

Б. А. МАКАРОЧКИН, Д. А. МИНЕЕВ, В. Б. АЛЕКСАНДРОВ

О ЦЕРИЕВОЙ РАЗНОВИДНОСТИ ФЕРГЮСОНИТА

В 1960 г. при минералогическом изучении одного из метасоматических тел, сложенных гиганто-кристаллическими полевошпат-роговообманковыми породами и широко распространенных в фенитовом ореоле интрузии миаскитов Ильменских гор, Б.А. Макарочкин обнаружил незнакомый акцессорный минерал. Изучение минерала показало, что он относится к группе фергюсонита, но отличается от известных минералов этой группы как по внешнему облику, так и по химическому составу, так как характеризуется селективным цериевым составом лантаноидов, высоким содержанием тория и сравнительно низким — иттрия. Для Се-фергюсонита выведена формула: $(Ce, Y, Th) NbO_4$.

В течение весьма длительного периода все обнаруженные исследователями минералы группы фергюсонита характеризовались преимущественной концентрацией в них р.з.э. иттриевой группы. Это обстоятельство дало основание Е. И. Семенову (1957) первоначально отнести фергюсонит к резко селективным иттриевым минералам, что (по-видимому, ошибочно) объяснялось им, в основном, специфической особенностью структуры фергюсонита (восьмерной координацией р.з.э.). В отличие от Е. И. Семенова А. С. Павленко и др. (1959) отнесли фергюсонит к комплексным минералам р.з.э., вследствие обнаруженного ими в минерале значительного содержания Се и Nd при существенном преобладании Y. Дальнейшие исследования А. И. Гинзбурга с сотрудниками (1960) позволили показать, что соотношение р.з.э. в фергюсонитах закономерно меняется в зависимости от условий их образования, а стало быть, не ограничено координационным числом р.з.э. в структуре минерала. Последнее было окончательно доказано Келлером (1962), которому удалось синтезировать соединения типа $TRNbO_4$ со структурой фергюсонита для всех р.з.э. от La до Lu.

Фергюсониты из месторождений различных генетических типов характеризуются своим специфическим составом р.з.э. Так, в одних типах месторождений фергюсонит является существенно иттербиевым минералом (гранитные пегматиты), в других — диспрозиево-иттербиевым (акцессорный фергюсонит в гранитах), в третьих — существенно диспрозиевым (кварцевые альбититы, связанные с граносиенитами), в четвертых — цериево-диспрозиевым (щелочные пегматиты) или ниодимиево-диспрозиевым (альбитизированные щелочные породы и альбитизированные гранитные пегматиты) (А. И. Гинзбург и др., 1960).

Одним из авторов настоящей работы (Д. А. Минеев, 1961) в пегматитах Карелии летом 1957 г. был обнаружен в виде черно-бурых игольчатых

кристаллов в полевом шпате фергюсонит с четким гадолиниевым максимумом в составе лантаноидов (анализ 5, табл. 1), а в хрусталоносных пегматитах в Казахстане в ассоциации с биотитом и циртолитом — фергюсонит с полным иттербиево-неодимиево-цериевым составом лантаноидов (анализ 6, табл. 1 и анализ 4, табл. 3). В жильных пегматоидных кварц-микроклиновых метасоматических телах в других массивах щелочных гранитоидов Казахстана фергюсонит характеризуется селективным эбриево-иттербиевым составом лантаноидов (анализы 7, 8 и 9, табл. 1). Таким же составом р.з.э. характеризуется анизотропный и изотропный фергюсонит из альбитизированных мусковитовых пегматитов горы Слюдяной на Среднем Урале (анализы 10 и 11, табл. 1, анализ 5, табл. 3). В акцессорном фергюсоните из альбитизированных гранитоидов Приполярного Урала (Фишман и Голдин, 1962) установлен полный состав лантаноидов с Dy-максимумом (анализ 12, табл. 1).

Таким образом, в природе обнаружены фергюсониты с максимумами практически на всех четных членах ряда лантаноидов (разумеется, кроме вообще мало распространенного Sm): на Ce, Nd, Gd, Dy, Er, Yb. Однако фергюсониты, содержащие существенное количество элементов цериевой группы, при отсутствии в них элементов иттриевой группы, в природе не известны, и содержание иттрия в фергюсонитах обычно составляет от 40 до 70% всего состава р.з.э. (Гинзбург и др., 1960).

В этом отношении минерал, обнаруженный в Ильменских горах представляет особый интерес, так как является первой находкой собственно цериевой разновидности фергюсонита ($\Sigma TR_{Ce} > \Sigma TR_{Y+Yb}$). Минерал из Акжайляу является промежуточной Ce-Y-разностью ($\Sigma TR_{Ce} \approx \Sigma TR_{Y+Yb}$). Остальные, приведенные в табл. 1, новые расшифровки состава р.з.э. относятся к собственно Y-разности фергюсонита ($\Sigma TR_{Ce} < \Sigma TR_{Y+Yb}$). Весьма существенно, что принадлежность этих минералов к цериевой, цериево-иттриевой и иттриевой разновидностям фергюсонита подтверждена соответствующим кристаллохимическим исследованием В. Б. Александрова.

Ce-фергюсонит обнаружен в копи № 13 Ильменского государственного заповедника, заложенной при Борбот-де Марни в 1826 г. как копь роговой обманки. Копь детально охарактеризована А. Н. Заварицким (1939). Вмещающие породы: тонкослоистый биотитовый и роговообманково-биотитовый гнейс, а также аплитовидный гнейс, содержащий эгириин-авгит.

Тело метасоматитов мощностью более 5 м, круто падающее на восток, почти целиком образовано кристаллическими выделениями зелено-серой роговой обманки, достигающими 1 м в длину. Тела такого типа широко распространены в периферической зоне гранитогнейсов вблизи сиенитовой зоны, отделяющей миаскиты от гранитогнейсов.

Томпаково-бурая крупнопластинчатая вермикулито-подобная неупругая слюда вместе с кварцем скапливается у зальбандов тела. Состав слюды (%): SiO₂ — 41,62; TiO₂ — 0,53; Al₂O₃ — 12,14; Fe₂O₃ — 2,38; FeO — 5,02; MnO — 0,21; CaO — 0,29; MgO — 24,31; K₂O — 8,11; Na₂O — 1,94; H₂O⁺ — 2,66; H₂O⁻ — 0,21; F — 1,44; сумма — 100,26. Полевой шпат, кварц и кальцит распределены в теле неравномерно; кроме того, отмечаются светлая слюда, актинолит, апатит, циркон, сфен, монацит и другие минералы.

Ce-фергюсонит обнаружен в виде зерен неправильной формы, мелких кристаллических агрегатов, а также иногда в виде сплюснутых несколько искаженных кристаллов, напоминающих ромбическую бипирамиду размером до 1,5 × 0,8 см, находящихся в тесном сростании с роговой обманкой и слюдой, в ассоциации с кварцем, цирконом, монацитом и рутилом. Вес отдельных кристаллов достигает 2 г, а их сростков — 8 г.

Таблица 1

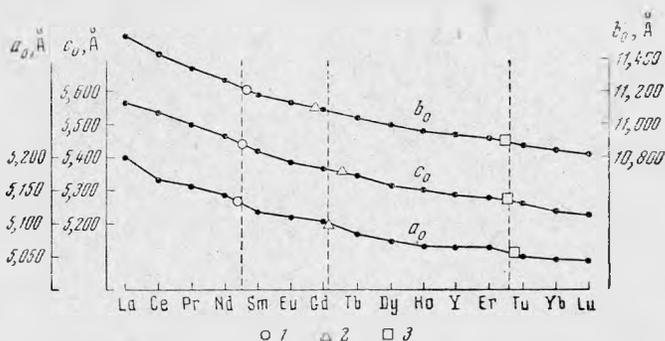
Состав р.з.э. ($\Sigma TR_2O_3 = 100\%$)

№ п/п	Материал	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Автор
1	Се-фергюсонит, Иль- мены	5,8	35,8	7,3	22,6	8,0	0,7	5,1	0,6	5,8	0,7	3,7	0,1	3,7	0,7	Б. А. Макарович
2	Осадок CeO_2	—	89	3	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	»
3	Осадок $(La - Eu)_2O_3$	17	—	15	51,4	9	1,0	2,9	0,7	2,5	0,4	0,4	—	0,3	—	»
4	Осадок $(Gd - Lu, Y)_2O_3$	0,5	—	—	2,0	6,6	2,2	20,3	3,7	24	1,6	17,3	2,2	14,2	2,4	»
5	Фергюсонит, Плотная Ламбина	0,9	1,9	1,4	4,2	21,6	0,9	29,6	5,2	23,5	3,3	4,7	0,9	1,9	—	Д. А. Минсев
6	Фергюсонит, Акжай- ляу	3,3	15,0	5,3	15,8	8,6	0,7	9,9	2,0	9,2	3,3	9,2	1,3	13,8	2,6	»
7	Фергюсонит, Эспс	—	—	—	—	1,0	0,3	2,5	1,3	19,8	7,0	30	3,8	32,6	4,8	А. В. Степанов
8	Фергюсонит, Эспс	—	—	—	—	1,7	0,7	5,1	2,4	18,9	8,8	23,2	3,4	30,2	5,7	»
9	Фергюсонит, Пйсор	0,3	9,9	0,1	0,6	2,1	0,6	5,4	1,8	16,2	6,3	21	3,0	28,4	4,5	»
10	Фергюсонит, Слюдгора	0,6	1,3	—	0,6	0,6	0,1	3,4	0,6	9,9	5,1	24,7	3,4	45,3	4,5	Д. А. Минсев
11	Фергюсонит, Слюдгора	—	—	—	—	2,9	—	3,8	1,0	24,5	6,3	22,1	3,6	29,4	4,2	»
12	Фергюсонит, Полярный Урал	4,5	11,7	1,3	6,5	6,3	0,2	14,3	1,9	17,2	3,2	13,6	1,3	14,9	2,6	Б. А. Голдиг

Аналитик Т. И. Лаврищева (лаборатория Р. Л. Баринского, ИМГРЭ)

Крупные кристаллы правильной формы представляют собой псевдоморфозы метамиктного Се-фергюсонита и, в гораздо меньшей степени, монацита и рутила по неизвестному минералу. Возможно, это параморфозы по первичному моноклинному кристаллическому Се-фергюсониту.

Цвет Се-фергюсонита буро-серый, темно-серый. Цвет порошка светло-желтый. Излом раковистый, блеск стеклянный до смолистого, в тонких краях просвечивает желтым, удельный вес 5,20, сильно радиоактивен, оптически изотропен (метамиктен). Принадлежность минерала к структурному типу фергюсонита установлена рентгеновским исследованием прокаленного до 900°C порошка, выполненным Э. П. Сальдау.



График, составленный по данным Келлера (Keller C., 1962), позволяющий по кристаллохимическим константам определять средний радиус катионов группы А в природных фергюсонитах (ABO_4)

1 — Се-фергюсонит, Ильмены; 2 — Се-У-фергюсонит, Акжайляу;
3 — У-фергюсонит, Слюдгора

Сопоставление кристаллографических данных, полученных В. Б. Александровым по дебаграммам прокаленных до 1100°C фергюсонитов из Ильмен, Акжайляу и со Слюдгоры (последнее по А. И. Комкову, 1957), с кристаллографическими константами, установленными Келлером (1962) при изучении синтетических соединений типа TRNbO_4 для всего ряда р.з.э. (см. рисунок), свидетельствует об их полном соответствии составу р.з.э., установленному рентгеноспектральным анализом (табл. 1). Используя данные Келлера по составленному нами графику (рис. 1), можно достаточно точно производить определение среднего радиуса катионов группы А в природных фергюсонитах по их кристаллографическим константам. Так, прокаленный метамиктный Се-фергюсонит (Ильмены) имеет одинаковую структуру с кристаллическим Nd-фергюсонитом, синтезированным Келлером, Се-У-фергюсонит (Акжайляу) — с Gd-фергюсонитом и т. д. (табл. 2).

Рассмотрение данных табл. 2 позволило (Д. А. Минеев, 1965) прийти к интересному выводу: молекулярный вес окислов и средний радиус катионов группы А в изученных фергюсонитах по кристаллографическим данным практически совпадают с вычисленными, исходя из результатов рентгеноспектрального анализа. Однако последние не включают данных о содержании других основных катионов группы А, кроме лантаноидов: У, Th, Ca, Fe и др. Стало быть, соотношение У, Th, Ca, Fe и других таково, что не меняет среднего радиуса катионов во всех трех случаях, равного среднему радиусу лантаноидов.

Химические анализы Се-фергюсонита выполнены Б. А. Макаровичем с использованием двух разных методов разложения: фторидного и

Таблица 2

Результаты определения среднего радиуса катионов группы А в фергюсонитах по их кристаллографическим константам

Минерал	Параметры элементарной ячейки, А				Кристаллографические данные по [4] в среднем соответствуют	Средний радиус катионов группы А по результатам	
	a_0	b_0	c_0	β		рентгеноструктурного анализа	рентгеноспектрального анализа
Се-фергюсонит, Ильмены	5,137	11,21	5,445	94°24'	NdNbO ₄	1,14	1,15
Се - Y-фергюсонит, Акжайляу	5,112	11,08	5,349	94 31	GdNbO ₄	1,11	1,10
Y-фергюсонит, Слюдгора	5,05	10,89	5,27	94 30	TuNbO ₄	1,01	1,01

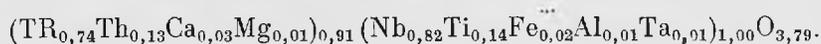
Примечание. Без учета содержания Y₂O₃ и ThO₂. Средний молекулярный вес окислов по результатам рентгеноструктурного анализа — 343,0; 360,0; 384,0; рентгеноспектрального анализа — 343,0; 357,8; 385,3.

оксалатного (анализы 1 и 2, табл. 3). Несмотря на некоторое расхождение в частностях, эти данные, относящиеся к несколько различающемуся материалу из разных проб, свидетельствуют о том, что ильменский Се-фергюсонит отличается от других цериевым составом лантаноидов, низким содержанием иттрия и высоким содержанием тория (~12% ThO₂) при отсутствии урана. Последнее является еще одним практическим подтверждением известного геохимического правила, согласно которому существует определенная геохимическая связь Th с цериевыми, а U с иттриевыми р.з.э. (В. И. Вернадский, 1954; Д. А. Минеев, 1960 и др.).

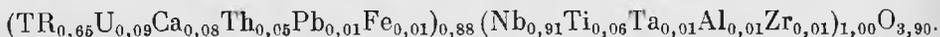
Интересны расшифровки состава лантаноидов в осадках CeO₂, (La — Eu)₂O₃, (Y, Cd — Lu)₂O₃ (анализы 2—4, табл. 1), характеризующие степень химического разделения р.з.э. в анализах 1 и 2 (табл. 3).

Обращает на себя внимание сравнительно высокое содержание TiO₂ (4%), что возможно отчасти связано с трудно отделимой примесью рутила.

Таким образом, пересчет результатов анализа ильменского Се-фергюсонита приводит к формуле (для прокаленного материала):



Пересчет результатов анализа акжайляутасского Се-Y-фергюсонита приводит к формуле:



В работе Е. И. Нефедова (1957) допущена серьезная ошибка, так как утверждается, что состав уральского анизотропного фергюсонита (анализ 5, табл. 3) близок к теоретической формуле. Это было бы абсолютно так, если бы ΣTR_2O_3 нацело состояла из Y₂O₃, однако это не так (анализ 11, табл. 1) и с учетом природного соотношения в группе лантаноидов пересчет результатов анализа слюдяногорского Y-фергюсонита приводит к формуле:

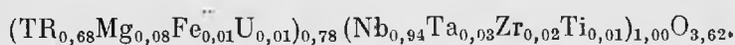


Таблица 3

Результаты химического анализа акцессорного фергюсонита из различных месторождений Урала и Казахстана

Компоненты	Се-фергюсонит		Фергюсонит		Фергюсонит (анизотропный)
	Урал, Ильмены, к. 13	Урал, Ильмены, к. 50 (Г. П. Барсанов, 1949)	Казахстан, Акжайлыу	Урал, Слюдгора (Е. И. Нефедов, 1956)	
	1	2	3	4	5
SiO ₂	—	—	—	0,16	0,14
TiO ₂	4,12	4,25	—	1,70	0,50
ZrO ₂	—	—	—	0,51	0,93
SnO ₂	Не опр.	0,29	—	—	—
Nb ₂ O ₅	40,51	41,18	47,12	42,77	51,65
Ta ₂ O ₅	1,31	0,44	5,10	0,71	2,50
Al ₂ O ₃	Не опр.	0,21	—	0,25	—
Fe ₂ O ₃	0,94	0,62	—	0,40	—
FeO	—	—	0,71	—	0,36
MgO	0,52	0,06	0,05	—	Следы
MnO	Следы	Следы	0,13	—	—
CaO	2,90	0,69	1,96	1,67	1,40
PbO	0,63	0,19	—	0,90	—
ThO ₂	11,67	12,88	—	4,50	—
CeO ₂	9,08	9,26	} 4,16	} 35,35	} Не обн.
(La — Gd) ₂ O ₃	15,76	12,93			
(Tb — Lu) ₂ O ₃	10,17	11,96	36,47	42,60	
UO ₃	—	—	3,22	} 9,36	—
UO ₂	—	—	—		—
Na ₂ O	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—
П. п. п.	Не опр.	3,17	—	—	—
H ₂ O ⁺	Не опр.	Не опр.	—	1,66	—
H ₂ O ⁻	Не опр.	0,99	—	—	0,22
Сумма	97,61	99,12	98,92	100,04	100,30
Аналитик, год	Б. А. Макароцкий, 1960	1961	Г. Л. Чер- ник, 1921	А. В. Быко- ва, 1963	Ю. К. Книпович, 1956

Таким образом, в природе существуют все представители ряда редкоземельных ниобатов (Ce) NbO₄ — (Ce, Y) NbO₄ — (Y) NbO₄ со структурой фергюсонита, отличающиеся параметрами элементарной ячейки в соответствии с экспериментальными данными Келлера (1962).

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П. Фергюсонит. — В кн. «Минералы Ильменского заповедника». Изд-во АН СССР, 1949, стр. 439—442.
Вернадский В. И. Избранные сочинения, I. Изд-во АН СССР, 1954, 250.
Гинзбург А. И., Горжевская С. А., Ерофеева Е. А., Сидоренко Г. А. О химическом составе тетрагональных тантало-ниобатов. — Геохимия, 1960, № 1; — Геология месторождений редких элементов, вып. 10, 1960.

- Заварицкий А. Н. Геологический и петрографический очерк Ильменского минералогического заповедника и его копей. М., 1939.
- Комков А. И. О фергюсоните.— Зап. Всес. минер. общ-ва, ч. 87, вып. 4, 1957, стр. 432—444.
- Минеев Д. А. О некоторых геохимических особенностях радиоактивных редкоземельных минералов.— Геохимия, 1960, № 2.
- Минеев Д. А. К изучению радиоактивности минералов редких элементов.— III конф. молодых научных сотрудников ИМГРЭ АН СССР. Тезисы докл., М., 1961.
- Минеев Д. А. Кристаллохимическая дифференциация редких земель.— Геохимия, 1965, № 11.
- Нефедов Е. И. Новые данные о фергюсоните и эвксените.— Информ. сб. ВСЕГЕИ, № 3, 1956, стр. 82—85.
- Павленко А. С., Вайнштейн Э. Е., Туранская Н. В. О некоторых закономерностях поведения редких земель и иттрия в магматических и послемагматических процессах.— Геохимия, 1959, № 4.
- Семенов Е. И. Изоморфизм и эндокриптия редких земель.— Геохимия, 1957, № 7.
- Фишман М. В., Голдин Б. А. Альбитизированные и грейзенизированные граниты центральной части Приполярного Урала.— Труды Ин-та геологии Коми филиала АН СССР, вып. 3, 1962.
- Keller C. Über ternäre Oxide des Niobs und Tantal vom Typ ABO_4 , Zeitschrift für Anorg. und Allgem. Chemie, H. 1—2, 1962, 89—106.