,20	13,63	3,68	14,09	3,97	Не обн.
SrO	Не обн.	0,58	—	0,30	—	—
TR	3,14	9,16	4,52	2,32	30,13	1,46
Al ₂ O ₃	2,38	1,46	—	0,54	0,50	0,2
Fe ₂ O ₃	1,16	0,70	2,51	1,32	1,65	3,70
ThO ₂	11,28	0,36	—	0,58	5,17	—
U ₃ O ₈	3,68	0,35	—	0,055	1,44	—
TiO ₂	4,56	2,31	7,48	5,14	23,86	2,69
SiO ₂	0,34	0,57	1,02	1,19	—	0,58
ZrO ₂	1,86	2,18	—	0,15	Не обн.	Не обн.
Nb ₂ O ₅	47,8	60,67	66,0	72,0	30,88	72,70
Ta ₂ O ₅	3,57	—	—	Не обн.	0,14	Не обн.
FeO	0,66	—	—	—	—	16,32
MnO	0,13	0,05	—	0,072	—	0,85
MgO	Не обн.	0,31	0,33	0,54	—	0,32
PbO	—	0,019	—	Не обн.	—	Не обн.
F	0,22	1,02	—	0,25	—	—
H ₂ O ⁺	2,02	1,52	—	0,25	—	0,52
H ₂ O ⁻	—	0,024	0,20	0,40	—	Не обн.
Сумма	99,59	100,823	99,54	98,53	99,05	99,71
Аналитик	Т. А. Ухи- на	К. А. До- рофеева	Н. Н. Куз- нецова	Т. А. Ухи- на	Н. Н. Куз- нецова	Т. А. Ухина

кристаллов, для которых Г. А. Сидоренко уже в естественном состоянии без дополнительного прокалывания удалось измерить следующие параметры: $a_0 = 5,76$, $b_0 = 14,86$, $c_0 = 5,19 \pm 0,02$.

Чрезвычайно интересно обнаружение в ассоциации с этим поздним тонкопризматическим ферсмитом фергусонита, находка которого в карбонатах явилась некоторой неожиданностью. Трудно было ожидать появления этого иттриевого минерала в карбонатах, в которых на протяжении всего процесса, от самых ранних его стадий до завершающих, концентрируются почти исключительно цериевые земли. Фергусонит встречается в анкеритизированных кальцитовых карбонатах и в виде тонких корочек, обрастающих с периферии переотложенный пирохлор, и в виде агрегатов тонкопризматических кристаллов размером 0,5—1 мм кремово-желтого цвета с сильным алмазным блеском. Минерал кристаллический. Четкая порошкограмма получена до прокалывания; ее анализ (Г. А. Сидоренко, Н. И. Чернова) показал, что минерал относится к моноклинной модификации и имеет следующие параметры: $a_0 = 5,06$, $b_0 = 10,99$, $c_0 = 5,28$, $\varphi = 86^\circ 17'$.

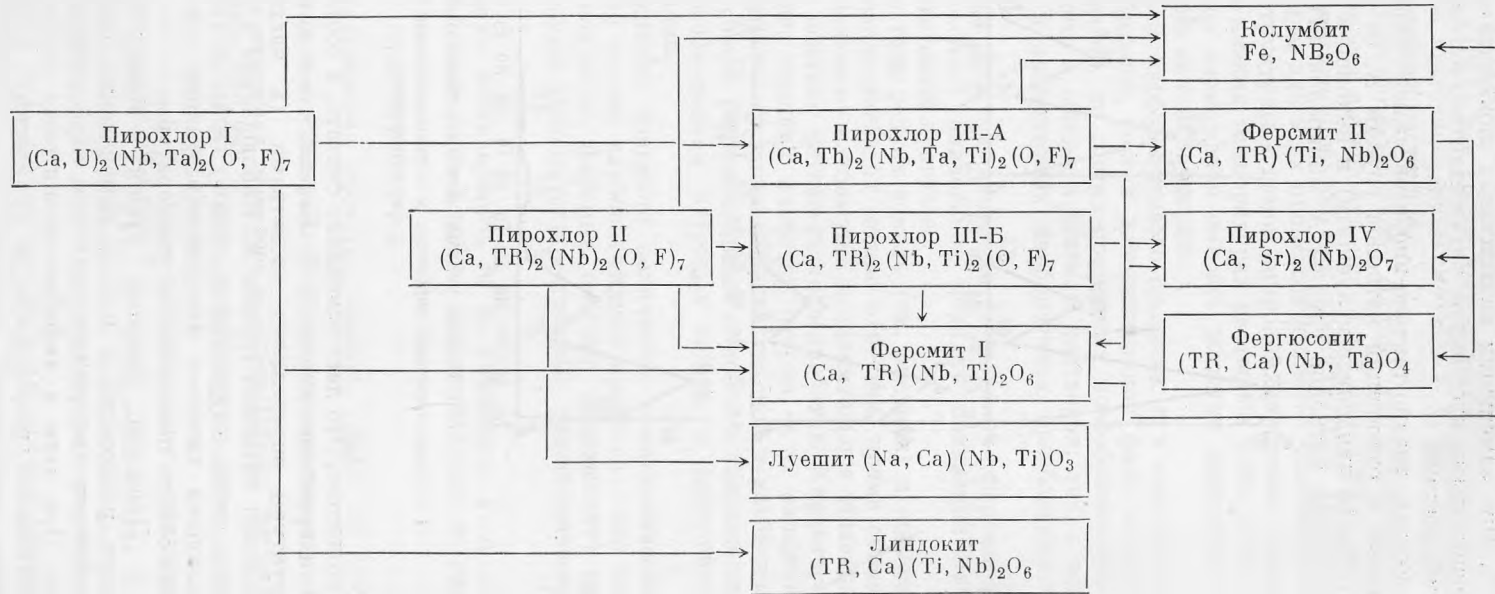
Принято считать, что моноклинная сингония характерна лишь для высокотемпературных генераций фергусонита. Образование низкотемпературного моноклинного фергусонита следует, по-видимому, связывать с частичным вхождением в его структуру цериевых редких земель, столь характерных для титано-тантало-ниобатов карбонатитового генезиса.

Имеющиеся данные о смене танталониобатов по стадиям карбонатитового процесса в изучаемом нами массиве позволяют сформулировать следующие выводы (табл. 3).

Смена тантало-ниобатов в ходе карбонатитового процесса

Стадия процесса	Вторая *		Третья	Четвертая
	А	Б		
Под-стадия				
Парагенетическая ассоциация	Форстерит, флогопит, магнетит, апатит, кальцит Цирколит, бадделеит, дизаналит	Форстерит, тетрафлогопит, магнетит, апатит, кальцит Циркелит, дизаналит	Актинолит, эккерманит, арфведсонит, апатит, кальцит, доломит Ильменит, циркон, сфен Бербанкит	Рибекит, хлорит, апкерит, доломит, бербанкит, карбоцернаит, бастнезит, монацит Сфалерит, молибденит, галенит, пирит

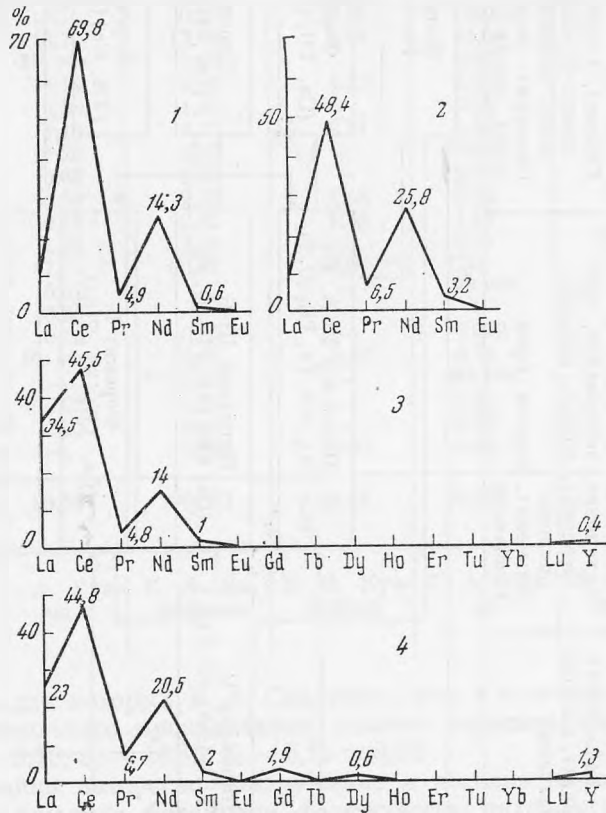
Титано-тантало-ниобаты



* На первой стадии тантало-ниобаты не образуются. Формулы минералов схематизированы.

1. При замещении кальцитовых карбонатитов доломитовыми и далее анкеритовыми кубические титано-тантало-ниобаты постепенно сменяются ромбическими.

Состав титано-тантало-ниобатов закономерно изменяется, главным образом в отношении катионов группы А, от Са (в пироклорах) к Са, TR, Na (в линдоките и луешите) и наконец к Fe (в колумбитах), тогда как состав катионов группы А минералов (Ti, Nb) сохраняет большее



Состав редких земель в тантало-ниобатах

1 — урано-ториевый пироклор, 2 — редкоземельный пироклор, 3 — луешит, 4 — линдокит

постоянство. Это дает основание считать, в соответствии с широко известными представлениями Н. В. Белова, что в титано-тантало-ниобатах тип структуры определяется свойствами (в частности, координационными числами) катионов группы А. Наблюдаемая в ходе карбонатитового процесса смена структурных типов титано-тантало-ниобатов обусловлена эволюцией химизма минералообразующих растворов, происходящей на фоне общего понижения их температуры.

2. Линдокит, ферсмит, луешит — минералы, фиксирующие начало сдвига равновесия в пользу ромбических титано-тантало-ниобатов при наложении амфибол-кальцитовых карбонатитов на форстерит-кальцитовые. При этом в амфибол-кальцитовых карбонатитах отмечается сосуществование ромбических и кубических титано-тантало-ниобатов при явном преобладании последних, а в анкеритовых карбонатитах резко преобладают ромбические ниобаты (колумбит), кубические же выполняют роль раритетов (пироклоры).

3. Намечается сопоставление смены тантало-ниобатов при уменьшении щелочности растворов в ходе карбонатитового процесса с эволю-

цпей ниобатов по схеме: колумбит → эвксенит → обручевит → бетафит, приведенной А. П. Калитой (1961) для гранитных пегматитов Аллакурти при наложении поздних фаз щелочного метасоматоза, т. е. при последовательном увеличении щелочности растворов.

4. При рассмотрении изменения фазового состава тантало-ниобатов в ходе карбонатитового процесса намечается некоторая аналогия с изменением фазового состава тантало-ниобатов при прокаливании (Горжевская, Сидоренко, 1962); общим для этих процессов является устойчивость кубической пирохлоровой структуры в самом широком диапазоне температур и pH растворов. При низких температурах растворов (300—200° — III и IV стадии) снижаются изоморфная емкость решетки пирохлора и вынос катионов, нарушающих ее стехиометрию.

В обоих случаях, и в ходе карбонатитового процесса, и в ходе искусственного прокаливания образцов, состав дополнительной фазы зависит от состава исходных минералов, но состав природных новообразованных фаз тесно связан, кроме того, с общим химизмом растворов; так, с возрастанием потенциала Fe в анкеритовых карбонатитах преобладающей фазой становится колумбит.

Порядок образования фаз при прокаливании [пирохлор → ферсмит → ферсмит + луешит → фергусонит] аналогичен порядку появления природных фаз в ходе карбонатитового процесса.

5. При рассмотрении состава редких земель (см. рисунок) в последовательно сменяющихся тантало-ниобатах можно отметить, кроме общего для всех кривых церо-ниодимового максимума, незначительное убывание отношения Ce : La в более поздних титано-тантало-ниобатах. Характерно также появление в наиболее поздних ниобатах иттрия, т. е. эволюция состава редких земель в минералах также обратна таковой в альбитизированных пегматитах, где состав редкоземельных окислов в тантало-ниобатах характеризуется преобладанием иттриевых земель и появлением церия на завершающей стадии.

6. Следует отметить наличие большого количества кристаллических минералов на завершающей стадии карбонатитового процесса — все тантало-ниобаты (пирохлор, колумбит, ферсмит, эшинит, фергусонит) при низких температурах образуют высокостехиометричные кристаллические решетки.

Авторы приносят большую благодарность А. И. Гинзбургу, Г. А. Сидоренко и С. А. Горжевской за помощь в работе и консультации по ряду конкретных вопросов.

ЛИТЕРАТУРА

- Александров В. Б. Кристаллическая структура эшинита. — Докл. АН СССР, 1962, 142, № 1.
- Барсанов Г. П. Эшинит. — В кн. «Минералы Ильменского заповедника». М., 1949, стр. 463—475.
- Гайдукова В. С. Процессы изменения пирохлора в карбонатитовых месторождениях. — Минеральное сырье, 1960, вып. 1.
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А. Находка кристаллической разновидности линдокита. — Докл. АН СССР, 1962, 146, № 5.
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А. Особенности минералов структурного типа эшинита. — Минеральное сырье, 1963, вып. 8.
- Жабин А. Г., Мухитдинов Г. И., Казакова М. Е. Парагенетические ассоциации акцессорных минералов редких элементов в экзоконтактовых фенилизированных породах интрузии мнаскитов Вишневых гор. — Труды ИМГРЭ, вып. 4, 1960.
- Жабин А. Г., Александров В. Б., Казакова М. Е. Об эшините гидротермального генезиса из Вишневых гор. — Труды ИМГРЭ, вып. 7, 1961.
- Калита А. П. Редкоземельные пегматиты Аллакурти и Приладожья. Изд-во АН СССР, 1961.
- Комков А. И. Рентгенометрическое исследование эшинитов. — Труды ВСЕГЕИ, новая серия, т. 96, 1963.
- Chang P. y. S. Niobian esshynite. — Scientia sinica, 1962, 11, 7.