

С. А. ГОРЖЕВСКАЯ, Г. А. СИДОРЕНКО, А. И. ГИНЗБУРГ

ТИТАНО-  
ТАНТАЛО-  
НИОБАТЫ

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

С. А. ГОРЖЕВСКАЯ, Г. А. СИДОРЕНКО, А. И. ГИНЗБУРГ

# ТИТАНО- ТАНТАЛО- НИОБАТЫ

(Свойства, особенности состава и условия образования)



МОСКВА «НЕДРА»

1974

**Горжевская С. А., Сидоренко Г. А., Гинзбург А. И.** Титано-тантало-ниобаты (свойства, особенности состава и условия образования). М., «Недра», 1974, стр. 344.

В работе дается классификация титано-тантало-ниобатов, в основу которой положен кристаллохимический принцип — характер связи координационных полиэдров В-актаэдров. Это позволило расчленить рассматриваемые минералы в порядке усложнения структурного мотива на пять групп: I — островные, II — островные «групповые», III — цепочечные, IV — слоистые и V каркасные.

Изложены особенности химического состава, структуры и физических свойств титано-тантало-ниобатов. Дана подробная характеристика структурных типов.

В пределах каждого структурного типа произведена систематика минералов, что позволило значительно упростить номенклатуру наименований. Рассмотрены особенности диагностики этой сложной группы минералов. Приводятся справочные таблицы.

Книга рассчитана на минералогов, петрографов и геологов, изучающих редкометалльные месторождения, и может служить пособием для минералогических лабораторий.

Таблиц 77, иллюстраций 98, список литературы — 101 названий.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

С развитием новой техники, в частности, радиоэлектроники и ракетостроения, а также в связи с созданием космических кораблей и широким использованием жаропрочных и нержавеющей сталей во всем мире наблюдается особенно большой интерес к месторождениям ниобия и тантала.

Каждый год открываются новые месторождения ниобия и тантала, выявляются новые генетические типы месторождений этих элементов и вовлекаются в промышленное использование новые типы руд. Если совсем недавно единственным рудным минералом, из которого извлекались ниобий и тантал, был колумбит-танталит, то в настоящее время в связи с открытием карбонатитовых месторождений, массивов стратифицированных нефелиновых сиенитов, метасоматически измененных гранитов («апогранитов») и рудоносных альбититов сырьем для получения ниобия и тантала становятся пироклор, гатчеттолит, микролит, джалмаит, лопарит, фергусонит, эвксенит, стрюверит, приорит и другие.

Тантало-ниобиевые руды являются комплексным сырьем, из которого в ряде случаев можно извлекать также титан (лопарит, стрюверит), редкие земли цериевой (лопарит, дизаналит, пироклор) и иттриевой (фергусонит, эвксенит, приорит и др.) групп, уран и торий, скандий, иногда в небольших количествах олово (иксиолит, воджинит). Поэтому вопрос о составе этих минералов и формах вхождения в них элементов-примесей является первостепенным. В этой связи возникла необходимость более детального изучения этих новых для промышленности рудных минералов — особенностей их состава, физических свойств, парагенетических ассоциаций и условий образования. Эти данные имеют большое значение не только для геологов и минералогов, они необходимы обогатителям и технологам, разрабатывающим схемы переработки редкометалльных концентратов.

В 1960 и 1964 гг. в серии «Геология месторождений редких элементов» под редакцией и при участии А. И. Гинзбурга вышли два выпуска, посвященных изучению титано-тантало-ниобатов. В них были освещены главные особенности этих минералов, дана общая характеристика минералов структурных типов пироклора, перовскита и фергусонита (вып. 10), а также изложены результаты исследования ромбических (метамиктных) титано-тантало-ниобатов, представленных эвксенитом, приоритом, эшинитом, самарскитом (вып. 23).

В 1964 г. опубликована книга по минералогии редких элементов (т. II, ИМГРЭ), в которой приведено описание и тантало-ниобиевых минералов. В 1967 г. вышел из печати справочник «Минералы», т. II,

(вып. 3), где приведены краткие описания всех минералов. Однако необходимость опубликования специального исследования по титано-танталониобатам не отпала. Новые методы исследования, получившие развитие в последние годы, позволяют по-новому подходить к изучению этих минералов. Применение комплекса методов в значительной степени изменяет установившиеся десятилетиями представления о таких, казалось бы хорошо изученных, минералах, как колумбит-танталиты или пироклоры.

В данной работе авторы попытались обобщить весь накопившийся новый материал, осветить особенности состава и физических свойств тантало-ниобатов, произвести их кристаллохимическую систематику и предложить методику изучения и диагностики. Не все титано-тантало-ниобаты изучены с одинаковой детальностью. Это диктовалось промышленной ценностью минералов и степенью их распространенности, а следовательно, и количеством имеющегося материала. Основное внимание уделено минералам структурных типов пироклора, перовскита и колумбит-танталита. Новые данные получены также по симпсониту, торолиту, стибио-и бисмутотанталиту, тапиолиту и ильменорутилу-стриювериту, которые были представлены единичными образцами.

Монография составлена в основном по результатам исследований, проведенных авторами в ВИМСе, использованы также материалы, опубликованные в мировой литературе. В работе принимала участие инж. Н. К. Финягина, которой выполнены определения констант минералов и произведен пересчет анализов. Измерения магнитной восприимчивости минералов проведены инж. Н. В. Добровольской при комнатной температуре методом Фарадея в полях 10—17 тыс. эрстед из проб 10—20 мг. Для измерения сил, действующих на образец в магнитном поле, применялись специальные магнитные весы с чувствительностью  $2 \cdot 10^{-7}$  г. Контроль за отклонением стрелки весов проводился с помощью оптического устройства ПС-35, имеющего точность отсчета  $\pm 0,5$  мм. Точность относительных измерений составляла  $\pm 1\%$ .

Кривые нагревания минералов, выполненные в лаборатории ВИМСа Л. И. Рыбаковой из проб 50 мг при скорости нагревания 18 мин, сняты на пирографе системы Ф. В. Сыромятникова. Нагревание образцов производилось до  $1000^\circ\text{C}$ , реже до  $1300^\circ\text{C}$ . Для ряда минералов в 1960 г. Ц. Л. Амбарцумян из проб в 50 мг получены кривые обезвоживания в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Плотность минералов определялась по методу Н. И. Руденко, М. М. Василевского (1957 г.) из проб 10—20 мг. Показатели преломления определялись в серо-селеновых сплавах с точностью 0,1—0,06. Диэлектрическая постоянная определялась методом Больцмана-Биллитцера, несколько видоизмененного Л. В. Проскуровским под руководством Е. В. Рожковой (1957 г.). Измерения микротвердости и титано-тантало-ниобатов произведены на приборе ПТМ-3 при нагрузке 100 и 50 г. Отражательная способность измерена на приборе «Яшма», снабженным фотоэлектронным умножителем, позволяющим производить определения в широкой области длин волн.

Для рентгенометрических исследований образцы прокаливались в фарфоровых тиглях при температурах  $500$ — $1200^\circ\text{C}$ . Съемка проводилась на различных излучениях с использованием камер РКД (диаметром 57,3 мм), РКУ-114 и РКЭ (для прецизионных определений параметров). Для измерения параметров элементарной ячейки съемка велась по

методу внутреннего стандарта. Интенсивность отражений оценивалась по 10-балльной шкале. Пленки промерялись линейкой Женевского с точностью  $\pm 0,05$  мм.

ИК-спектры поглощения минералов получены Л. С. Солнцевой в области  $500-60$   $\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре  $Fis=1$ , Хитачи, Япония (усиление 2—7, ширина щели  $0,60$  мм/ $500$   $\text{см}^{-1}$ , скорость записи  $4$   $\text{см}^{-1}/\text{мин}$ , постоянная времени 30 с). Препарат — эмульсия порошка минерала (величина частиц менее  $3\mu$ ) в вазелиновом масле, нанесенная в количестве  $1,5$  мг/ $\text{см}^2$  на пленку полиэтилена. ИК-спектры в области  $4000-400$   $\text{см}^{-1}$  получены на спектрофотометре  $UR=10$ , К. Цейсс, ГДР (усиление 5,5; щелевая программа 4, скорость записи  $150$   $\text{см}^{-1}/\text{мин}$ , постоянная времени 1с). Препарат — эмульсия порошка минерала в вазелиновом масле, нанесенная в количестве  $\sim 2$  мг/ $\text{см}^2$  на пластинку бромистого калия.

Материалом для проведенных исследований послужили многочисленные образцы, которые предоставили авторам сотрудники ВИМСа (В. С. Гайдукова, Т. Б. Здорик, Н. Е. Костин, Е. В. Копченова, М. А. Кудрина, В. В. Матиас, Н. В. Скоробогатова, С. Г. Соломкина, Е. М. Эпштейн, Л. Г. Фельдман, А. И. Гинзбург, В. В. Щербина), а также Минералогического музея АН СССР (Г. П. Барсанов), Минералогического музея МГРИ (П. В. Калинин) и другие лица (Е. С. Ильменев, Б. М. Макарович, Е. И. Нефедов, И. Е. Сморгков, Е. П. Соколова, Н. В. Снитко, Б. Г. Эренбург).

Всем указанным лицам и организациям авторы выражают свою искреннюю благодарность.

## ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ

### I. ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ТИТАНО-ТАНТАЛО-НИОБАТОВ И ИХ СИСТЕМАТИКА

Среди природных соединений тантала и ниобия установлено около 125 минералов. Эти соединения отличаются, как правило, весьма сложным химическим составом и относятся к различным классам минералов. Они представлены в основном простыми и сложными окислами, значительная часть которых рассматривается как своеобразные комплексные соединения, выделяемые в отдельный класс тантало-ниобатов; реже встречаются силикаты и еще более редко — бораты (практически один бехиерит — борат тантала). Существующие в литературе указания (1909—1910 гг.) о нахождении в золотоносных россыпях кристаллов самородного тантала не подтвердились, поскольку Фронделем (С. Frenzel, 1962 г.) доказано, что они имеют дебаеграмму, идентичную карбиду тантала. Является ли этот обнаруженный карбид тантала действительно естественным минералом или синтетическим продуктом в настоящее время не установлено и вопрос о существовании природного минерала карбида тантала остается открытым.

Следует подчеркнуть, что силикаты ниобия и тантала появляются только в весьма специфических условиях — в связи со щелочными магмами резко агпайтового состава, пересыщенных натрием и содержащих мало алюминия. В этих условиях, как известно, возникают натрийсодержащие титаносиликаты, в которых титан может замещаться ниобием. Если не рассматривать эти весьма экзотические случаи, то преобладающая масса минералов ниобия и тантала встречается в природе в виде своеобразных кислородных соединений с комплексным радикалом типа  $[(Nb, Ta, Ti)_pO_q]$ .

Прежде чем был достигнут современный уровень знаний по этой группе минералов пройден достаточно сложный путь. Первоначально титано-тантало-ниобаты выделяли в особые классы титанатов и тантало-ниобатов, считая их природными солями сложных титановых, ниобиевых и танталовых кислот (Р. Герман, 1868 г.; С. Раммельсберг, 1871 г.; и др.). В. Бреггер (1906 г.) и Г. Приор (1899 г.) рассматривали их как комплексы изоморфных молекул сложного состава — ниобаты, танталаты, титанаты, цирконаты соответствующих редких земель и других оснований.

Г. Приор и Ф. Замбонини (1908 г.) представляли, например, эвксенит комбинацией изоморфных молекул, приписывая ему формулу  $Ca_2Nb_4O_{12} + Y_2Ti_4O_{11}$ . Лакруа и Пизани (Lacroix, 1922) считали формулы этих минералов еще более сложными, изображая эвксенит в следующем виде:  $[(Nb, Ta)O_3]_2[Ca(UO_2)][(Nb, Ta)O_3][(Y, Ce)(TiO_3)_2[Y, Ce]_2$ .

Такие представления о титано-тантало-ниобатах сохранялись в течение длительного времени.

Работами Ф. Махачки (Machatschki, 1932) в интерпретацию химического состава минералов вносятся новые кристаллохимические принципы, учитывающие законы изоморфизма в группах элементов, обладающих близкими ионными радиусами. Изучение атомного строения соединений тантала и ниобия показало изоструктурность ряда тантало-ниобатов с окислами (Sturdivant, 1930). Оказалось, что тапидолит  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  имеет структуру того же типа, что и рутил, а структура колумбита является производной по брукиту; структура стибитотанталита  $\text{SbTaO}_4$  совершенно аналогична структуре окисла сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_4 = \text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$  (К. Дильстрем, 1938 г.). Приведенные данные позволили отнести титанаты и тантало-ниобаты к классу сложных окислов и состав их условно изобразить общей формулой  $A_m B_p X_q$ , где в группах А и В объединены катионы близких размеров.

С тех пор во всех руководствах и учебниках (А. Г. Бетехтин 1950 г.; Е. К. Лазаренко 1963 г.; Штрунц 1957 г.; А. С. Поваренных 1966 г.; и др.) тантало-ниобаты относятся к сложным окислам. Совместно со сложными окислами рассматриваются они и в справочнике Минералы (1967).

Однако некоторые исследователи (Лапидский, 1956 г.; Барсанов, 1959) рассматривают титано-тантало-ниобаты как комплексные соединения, в которых роль центрального иона — комплексообразователя играют ниобий, тантал, титан, а адендами являются кислород, реже фтор или гидроксил. В этом случае состав титано-тантало-ниобатов следует изображать таким образом:  $A_m [B_p X_q] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Вопрос этот в известной мере дискуссионен, хотя между этими двумя точками зрения фактически нет большого противоречия. Рассмотрение этих минералов в качестве комплексных соединений предполагает различный характер связи между катионами группы В с кислородом и катионами группы А с кислородом, у сложных окислов нет такого большого различия в степени ковалентности связи между обими катионными группировками и кислородом. Как известно, прочность комплексных соединений при одном и том же комплексообразователе в первую очередь зависит от величины иона, находящегося во внешней сфере, — чем ионный радиус его больше, тем более устойчив комплекс, т. е. более прочен анионный радикал. В этой связи вполне естественно, что в минералах типа фергусонита  $\text{Y}[\text{NbO}]_4$  А. И. Комкову (1959<sub>1</sub>) удалось доказать существование анионного радикала  $[\text{NbO}_4]^{3-}$ . Чем ионный радиус катиона группы А, находящегося во внешней сфере комплекса, будет меньше, приближаясь к величине ионного радиуса ниобия или тантала, тем больше минерал будет приближаться к сложным окислам.

Таким образом, рассмотрение тантало-ниобатов как комплексных соединений не исключает того, что отдельные минералы могут оказаться и сложными окислами. В этой связи мы считаем необходимым рассматривать тантало-ниобаты как комплексные соединения и выделить их в особый класс минералов. Состав этих минералов может быть изображен в самом общем виде как  $A_m [B_p X_q] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где А — катионы крупного (Ca, TR, U, Th, Na) или среднего (Mn, Fe, Mg) размера, В — ниобий, тантал, титан, а Х — кислород, замещаемый в некоторых случаях частично гидроксильной группой или фтором.



Члены многочисленного семейства минералов тантала и ниобия характеризуются следующими ярко выраженными чертами сходства.

1. Одна из наиболее ярких особенностей титано-тантало-ниобатов — широкое распространение среди них метамиктных образований, степень метамиктности которых различна; в природе существуют все переходные разновидности от нацело рентгеноаморфных минералов к полностью кристаллическим.

2. Метамиктные минералы, рентгеноаморфные в естественном состоянии, при нагревании до высокой температуры (порядка 400—900° С) вновь переходят в кристаллическое состояние, восстанавливая кристаллическую структуру, которая была свойственна им до перехода в метамиктное состояние, или в случае далеко зашедшего процесса метамиктного превращения — рекристаллизуя окислы основных компонентов.

3. Процесс перехода метамиктных минералов при нагревании в кристаллическое состояние всегда сопровождается выделением значительного количества тепла, т. е. носит ярко выраженный экзотермический характер, что отчетливо фиксируется на дифференциальных кривых нагревания. Температуры рекристаллизации каждого минерального вида титано-тантало-ниобатов довольно постоянны, но отличны одна от другой.

4. Титано-тантало-ниобаты отличаются сложным химическим составом и содержат обычно большое количество элементов в значительной мере литофильных и реже сидерофильных. Следует подчеркнуть, что состав метамиктных минералов чаще более сложный и менее постоянный, чем у кристаллических разновидностей.

5. В рассматриваемых минералах широко развиты изоморфные замещения как изовалентного, так и гетеровалентного типа. При этом гетеровалентные замещения более типичны для метамиктных минералов, в то время как в кристаллических титано-тантало-ниобатах чаще всего проявляется изовалентный изоморфизм.

6. При пересчете химических анализов титано-тантало-ниобатов на их структурные формулы выявляется, что в ряде случаев формулы метамиктных минералов не соответствуют простым стехиометрическим соотношениям, отличаясь от общепринятых теоретических формул дефицитом катионов в группе А относительно группы В. Наиболее значительные отступления фиксируются в структурном типе пирохлора.

7. В метамиктных титано-тантало-ниобатах всегда присутствует то или иное количество воды, кристаллохимическая роль которой пока недостаточно ясна; существует вполне определенная зависимость между дефицитом катионов в группе А и количеством анионов в группе X. Все минералы с большим дефицитом катионов в группе А характеризуются обычно высоким содержанием воды.

8. Важной особенностью титано-тантало-ниобатов является широкое развитие в них явлений полиморфизма.

9. Большая часть титано-тантало-ниобатов характеризуется близкими физическими свойствами, вследствие чего они, как правило, трудно отличаются друг от друга.

Метамиктные минералы независимо от формы кристаллов являются оптически изотропными, характеризуются отсутствием спайности, имеют раковистый излом. Обычно полупрозрачны или слабо просвечивают; блеск у них стеклянный, иногда смолистый; окраска черная и бурая

с красноватым оттенком различной интенсивности от темно-бурой до желтой. Метамиктные разновидности в отличие от их кристаллических аналогов характеризуются пониженной плотностью, которая при переходе в кристаллическое состояние обычно увеличивается.

Указанные специфические особенности метамиктных титано-тантало-ниобатов заставляют рассматривать их как своеобразные стеклоподобные образования. Поскольку они часто встречаются в виде хорошо образованных кристаллов и имеют габитусные формы, типичные для аналогичных им по составу кристаллических разновидностей, это свидетельствует о том, что в момент своего образования эти минералы были кристаллическими, а в дальнейшем перешли в аморфное стеклоподобное состояние.

В состав титано-тантало-ниобатов входит 60 химических элементов, доля участия которых весьма неодинакова. Одни элементы можно отнести к основным — они образуют самостоятельные минералы и их разновидности; другие входят только в виде изоморфных примесей в эти минералы.

Все элементы, входящие в состав титано-тантало-ниобатов, можно объединить в две группы, которые играют различную кристаллохимическую роль в структуре минералов и отличаются по величине ионных радиусов и координационным числам. В одну из них (группа А) попадают катионы с большими ионными радиусами (0,9—1,1 Å), в другую (группа В) — катионы относительно малых размеров (не выше 0,7 Å). По величине ионного радиуса и координационному числу среди мелких катионов (группа В) выделяются два ряда (табл. 1).

Таблица 1  
Размеры ионных радиусов катионов группы В

Катионы	Ионные радиусы, Å	Координационное число	Катионы	Ионные радиусы, Å	Координационное число
	I ряд			II ряд	
Ti <sup>4+</sup>	0,68	6	V <sup>3+</sup>	0,23	4
V <sup>5+</sup>	0,59	6	Al <sup>3+</sup>	0,51	4
Mn <sup>3+</sup>	0,66	6	Si <sup>4+</sup>	0,42	4
Fe <sup>3+</sup>	0,64	6	P <sup>5+</sup>	0,35	4
Nb <sup>5+</sup>	0,69	6	S <sup>6+</sup>	0,30	4
Ta <sup>5+</sup>	0,68	6			
W <sup>6+</sup>	0,62	6			
Zr <sup>4+</sup>	0,79	6*			
Sn <sup>4+</sup>	0,71	6*			

\* Возможны в группе В при очень крупных катионах группы А.

Примечание. Здесь и далее размеры ионных радиусов даны по Л. Аренсу (1952 г. 3).

Установленные два ряда весьма своеобразны. В первом ряду обособились Ta, Nb, Ti и другие близкие к ним по кристаллохимическим свойствам элементы, которые создают основной структурный мотив в титано-тантало-ниобатах из (Ta, Nb, Ti)-полиэдров.

Второй ряд, характеризующийся меньшей величиной ионных радиусов и координационным числом, равным 4, представлен элементами, которые образуют самостоятельные классы минералов (бораты, силикаты, силико-фосфаты и др.), где тантал и ниобий сочетаются с соответствующими комплексными анионами (табл. 2).

Таблица 2

Минералы тантала и ниобия

Карбиды	Простые окислы и гидроокислы, комплексные соединения	Бораты	Силикаты и силико-фосфаты
Карбид тантала TaC	Ниобоксид Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Танталовая охра Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Герасимовскит NbTi(OH) <sub>9</sub> (?) Минералы класса титано-тантало-ниобатов (см. табл. 5)	Бешиерит (Ta, Nb)BO <sub>4</sub>	Ненадквичит (Na, Ca)(Nb, Ti)(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )·2H <sub>2</sub> O Nb — лабунцовит (Ca, Ba)(Ti, Nb)(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )·2H <sub>2</sub> O Щербаквит Na(K, Ba) <sub>2</sub> (Ti, Nb) <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(O, F) Велерит NaCa <sub>2</sub> (Zr, Nb)(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(O, F) Ниокалит Ca <sub>7</sub> Nb(SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (O, F) <sub>2</sub> Ломоносовит Na <sub>2</sub> (Ti, Nb) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ·Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Беталомоносовит Na <sub>2</sub> (Ti, Nb) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ·(Na, H) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Мурманит Na <sub>2</sub> (Ti, Nb) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ·nH <sub>2</sub> O Бетамурманит (Na, H) <sub>2</sub> (Ti, Nb) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ·nH <sub>2</sub> O Эпистолит (NaCa) <sub>2-x</sub> (Nb, Ti) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9-x</sub> (OH) <sub>x</sub> ·n(H <sub>2</sub> O, Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) Ферсманит (Ca, Na) <sub>2</sub> (Ti, Nb)SiO <sub>5</sub> (F, OH) Баотит Ba <sub>4</sub> (Ti, Nb) <sub>8</sub> (SiO <sub>4</sub> O <sub>12</sub> )ClO <sub>16</sub> Ниобофиллит (K, Na) <sub>2,95</sub> (Fe, Mn) <sub>6,35</sub> (Nb, Ti) <sub>2,02</sub> (Si, Al) <sub>7,70</sub> (O, OH, F) <sub>31</sub>

Из таблицы устанавливается различная роль тантала и ниобия в силикатах. Обычно в этих минералах отмечается очень тесная связь ниобия с титаном и практически отсутствие тантала. Крупные катионы (группа А) в свою очередь также группируются в два ряда (табл. 3).

Каждый из этих рядов весьма своеобразен. Группы элементов, которые объединяются по близости ионного радиуса и координационному числу, играют разную роль в строении титано-тантало-ниобатов. Среди

Размеры ионных радиусов катионов группы А

Катионы	Ионные радиусы, Å	Координационное число	Катионы	Ионные радиусы, Å	Координационное число
	I ряд			II ряд	
Al <sup>3+</sup>	0,51	4 (6)	Na <sup>+</sup>	0,97	(8) 12
Mg <sup>2+</sup>	0,66	6	Ca <sup>2+</sup>	0,99	8 (12)
Sn <sup>4+</sup>	0,71	6	Sr <sup>2+</sup>	1,12	12
Sb <sup>3+</sup>	0,76	6	Y <sup>3+</sup>	0,92	(8)
U <sup>6+</sup>	0,80	6	Th <sup>4+</sup>	1,02	8
Mn <sup>2+</sup>	0,80	6	TR <sup>3+</sup>	1,14	8
Fe <sup>2+</sup>	0,74	6	U <sup>4+</sup>	0,97	(8)
Zr <sup>4+</sup>	0,79	6	Bi <sup>3+</sup>	0,96	(8)
			K <sup>+</sup>	1,33	12 (8)
			Ba <sup>2+</sup>	1,34	12 (8)
			Pb <sup>2+</sup>	1,20	12

элементов первого ряда, меньших по размерам, находятся Mn, Fe, Sn, Zr, которые по величине ионного радиуса и координационному числу ближе к элементам, находящимся в позиции В и, как правило, размещаются либо в позициях В, либо в А. В связи с этим их роль в структуре тантало-ниобатов весьма специфична и возможна взаимозамещаемость ионов (колумбиты-танталиты, стибитотанталит, бисмутотанталит и др.). Элементы второй группы по кристаллохимическим особенностям (большой радиус иона и высокое координационное число) резко отличаются от ионов группы В и располагаются исключительно в позициях А. Они более присущи минералам с каркасной структурой — пирохлор, ильменорутил, перовскит и др. (Сидоренко, 1970).

Различная роль некоторых элементов группы А в структуре минералов вызвана различным характером химических связей. Интересно вспомнить исследования, которые показали изоструктурность тапиолита с рутилом, колумбита с брукитом (В. М. Гольдшмидт, 1926 г.; Sturdivant, 1930), стибитотанталита с окислами сурьмы (К. Дильстрём, 1938 г.), что и позволило в свое время отнести не только эти минералы, но и все тантало-ниобаты к классу сложных окислов.

Неоднократно предпринимались попытки классифицировать рассматриваемые минералы на основе общности схематических химических формул, дающих стехиометрические соотношения основных компонентов или по симметрии элементарной ячейки минералов. Однако и та, и другая основы несостоятельны в отношении этих минералов. Классификация по общности стехиометрии еще может в какой-то мере удовлетворить выделение групп перовскита (АВО<sub>3</sub>) и пирохлора (А<sub>2</sub>В<sub>2</sub>О<sub>7</sub>)<sup>1</sup>, но объединяет формулой АВО<sub>4</sub> бешиерит, фергусонит, стибитотанталит, а формулой АВ<sub>2</sub>О<sub>6</sub> — еще большее число минералов: тапиолит-моосит, колумбит-танталит, эшинит-приорит, эвксенит-ферсмит. В одну группу

<sup>1</sup> Состав естественных пирохлоров, часто отклоняется от этой идеализированной формулы в части А при постоянном В (Та, Nb, Ti).

попадают минералы принципиально различные по строению и различной симметрии.

Среди рассматриваемых минералов чрезвычайно широко развит полиморфизм при принципиально различных структурах и классах симметрии каждой полиморфной модификации соединений одного состава. Не менее важно и влияние изоморфизма, приводящего к изменению симметрии, часто значительному, и искажениям исходной элементарной ячейки настолько большим, что становится более разумным выбрать для соединения, точнее для характеристики его элементарного строения, другой элементарный объем; например, структура луешита (Х. Миггоу, М. Уэллс, 1958 г.). Особенно развиты подобные явления в группе минералов перовскитового ряда, которая включает соединения широкого круга элементов и в которой лишь единицы имеют действительно кубическую структуру классического перовскитового типа, а основная масса соединений характеризуется при комнатной температуре более низкосимметричной элементарной ячейкой.

Исходя из изложенного, естественно попытка проведения **кристаллохимической** классификации титано-тантало-ниобатов (за последнее время кристаллические структуры большинства из них определены). Исходный фактический материал представлен в табл. 4, где размещение минералов или синтетических соединений Ta, Nb, Ti дано в порядке усложнения структурного мотива (Ti, Ta, Nb)-полиэдров. Сводка по минералам дополнена данными по кристаллическим структурам синтетических титано-тантало-ниобатов. Это расширяет наши представления о возможных структурных мотивах в указанной группе элементов, кроме того эти соединения со временем могут быть встречены среди естественных образований, как встречены были луешит после синтеза ниобата натрия или ферсмит после синтеза ниобата кальция. Анализ данных табл. 4 позволяет сделать ряд общих заключений по структурным особенностям титано-тантало-ниобатов.

1. Подавляющее число кристаллических структур титано-тантало-ниобатов построено (Ti, Ta и Nb)-октаэдрами. Координационное число 6 и полиэдр в форме более или менее искаженного октаэдра из атомов кислорода — типичны для основного компонента рассматриваемых структур. Подобно тому, как кремне-кислородные тетраэдры являются в силикатах основной строительной единицей, так в титано-тантало-ниобатах такой строительной единицей являются Ti, Ta и Nb-октаэдры.

2. В подавляющем числе кристаллических структур титано-тантало-ниобатов указанные строительные единицы образуют непрерывную вязь двух- или трехмерную, сочленяясь друг с другом через общие вершины, ребра или даже грани октаэдров. Именно характер связи Ti, Ta, Nb-октаэдров определяет мотив кристаллической структуры минерала или соединения. Прекрасным примером, иллюстрирующим это положение, служат простейшие окислы — рутил, брукит, анатаз, различающиеся лишь кладкой строительных единиц.

3. Важна роль катиона А в построении структуры титано-тантало-ниобатов. По аналогии с силикатами с некоторой долей достоверности можно, следуя за акад. Н. В. Беловым (1961), говорить о приспособлении (Ti, Ta, Nb)-каркаса к размеру катиона А, но лишь отчасти, поскольку разнообразие каркаса далеко не всегда сопровождается изменением в составе группы А. Последнее имеет место и среди силикатов,

когда при одном катионе образуются различные кремне-кислородные каркасы (Mg-пироксены, амфиболы, серпентины и др.). Несомненна и роль соотношения размеров ионов А и В, хотя она не единственная, определяющая образование того или иного структурного типа. Значение соотношения ионных радиусов для островного ниобата составляет 0,75, для слоистых титано-тантало-ниобатов близко к единице и, как правило, значительно больше единицы для каркасных по характеру вязи (Ti, Ta, Nb)-октаэдров в кристаллических структурах титано-тантало-ниобатов.

4. Наиболее распространены среди титано-тантало-ниобатов каркасные и слоистые структуры. Единичные образования представляют структуры из групп октаэдров или изолированных октаэдров.

5. Координационное число катиона группы А в кристаллических структурах рассматриваемых соединений изменяется от 4 (бехиерит) до 12 (группа перовскита), при изменении координационного числа катиона группы В от 4 (фергусонит) до 8 (бехиерит) и определяется размерами ионного радиуса катиона А и отношением  $r_iA : r_iB$ .

Рассмотрим кратко представительство каждого структурного типа, начиная с простейшего с точки зрения кристаллохимии. Сложность структуры увеличивается с увеличением размера ионного радиуса катиона группы А и выражается не только в усложнении координационного полиэдра этого катиона, но и в параллельном росте изоморфной емкости кристаллической структуры.

Островная структура — тип фергусонита ( $YNbO_4$ ) — единственный представитель «ортониобатов» с изолированными В-октаэдрами как среди природных, так и синтетических титано-тантало-ниобатов. Структура является производной по структуре шеелита, в которой ион В находится в тетраэдрической координации — единственный случай такой низкой координации ниобия и тантала, в то время как сравнительно большой ион А располагается в восьмивершинниках, образующих непрерывный каркас путем обобществления ребер. Изолированные тетраэдры ниобия размещаются между восьмивершинниками. Обычно тетрагональный минерал с иттрием и иттриевыми редкоземельными элементами в позиции А-иона становится моноклинным после обжига. Структура моноклинной модификации также является производной по шеелитовой с сохранением координации катионов, но с некоторым искажением координационных полиэдров. Структура фергусонита в обеих ее модификациях характерна для серий синтетических ниобатов и танталатов редкоземельных элементов и иттрия.

Значение  $r_iA : r_iB$  для соединений со структурой фергусонита изменяется от 1,24 до 1,55 (наибольшие лишь для ниобатов), что характерно для каркасных титано-тантало-ниобатов, но при вязи октаэдров Ti, Ta, Nb. Тетраэдрическая координация последних определяет специфику кристаллической структуры фергусонитовой группы соединений.

«Групповая — островная» структура найдена лишь у симпсонита  $Al_4Ta_3O_{13}(F, OH)$  (Борисов, Белов, 1962). От прочих титано-тантало-ниобатов его отличает сравнительно малый по размеру катион А. Этого уже достаточно для шестерной координации В, но мало для непрерывной вязи В-октаэдров. Последние образуют группы из трех сочлененных через общее ребро октаэдров. Катион А тоже в октаэдрическом окружении.

### Характеристика структурных типов

Структурный тип	Группа А			Группа В			Отношение ионных радиусов А : В
	катионы	ионный радиус, Å	координационное число	катионы	ионный радиус, Å	координационное число	
Фергусонит $ABO_4$	TR Y	0,85—1,14	8	Nb Ta	0,69 0,68	4	1,24—1,55 1,35
Симпсонит $A_4B_3O_{14}$	Al	0,51	6	Ta	0,68	6	0,75
Тантало-ниобаты типа $A_3BO_4$	Li	0,68	6	Nb Ta	0,69 0,68	6	1,0
Самирезиты $AB_2O_8$	$U^{6+}$	0,80	6	—		6	1,16
Ниоботанталаты типа $A_4B_2O_{11}$	Mg Co $Fe^{2+}$ $Mn^{2+}$	0,66 0,72 0,74 0,80	6 6 6 6	Nb Ta	0,69 0,68	6 8	0,97 1,05 1,08 1,16
Колумбит-танталит (иксидит, воджинит) $AB_2O_6$	Mg Ni Co $Fe^{2+}$ Zn $Mn^{2+}$	0,66 0,69 0,72 0,74 0,74 0,80	6 6 6 6 6 6	Nb Ta	0,69 0,68	6 6	0,97 1,00 1,05 1,08 1,08 1,16
Самарскит $ABO_4$ (?)	$Fe^{2+}$ Y $U^{4+}$	0,74 0,92 0,97	6 6 6	Nb Ta	0,69 0,68	6 6	1,08 1,35 1,40

## титано-тантало-ниобатов

Мотив кристаллической структуры	Сингония	Параметры элементарной ячейки, Å
Структура типа шеелита: изолированные $[VO_4]$ -тетраэдры связаны цепочками А-восьмигранников. Высокотемпературная модификация имеет искаженную шеелитовую структуру	Тетрагональная Моноклинная	$a=5,15; c=10,89; c/a=2,11;$ $a=5,05; b=10,89; c=5,72;$ $\beta=85^{\circ}50'$
„Островной“ характер структуры — группы из трех связанных В-октаэдров	Гексагональная	$a=7,38; c=4,51; c/a=0,69$
Структура типа NaCl. Кубическая низкотемпературная форма, разупорядоченная в размещении А, В-октаэдров, связанных через общее ребро. Высокотемпературная форма содержит непрерывные связи В-октаэдров в зигзагообразные цепи в плоскости (110)	Кубическая	$a=8,433$ (низкотемпературная разупорядоченная $a=4,21$ )
Цепочки $(VO_6)$ -октаэдров, связанные через поделсанную вершину	Гексагональная	$a=6,41; c=3,95$
Производная по структуре корунда. Октаэдры А и В связаны через общую грань в направлении оси $c$ ; колонки А и В чередуются в плоскости XY	Гексагональная	$a=5,17-5,34;$ $c=14,143-14,333$
Слоистая структура. Чередование слоев А- и В-октаэдров в соотношении 1:2. В слое связь октаэдров через общее ребро, между слоями — через вершины октаэдров	Ромбическая  Моноклинная	Колумбит: $a=5,73; b=14,24; c=5,08$ Иксолит: $a=5,73; b=4,74; c=5,16$ Воджинит: $b=11,47; a=9,52; c=5,10;$ $\beta=91^{\circ}18'$
Слоистая структура типа вольфрамита при чередовании слоев А- и В-октаэдров в соотношении 1:1; связь в слое через ребро, между слоями — через вершины	Ромбическая	$a=4,82; b=5,63; c=5,15$



Структурный тип	Группа А			Группа В			Отношение ионных радиусов А : В
	катио- ны	ионный радиус, Å	координа- ционное число	катио- ны	ионный радиус, Å	координа- ционное число	
Стибиотанталит- стибиоколумбит (торолит) $ABO_4$	$Sb^{3+}$	0,76	6	$Nb$	0,69	6 (8)	1,11
	$Bi^{3+}$	0,96	6	$Ta$	0,68		1,40
Эвксенит-ферсмит $AB_2O_6$	Y	0,92	8	$Nb$	0,69	6 6	1,35
	Ca	0,99	8	$Ta$	0,68		1,45
	TR	0,85—1,14	8				1,24—1,55
Рутил-ильмено- рутил $BO_2$	Cr	0,63	6	$Ta$	0,68	6 6 6 6	0,92
	$Fe^{2+}$	0,74	6	$Nb$	0,69		1,08
	Rh	0,68	6	$Sb^{5+}$	0,62		1,10
	Al	0,51	6	$V^{5+}$	0,59		0,87
Тапиолит-моссит $AB_2O_6$	$Fe^{2+}$	0,74	6	$Ta$	0,68	6 6	1,08
	$Mn^{2+}$	0,80	6	$Nb$	0,69		1,16
Перовскит $ABO_3$	Y	0,92	12	Al	0,51	6 6 6 6 6 6 6 6 6	1,35
	Na	0,97	12	$Nb$	0,69		1,41
	Cd	0,97	12	$Ta$	0,68		1,41
	Ca	0,99	12	Ti	0,68		1,45
	Sr	1,12	—	Zr	0,79		1,42
	La	1,14	12	Cd	0,97		1,18
	$Pb^{2+}$	1,20	12	Hf	0,78		1,54
	Ba	1,34	12	Th	1,02		1,32
Пирохлор $A_2B_2X_7$	Ca	0,99	8	$Nb$	0,69	6 6 6 6 6 6	1,45
	Na	0,97	8	$Ta$	0,68		1,41
	TR	0,85—1,14	8				
	Y	0,92	8				1,35
	$U^{4+}$	0,97	8	$Sn^{4+}$	0,71		1,40
	Sc	0,81	8	Sb	0,79		1,02
Эшинит $AB_2O_6$	TR—Ce	0,85—1,14	8	$Nb$	0,69	6 6	1,45
			8	$Ta$	0,68		1,24—1,55
Бехиерит $ABO_4$	B	0,23	4	$Nb$	0,69	8 8	0,34
				$Ta$	0,68		

Мотив кристаллической структуры	Сингония	Параметры элементарной ячейки, Å
Слоистая структура при связи искаженных октаэдров через общую грань	Ромбическая	Стибиотанталит: $c=11,78$ , $a=4,916$ ; $b=5,542$ Торолит: $a=17,11$ ; $b=4,85$ ; $c=5,56$
Цепочка В-октаэдров, соединенных через общее ребро, вытянута по оси $c$ и соединена между собой общими вершинами в двухслойные пакеты перпендикулярные $b$ . Пакеты объединяются в структуру ионами А в восьмивершиннике	Ромбическая	Эвксенит: $a=5,56$ ; $b=14,75$ ; $c=5,17$ Ферсмит: $a=5,718$ ; $b=14,91$ ; $c=5,221$
Трехмерный каркас В-октаэдров, связанных через общее ребро и вершины	Тетрагональная	$a=4,51-4,69$ ; $c=2,92-3,05$
Трирутиловая структура	Тетрагональная	$a=4,752$ ; $c=9,204$
Трехмерная (каркасная) вязь В-октаэдров через общие вершины. Большие А-катионы в 12-вершинниках	Кубическая или псевдокубическая (до моноклинной)	$a$ или псевдо- $a^*=3,57-4,48$
Трехмерная (каркасная) вязь В-октаэдров через общие вершины. Большие катионы А в кубах	Кубическая	$a=10,25-10,56$
Несколько искаженные В-октаэдры соединены ребрами в пары, а пары — вершинами в трехмерный каркас. Неправильные восьмивершинники А объединены в цепочки и связаны с В-каркасом	Ромбическая	$a=5,37$ ; $b=11,08$ ; $c=7,96$
Связанные в каркас восьмивершинники В, между ними — изолированные тетраэдры А. Структура типа циркона	Тетрагональная	$a=6,206$ ; $c=5,472$ ; $c/a=0,88$

Дальнейшее увеличение ионного радиуса катиона А имеет следствием образование вязей В-октаэдров. Простейший случай — тантало-ниобаты лития, известные пока лишь как синтезированные соединения: орто-NbLi<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и мета-NbLiO<sub>3</sub> ниобаты и танталаты (Г. Блассе, 1965 г.; У. Шизаки, М. Митсуи, 1963 г.; Греннер и др., 1964 г., 1965 г.). Кристаллические структуры указанных соединений являются производными по структуре каменной соли при октаэдрическом окружении обоих катионов (А и В), но низкотемпературные модификации этих соединений отличает неупорядоченное расположение октаэдров А и В, что позволяет относить их с определенной долей достоверности к островным, в то время как высокотемпературные модификации строго упорядочены и создают новый тип упорядоченности по мотивам структуры NaCl, в котором октаэдры В связаны через общее ребро в зигзагообразные цепочки, тянущиеся по диагонали плоскости (110) в элементарной ячейке.

Структурный тип самирезита U<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>8</sub> наблюдается среди вторичных образований по тантало-ниобатам, богатым ураном, часто — как псевдоморфозы. Рассматриваемая кристаллическая структура производна по U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> в ее гексагональной модификации. В последней имеются ионы двух типов, один из которых, по мнению М. Гасперен (1957 г.), может замещаться танталом (или ниобием), полиэдры которого, соединяясь через общую вершину, образуют цепочки || оси с. Нейтронографическое уточнение структуры U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Андерсен, 1958 г.) подтвердило наличие двух типов катионов: U<sub>1</sub> с координационным числом 6 — искаженный октаэдр; U<sub>2</sub> с координационным числом 7 — образует цепи, параллельные оси с. В этой же работе показано присутствие в структуре U<sup>5+</sup> и U<sup>6+</sup>. Именно U<sup>5+</sup> и может быть объектом замещения на тантал или ниобий, но в таком случае они не образуют предположенных М. Гасперен цепей. Окончательное решение вопроса требует изучения кристаллической структуры U(Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Структурный тип Mn<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (Е. Бертаут и др., 1961 г.) встречен среди синтезированных тантало-ниобатов элементов группы железа. Их кристаллическая структура является производной по корундовой путем упорядочения катионов А и В при октаэдрической координации обоих. Структура интересна спариванием В-октаэдров через общую грань; пары через вершины сочленяются далее с А-октаэдрами, образуя закрученную цепь в направлении оси с. В плоскости ХУ идет чередование октаэдров А и В при вязи через поделенные ребра. Структура характерна для соединений тантала и ниобия с ионами А большими, чем литий (для элементов группы железа), главным образом синтетических. Среди природных титано-тантало-ниобатов к этому структурному типу может быть отнесен ильменит, но вообще для природных тантало-ниобатов элементов группы железа более распространен следующий структурный тип слоистых образований.

Именно элементы группы железа (Fe, Mn, Co, Ni) являются типичными для структурной группы **слоистых титано-тантало-ниобатов**, схематическая формула которых АВ<sub>2</sub>O<sub>6</sub> или АВO<sub>4</sub>. Эта структурная группа широко представлена: колумбит-танталит, иксиолит, воджинит, стибиобисмут-колумбит-танталит (Р. Рот, Дж. Уоринг, 1963 г.), самарскит (А. И. Комков, 1965 г.), и, вероятно, торолит (Me'lon, Toussaint, 1950—1951).

В рассматриваемой структурной группе соединений имеет место октаэдрическая координация и иона А, и иона В и, как правило, сепарация разноименных ионов по слоям. Слои А-октаэдров, в которых вязь осуществляется через общее ребро, чередуются в структуре со слоями В-октаэдров при связи между разноименными октаэдрами через общую вершину. Соотношение А- и В-октаэдрических слоев определяется стехиометрией соединения. Так, в колумбит-танталите один А-слой сменяется двумя В-слоями при чередовании слоев АВВАВВАВ... Соотношение А- и В-слоев равно 1:2. В самарските это соотношение равно 1:1 и происходит чередование слоев АВАВ. Однако в структурах этого типа в ряде случаев отмечается нарушение упорядоченности в заполнении самих слоев и в их чередовании, чему способствуют изоморфные замещения. Так, примесь олова (или вольфрама) ведет к образованию иксиолита — разупорядоченной структуры колумбит-танталита (Nickel, e. a., 1963). Упорядочение в размещении изоморфной примеси может вести к снижению симметрии обычно ромбических слоистых титано-тантало-ниобатов. Примером последнего может служить моноклинный воджидит (Nickel e. a., 1963), содержащий олово, структура которого является производной по колумбит-танталитовой.

Однако роль олова в строении титано-тантало-ниобатов, очевидно, будет понятнее после расшифровки кристаллической структуры торолита  $\text{SnTa}_2\text{O}_7$ , для которого определены размеры элементарной ячейки, роднящие минерал с колумбит-танталитом и  $\text{Sb}$ ,  $\text{V}$ -колумбит-танталитом. Отметим, что к образованию слоистых структур более склонен ниобий, чем тантал. Так, ниобаты  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  имеют структуру колумбита, в то время как танталаты с этими же элементами образуют каркасную структуру тапиолитового типа.

Дальнейшее увеличение ионного радиуса катиона А ведет к образованию двуслойных структур, представленных ферсмитом — пары В-октаэдров, связанные между собой через вершины, образуют двойные пакеты, тянущиеся в направлении, перпендикулярном к оси  $b$ . Координационный полиэдр большего катиона А ( $\text{Ca}$  и пр.) при координационном числе 8 связывает двойные пакеты в трехмерную структуру (Александров, 1960). Дисгармонию в этот порядок вносит эквксенит, ионы А которого меньше кальция, но структурная аналогия с ферсмитом как будто бы доказана (Александров, 1960; А. И. Комков, 1960 г.).

Наиболее представительен и многообразен класс каркасных титано-тантало-ниобатов. Характерно для них присутствие больших катионов А от  $\text{Na}$  и  $\text{Ca}$  до  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ . Полиэдры для В по-прежнему октаэдры, для А — восьмивершинники. В этой структурной группе можно выделить типы: а) перовскита; б) пироклора (Van der Veen, 1963); в) рутил-ильменорутила; г) тапиолит-моссита; д) эжинита (Александров, 1962); е) бехиерит (Mrose e. a., 1961). Группы различаются характером вязи В-октаэдров, координацией иона А и его размещением (вязи А-полиэдров в структуре). Эти же характеристики определяют симметрию структуры в целом. Особенности кристаллической структуры каркасных титано-тантало-ниобатов обуславливают широкий изоморфизм и даже дефицит в группе А, поскольку основой структуры является трехмерная вязь ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ )-октаэдров, вязь разнообразная по типу сочленения этих октаэдров, что и определяет образование целого ряда различных структур каркасного типа.

Весьма своеобразна для титано-тантало-ниобатов кристаллическая структура бехиерита. Она проявляется в необычной для тантала и ниобия координации, определяемой числом 8 при тетраэдрической координации А. Бор правильнее считать анионом. Однако в рассматриваемом ряду титано-тантало-ниобатов удобнее такое написание формулы минерала  $\text{VTaO}_4$ . Бор как катион А является наименьшим из наблюдавшихся в титано-тантало-ниобатах. Максимально допустимое для него координационное число равно 4. По первым описаниям минерала (Mgose e. a., 1961) его кристаллическая структура аналогична цирконовой, т. е. бор, как ион меньший, занимает кислородные тетраэдры, связанные ионами В, полиэдр которых в этом случае представлен восьмивершинниками, связанными через общее ребро в трехмерный каркас. Для этой структуры минимально и значение отношения ионных радиусов  $r_i\text{A} : r_i\text{B}$ , равное для собственно бехиерита 0,34, что подчеркивает исключительность этой структуры. Бехиерит является пока единственным представителем рассмотренного структурного типа среди титано-тантало-ниобатов.

Представленная последовательность титано-тантало-ниобатов в порядке усложнения комплексов (Ti, Ta, Nb)-октаэдров от одиночных до связанных в трехмерный каркас, усложнения, как правило, идущего параллельно с увеличением размера иона А, его координационного числа и роста отношения  $r_i\text{A} : r_i\text{B}$ , нарушается строением двух кристаллических структур — фергусонита и бехиерита. По существу обе эти структуры однотипно (Белов, 1947) построены: каркас из восьмивершинников, связанных через общее ребро, изолированные тетраэдры — между восьмивершинниками. В случае  $r_i\text{A} \leq r_i\text{B}$  (бехиерит) восьмивершинники заняты ионом В, в случае  $r_i\text{A} > r_i\text{B}$  (фергусонит) эти позиции занимает катион А. В бехиерите тантал несомненно играет роль катиона, анализ межатомных расстояний в кристаллической структуре фергусонита позволил А. И. Комкову (1959<sub>1</sub>) говорить о существовании в минерале комплексного аниона  $[\text{NbO}_4]^{3-}$  с ниобием в качестве комплексообразователя. Эти данные указывают на способности ниобия выступать в кристаллических структурах в двойной роли — и катиона, и аниона, что несомненно представляет интерес для понимания кристаллохимии этого элемента.

Предложенная кристаллохимическая классификация титано-тантало-ниобатов представляет собой лишь первую попытку в наведении порядка в большой группе соединений тантала, ниобия и титана. При этом титанаты как самостоятельная группа в систематике не учитывались. Имелось в виду упорядочить собственно тантало-ниобаты, неперменной изоморфной примесью и спутником которых является титан.

Несмотря на значительный интерес к титано-тантало-ниобатам, проявляемым широким кругом исследователей, в этой обширной группе минералов наблюдается полнейший беспорядок в выделении минеральных видов и разновидностей и в наименованиях минералов.

Этот вопрос широко обсуждается в литературе на протяжении ряда лет. Не вдаваясь в дискуссию, попытаемся установить принципы выделения минеральных видов и разновидностей применительно к тантало-ниобатам и попутно наметить пути по упорядочению наименований рассматриваемых минералов. Нам кажется целесообразной следующая систематика тантало-ниобиевых минералов: минералы класса титано-тан-

тало-ниобатов следует сгруппировать в структурные типы, в пределах которых выделить ряды минералов, а последние подразделить на минеральные виды и разновидности.

При этом структурный тип объединяет минералы, обладающие одинаковым структурным мотивом (тип пирохлора, тип колумбита, тип фергусонита и др.). В пределах структурного типа выделяются ряды минералов, которые представляют собой соединения переменного состава (ряды: пирохлора — микролита; колумбита — танталита; фергусонита — форманита). Крайние члены таких изоморфных рядов представляют собой минеральные виды. Таким образом, минеральные виды при единстве структурного мотива характеризуются близким химическим составом, отличаясь друг от друга преобладанием одного из главных минералообразующих элементов. Например, выделяются следующие минеральные виды: пирохлор — микролит, колумбит — танталит, фергусонит — форманит и т. д. Разновидность отличается от минерального вида содержанием некоторых дополнительных элементов, например, пирохлор-плюмбопирохлор, микролит-плюмбомикролит, колумбит-магноколумбит, титаноколумбит; ильменорутил-ванадиевый ильменорутил и др.

Предлагаемая систематика титано-тантало-ниобатов приведена в табл. 5. Анализ таблицы показывает большое разнообразие структур и состава титано-тантало-ниобатов. При этом структурные особенности и состав минералов определяют или наличие изоморфных рядов и разнообразие минеральных разновидностей, или строго определенный состав минералов. Следует подчеркнуть, что ряды минералов и минеральные виды выделяются в основном по соотношению катионов группы В, главным образом по танталу, ниобию и титану. Исключением является структурный тип эшинита, где учитываются наряду с катионами В также катионы А.

Выделение минеральных разновидностей в титано-тантало-ниобатах основывается главным образом на составе катионов группы А. Однако отдельные исключения в этом смысле имеются и здесь. Так, некоторые разновидности, например: дизаналит, ниоболопарит, неотанталит, титаноколумбит, вольфрамоксиолит, танталлиндокит, тантэвксенит, танталполикраз, ризёрит, хлопинит, выделены все же по повышенным содержаниям элементов группы В (Nb, Ta, Ti).

В табл. 5 виден беспорядок в смысле наименований минеральных видов и разновидностей. При этом названия значительной части минеральных видов связаны либо с именем первооткрывателя, либо с местом их находки. В номенклатуре наименований разновидностей, помимо собственных названий, встречаются также и рациональные названия, обусловленные вхождением в состав минералов того или иного элемента. Предложить универсальную номенклатуру наименований для тантало-ниобиевых минералов, которая была бы последовательной вряд ли удастся. Идти по пути изменения существующих названий минералов с тем, чтобы отражать в них основной компонентный состав, как это наблюдается в некоторых структурных типах (колумбит-танталит, стибно-танталит-бисмутотанталит и др.), вряд ли целесообразно, так как большинство названий минералов связаны с собственными названиями — пандайт, гатчеттолит, эльсвортит, фергусонит, самарскит, бетафит, симпсонит, приорит и др. и прочно вошли в литературу. Вследствие

## Систематика титано-тантало-ниобатов

Структурный тип	Ряд	Минеральный вид	Разновидность
Фергусонита $ABX_4$	Фергусонита— форманита	Фергусонит	$\alpha$ -фергусонит $\beta$ -фергусонит Ризерит
		Форманит	Иттротанталит
Симпсонита $A_4B_3X_{14}$		Симпсонит	
Самирезита $AB_2X_8$		Самирезит	Бломстрандит Обручевит Титанобломстрандит
Колумбита $AB_2X_6$	Колумбита— танталита	Колумбит	Ферроколумбит Манганоколумбит Магноколумбит Титаноколумбит Mn—Fe-колумбит
		Танталит	Манганотанталит Ферротантазит Mn—Fe-танталит Моноклинный танталит
Иксиолита $A_4X_8$		Иксиолит	Вольфрамооксиолит Скандиевый иксиолит
Воджинита $A_{16}X_{32}$		Воджинит	
Самарскита $AB_2X_6$		Самарскит	Хлопинит Кальциосамарскит Ишикаваит Фитингофит
Торолита $AB_2X_7$		Торолит	Ниоботоролит
Стибиотанталита $ABX_4$	Бисмутотантала- та—стибиотанта- лита	Бисмутотанталит	Sb- бисмутотанталит
		Стибиотанталит	Стибиоколумбит Vi-стибиотанталит
Эвксенита $AB_2X_6$	Эвксенита— ферсмита	Эвксенит	Тантэвксенит Поликраз Танталполикраз
		Ферсмит	Редкоземельный ферсмит Танталовый ферсмит

Структурный тип	Ряд	Минеральный вид	Разновидность
Перовскита $ABX_3$	Перовскита—луешита	Перовскит	Кнопит Дизаналит
		Лопарит	Ниоболопарит Иринит
		Луешит	Латрапит
Пирохлора $A_2B_2X_7$	Пирохлора—микролита	Пирохлор	Пандаит Стронциевый пирохлор Плюмбопирохлор Сукулаит
		Микролит	Джалмаит Рейкебурит Плюбмомикролит Вестгрениит Неоганталит Vi- микролит
	Бетафита—титан-бетафита	Бетафит	Эльсвортит Менделеевит Гатчетолит Титан-бетафит
Ильменорутила $AB_2X_6$	Ильменорутила—струверита	Ильменорутил	Ванадиевый ильменорутил Mn-ильменорутил
		Струверит	Sn-содерж. струверит
Тапиолита $AB_2X_6$	Тапиолита—моссита	Тапиолит	Моссит Оловотапиолит Манганотапиолит Старингит
Эшинита $AB_2X_6$	Эшинита	Эшинит	Торозэшинит
		Линдокит	Алюмолиндокит Танталлиндокит Кальциевый линдокит
		Натрониобит	
Приорита $AB_2X_6$	Приорита—бломстрандина	Приорит	Бломстрандин Синисит



этого необходимо стремиться к минимальному количеству переименований и нововведений, сохраняя те названия минералов, которые уже широко применяются.

Однако следует уточнить названия тех разновидностей, которые названы неправильно. В качестве примера можно привести разновидности структурного типа эшинита, описанные как алюмоэшинит, кальциевый эшинит, танталэшинит, но которые следует рассматривать, как разновидности линдокита (Горжевская, Сидоренко, 1964). Их следует соответственно и переименовать. В случае синонимов (тантэвксенит—эшвегит—делоренцит) следует сохранять одно название, выбрав наиболее рациональное или более распространенное.

Как видно из табл. 5, наиболее сложным и многочисленным среди тантало-ниобатов является структурный тип пирохлора. В последние годы систематикой этих минералов занимались многие исследователи. В настоящее время в составе Международной минералогической ассоциации организована специальная комиссия по номенклатуре минералов группы пирохлора.

## II. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Минералы тантала и ниобия обладают сложным химическим составом и образуют значительное число минеральных видов и разновидностей. Для выявления особенностей их химического состава использовано большое количество химических анализов этих минералов. Все анализы пересчитаны на атомные количества и результаты пересчетов нанесены на диаграммы, которые дают наглядное представление о составе минералов по основным элементам, отражая в трехкомпонентной системе соотношение главных катионов в группах А и В.

Впервые такой принцип изображения состава титано-тантало-ниобатов на треугольных диаграммах был предложен авторами (Геология месторождений редких элементов, вып. 10, 1960) и затем принят в справочнике «Минералы» (1967).

Для более детального анализа состава рассматриваемых минералов целесообразно разделить треугольные диаграммы Nb—Ti—Ta и (Ca+Na) — TR—(U+Th) на отдельные участки, которые позволили бы выделять естественные группировки минералов. Наиболее удобно, с нашей точки зрения, разделить большого поля диаграммы на четыре треугольника с вершинами в точках, где отношения компонентов составляют 1:1.

Стороны такого вписанного треугольника являются линиями процентных содержаний атомных количеств соответствующих элементов, относительно которых легко ориентироваться в составе минералов. Эти треугольники позволяют выделять минералы, обогащенные тем или иным компонентом, а также минералы смешанного состава.

### Диаграмма состава катионов группы В (Nb—Ti—Ta)

Как видно из диаграммы (рис. 1), в природе встречаются существенно ниобиевые, титановые и танталовые минералы (соответственно: пирохлор, ферсмит; перовскит, кнопит; микролит), а также ниобиевые

минералы с различным содержанием тантала или титана, что подтверждает наличие изоморфных рядов между этими элементами.

Наиболее полно изоморфизм между танталом и ниобием проявляется в структурном типе колумбит-танталита, где установлен последовательный ряд минералов по убыванию  $Nb_2O_5$  от 77,97 до 1,97 вес. %

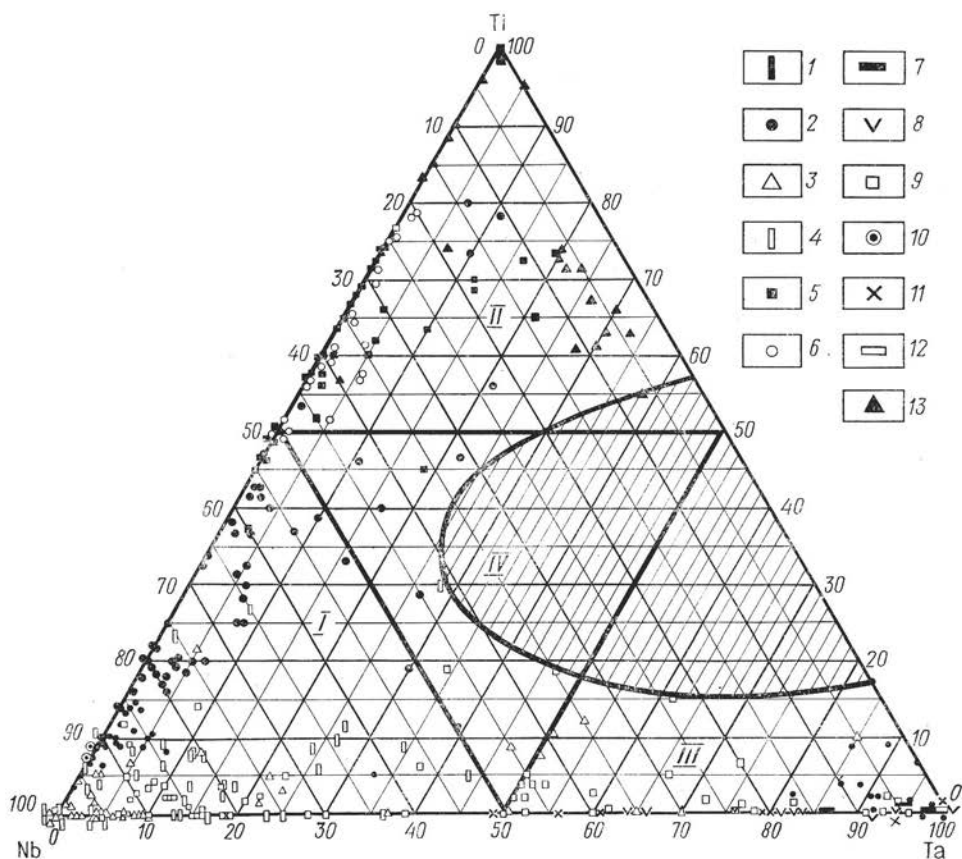


Рис. 1. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы В в титано-тантало-ниобатах (в атомн. %).

I, II, III, IV — поля диаграммы; 1 — группа перовскита; 2 — группа пироклора; 3 — группа фергусонита; 4 — группа самарскита; 5 — группа эксенита; 6 — группа эшинит-приорита; 7 — симпсонит; 8 — талиолит; 9 — группа колумбита; 10 — ферсмит; 11 — стибитанталит; 12 — торолит; 13 — группа ильменорутила

с соответственным увеличением содержаний  $Ta_2O_5$  от 0,83 до 83,57 вес. %. В атомных количествах содержание тантала в этом ряду минералов достигает 97%. Также широко проявляется изоморфизм между ниобием и танталом в структурном типе фергусонита. Здесь известны существенно ниобиевые (фергусонит) и существенно танталовые (форманит) различия, а также ниобо-танталовые члены (иттротанталит и желтый иттротанталит). Более ограничен изоморфизм ниобий—тантал в структурном типе самарскита, где преимущественно развиты ниобиевые различия с содержанием тантала до 43 атомн. %. Помимо этого, су-

существует ряд минералов, отличающихся существенно танталовым составом (тапиолит, стибио- и бисмутотанталит, иксиолит, торолит, симпсонит и др.). Все эти минералы бедны титаном и располагаются вблизи основания треугольника Nb—Ta в пределах 10 атомн. % Ti. Лишь единичные анализы из числа этих минералов (хлопинит, ризерит и др.) имеют повышенные содержания титана.

В структурном типе пироклора изоморфизм между ниобием и танталом ограничен. Ниобий охотнее замещается титаном. В природе встречаются существенно ниобиевые минералы, представленные пироклором, в которых содержание  $Ta_2O_5$  не превышает 8 атомн. %. Танталовые же разновидности обладают менее устойчивым составом и допускают в свою решетку до 40 атомн. % Nb (неотанталит). При этом собственно микролиты содержат не более 15 атомн. % Nb.

В случае изоморфизма между ниобием и титаном также выявляются специфические особенности. В природе весьма часто встречаются ниобиевые минералы, содержащие значительные количества титана, как и титановые минералы с различным содержанием ниобия. Это титано-ниобиевые и ниобо-титановые разновидности, которые свидетельствуют о существовании широкого изоморфизма между ниобием и титаном.

Наболее полно изоморфные замещения между ниобием и титаном проявляются в минералах структурного типа перовскита и пироклора. В последних на базе решетки пироклора образуется ряд минералов с нарастающим количеством титана (до 90 атомн. %) и соответствующим уменьшением размеров элементарной ячейки. Преимущественное развитие имеют разновидности, содержащие до 50 атомн. % Ti. Следует подчеркнуть, что по мере увеличения в минералах этого ряда содержания титана параллельно увеличивается и количество тантала.

В структурном типе перовскита установлен ряд минералов от чистых титанатов до титано-ниобатов (со значительным содержанием ниобия) и собственно ниобатов. В этом типе на базе решетки перовскита имеются разновидности с постепенным увеличением содержания ниобия — от собственно перовскита до латрапита, которые допускают в свою решетку до 33 атомн. % Nb. В связи с этим у них увеличиваются размер кубической (или псевдокубической) элементарной ячейки  $a_0$  и плотность. Ниобиевый член этого ряда — лушит характеризуется сильным искажением исходной перовскитовой структуры и содержит не более 15 атомн. % Ti, что приводит к небольшому разрыву в изоморфизме Nb—Ti в пределах 15—25 атомн. % Ti.

Следует отметить существование и других ниобо-титанатов с ограниченным изоморфизмом этих двух элементов (эвксениты, эшиниты, приориты, ильменорутил). Перечисленные минералы могут содержать порядка 50 атомн. % Nb и практически не содержат тантала. Некоторым исключением является структурный тип эвксенита, где имеются разновидности, обогащенные танталом, а также существует ниобиевый аналог этих минералов — ферсмит. Б. А. Макаровичем (Макаровичем и др., 1963) описана редкоземельная разновидность ферсмита, которая занимает на диаграмме катионов группы В промежуточное положение между ферсмитом и эвксенитом. Несколько своеобразен состав ильменорутилов и стрюверитов. Эти минералы, являясь преимущественно титанатами (>55 атомн. % Ti), дают два ряда минералов Ti—Nb и Ti—Ta. Таким образом, природные титанаты и ниобо-титанаты характери-

зуются ограниченным изоморфизмом с танталом, а в танталовых минералах содержание титана всегда небольшое. Так, в микролитах, стибиобисмутотанталитах, тапиолите, торолите и др. содержание титана не превышает 10 атомн. %.

На диаграмме состава катионов группы В выделяются четыре поля.

1. Треугольник I с углом 100 атомн. % Nb и по 50 атомн. % Ti и Ta. Минералы концентрируются по двум направлениям: вдоль линий Nb—Ti и Nb—Ta. Ниобо-титанаты содержат чаще всего в своем составе до 10 атомн. % Ta, а ниобо-танталаты — до 10 атомн. % Ti.

2. Треугольник II с углом 100 атомн. % Ti и по 50 атомн. % Nb и Ta. Минералы группируются преимущественно вдоль линии Ti—Nb, хотя имеются и существенно танталовые члены (главным образом стрювериты).

3. Треугольник III с углом 100 атомн. % Ta и по 50 атомн. % Nb и Ti; минералы содержат обычно до 5 атомн. % Ti (иногда до 10—15).

4. Центральный треугольник IV (по 50 атомн. % Ti, Nb и Ta) содержит лишь единичные анализы тантало-титано-ниобиевых минералов, являясь, по-видимому, для них «запрещенным». Правда, по мере накопления наших знаний по титано-тантало-ниобатам эта область несколько сужается. Так, в последние годы установлен ряд стрюверитов, в которых содержание тантала достигает 55 атомн. %.

Таким образом, намечается область, где титано-тантало-ниобаты практически отсутствуют.

Очевидно, в природных условиях непрерывных переходов от титановых минералов к танталовым не устанавливается. Повышенные содержания тантала обычно выявляются у ниобо-титановых разновидностей, где, по-видимому, изоморфизм осуществляется непосредственно между танталом и ниобием. Титановые минералы содержат до 55 атомн. % Ta, а в танталовых минералах содержание Ti не превышает 15 атомн. %. На диаграмме (см. рис. 1) выявляется свободное поле (заштриховано), где никаких титано-тантало-ниобиевых минералов не зафиксировано.

При изучении диаграммы установлена одна из важнейших черт различия геохимии тантала и ниобия — ниобий имеет большее геохимическое сродство с титаном, чем тантал. Это обстоятельство оказывает существенное влияние на разделение ниобия и тантала в природных процессах, на что обратил внимание Е. Б. Знаменский (1957 г.). В то же время, судя по диаграмме, ниобий характеризуется неограниченным изоморфизмом как с титаном, так и с танталом. Однако проведенные в последнее время Л. С. Солнцевой исследования ИК-спектров изоморфных серий тантало-ниобатов (например, группы колумбит-танталита) фиксируют существование в этих изоморфных сериях разрывов смешиваемости, вернее наличие тонких изменений их структуры по мере увеличения содержания отдельных компонентов.

Из рассмотрения диаграммы Ti—Ta—Nb можно сделать вывод, что существенно титановые и танталовые минералы среди титано-тантало-ниобатов пользуются подчиненным развитием, а значительное распространение среди них имеют ниобиевые и титано-ниобиевые минералы.

Минералы различных структурных типов титано-тантало-ниобатов при нанесении их на диаграмму разными значками локализируются в различных ее участках. Лишь минералы структурного типа пирохлора

распределены на ней неравномерно, что объясняется их весьма изменчивым химическим составом.

При рассмотрении состава катионов группы В остался не освещенным вопрос о роли в тантало-ниобиевых минералах кремнезема. В природе существует ряд силикатов ниобия (см. табл. 2). С другой стороны, то или иное количество кремнезема систематически присутствует в титано-тантало-ниобатах. Вопрос, насколько закономерно присутствие кремнезема в титано-тантало-ниобатах, до сих пор не решен. Многие исследователи считают кремнезем механической примесью и при пересчете химических анализов исключают его из состава минералов. Вероятно, это не совсем правильно, тем более, что в ряде случаев в парагенезисе с титано-тантало-ниобатами силикатные минералы вообще отсутствуют.

В различных структурных типах титано-тантало-ниобатов содержание  $\text{SiO}_2$  колеблется от сотых долей процента до 5,96%, а в хальколамприте (разновидность пирохлора) было установлено 10,86%.

Наиболее постоянные содержания кремнезема в титано-тантало-ниобатах составляют менее 1%. Такие содержания характерны для всех рассматриваемых минералов. Однако в ряде случаев встречаются и повышенные количества  $\text{SiO}_2$ , что обусловлено некоторыми особенностями генезиса минералов. Так, повышенные содержания кремнезема наиболее характерны для поздних, переотложенных и измененных разновидностей тантало-ниобатов.

Интересные данные приведены В. С. Гайдуковой (1966) по содержанию кремнезема в минералах карбонатитов различных стадий (табл. 6).

Таблица 6

Содержание кремнезема в тантало-ниобатах.  
По В. С. Гайдуковой (1966)

Кальцитовые карбонатиты. Ранняя генерация	Содержание $\text{SiO}_2$ , %	Анкеритовые карбонатиты. Поздняя генерация	Содержание $\text{SiO}_2$ , %
Гатчеттолит	0,48		
Пирохлор	0,65		
Пирохлор I	0,42	Пирохлор II	0,74
Пирохлор I	1,75	Пирохлор II	4,77
		Луешит	2,23
		Кальциевый линдокит	6,00
		Ферсмит	2,41
		Колумбит	1,00—2,37
		Ванадиевый ильменорутил	2,21

Во всех случаях отчетливо наблюдается повышенное количество кремнезема в минералах поздней стадии минералообразования (анкеритовые карбонатиты). Оно возрастает примерно в 2—2,5 раза. К этому можно добавить данные по сопоставлению содержаний кремнезема в минералах нормального состава и в их измененных разновидностях (табл. 7).

## Содержание окиси кремния в тантало-ниобатах

Минералы	Содержание $\text{SiO}_2$ , %	Измененные разности	Содержание $\text{SiO}_2$ , %
Самарскиты	0,12—0,56 (до 1,5)	Кальциосамарскиты Ампангабиты	0,81—2,40 1,75—3,50
Приазовиты Эшиниты	0,6—1,00 Следы — 0,88 (редко 1,30)	Приазовиты	1,7—3,4
Линдокиты	0,07—0,65 (иногда 3,80—3,85)	Кальциевый линдокит	6,00
Пирохлоры	0,10—1,10	Измененный пирохлор Гидропирохлор Мариньякит Самирезит	4,20—5,96 1,39—5,68 3,00 1—5,50

Весьма типичны повышенные содержания кремнезема для минералов структурного типа пирохлора, в особенности для титановых членов этого ряда — эльсвортитов, бетафитов и др. (2,5—5,5%  $\text{SiO}_2$ ).

С другой стороны, в рассматриваемых минералах иногда отчетливо проявляется закономерная взаимозависимость между содержаниями кремния и титана. Особенно четко это выявилось в самирезите, где при колебании содержаний  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  общая сумма атомных количеств кремния и титана сохраняется постоянной. Причем ИК-спектр показывает наличие в самирезите групп  $[\text{SiO}_4]$ . Поскольку ведущую роль в этом минерале выполняют группы  $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_6$ , то, по-видимому, с ними и сочетаются группы  $[\text{SiO}_4]$ .

Следует подчеркнуть, что поскольку координационные числа кремния и титана (соответственно 4 и 6) различны, то приходится предполагать не обычный изоморфизм между этими элементами (что вряд ли вероятно также и вследствие большой разницы в величине радиусов их ионов), а именно сочетание между собой собственных построек этих элементов — тетраэдров кремния и октаэдров титана, подобно, правда, более закономерным встройкам  $[\text{TiO}_6]$ -октаэдров в кремнекислородные слои бафертсита.

Не менее интересно выяснение роли алюминия в титано-тантало-ниобатах. По общим законам изоморфизма, учитывая, что разница в ионных радиусах алюминия и титана не превышает 15% и алюминий, как титан, может иметь координационное число 6, можно полагать — алюминий вполне закономерно может замещать титан в октаэдрических группах титано-тантало-ниобатов. Как показывает анализ химического состава рассматриваемых минералов, все титано-тантало-ниобаты обычно содержат то или иное количество окиси алюминия. При этом в большинстве анализов количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не превышает 1%. Однако наибольшее число анализов с повышенным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  падает на минералы, которые обогащены титаном (эксениты, синиситы, эшиниты), в которых содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  доходит до 5,41%.

В последнее время даже установлены разновидности минералов ряда эшинита и бетафита со значительным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (соот-

ветственно 7,37 и 15,68%). Так, в Al-бетафите количество  $Al_2O_3$  сопоставимо с содержанием  $Al_2O_3$  в собственном танталате алюминия — симпсоните. Повышенные содержания алюминия также присущи самарскитам. В 7 анализах из 36 количество  $Al_2O_3$  составляет 1,67—4,63%. Весьма интересно, что в группе самарскита имеется минерал приазовит, для которого иногда характерно присутствие  $Al_2O_3$  в количествах от 5,35 до 16,46%.

Повышенные содержания алюминия чаще встречаются в разновидностях титано-тантало-ниобатов, обогащенных титаном. Некоторым подтверждением этого может служить новый минерал целанит, описанный А. В. Рудневой и Т. Я. Малышевой (1961 г.). Эти исследователи отмечают, что в этом редкоземельном минерале типа  $ABO_3$  со структурой перовскита гетеровалентный изоморфизм осуществляется по схеме:  $Ca^{2+}Ti^{4+} \rightleftharpoons TR^{3+}(Al^{3+}, Fe^{3+})$ .

В структуре же симпсонита алюминий обособлен в свои собственные октаэдры, относящиеся к группе А, которые определенным образом сочетаются с октаэдрами тантала группы В, создавая каркас минерала. Весьма небольшая часть алюминия при этом входит также и в октаэдры тантала. Структурная формула симпсонита выглядит следующим образом:  $Al(Ta_{3-x-y}Nb_xAl_y)O_{13}(F, OH, O)$ .

Таким образом, алюминий занимает в титано-тантало-ниобатах различное кристаллохимическое положение. В одних случаях он является катионом группы А, в других, возможно, входит в комплексный радикал, где скорее всего изоморфен с титаном.

Весьма интересно проследить в титано-тантало-ниобатах поведение катионов группы А. В качестве катионов группы А рассмотрены элементы, которые образуют основные минеральные виды и разновидности титано-тантало-ниобатов.

### Диаграмма состава катионов группы А (Ca+Na)—TR—(U+Th)

На диаграмме (рис. 2) показано соотношение в титано-тантало-ниобатах атомных количеств (кальция+натрия) — редких земель — (урана+тория). Как видно из диаграммы, среди титано-тантало-ниобатов преимущественно развиты редкоземельные разновидности, характеризующиеся непостоянством химического состава. Меньшее развитие имеют существенно кальциевые минералы, обладающие относительно устойчивым химическим составом (>90% кальция). По мере снижения в минералах содержания кальция наблюдается увеличение радиоактивных элементов, а также редких земель, что особенно наглядно фиксируется в группе пирохлора.

Если проанализировать как распределяются различные типы титано-тантало-ниобиевых минералов по площади диаграммы, то можно заметить следующие особенности. В треугольнике I с Ca+Na-углом группируются минералы структурных типов перовскита и пирохлора, а также ферсмит, которые весьма кучно располагаются вблизи угла Ca+Na-состава. В сторону U+Th и TR количество минералов группы пирохлора значительно убывает, а группа перовскита практически исчезает.

Максимальное количество минералов фиксируется в редкоземельном треугольнике II, в котором они равномерно распределены по площади. Сюда попадают все фергусониты, эвксениты, приориты, эшиниты. Минералы структурного типа самарскита разбросаны на более широкой площади диаграммы. При этом в каждом треугольнике четко обособ-

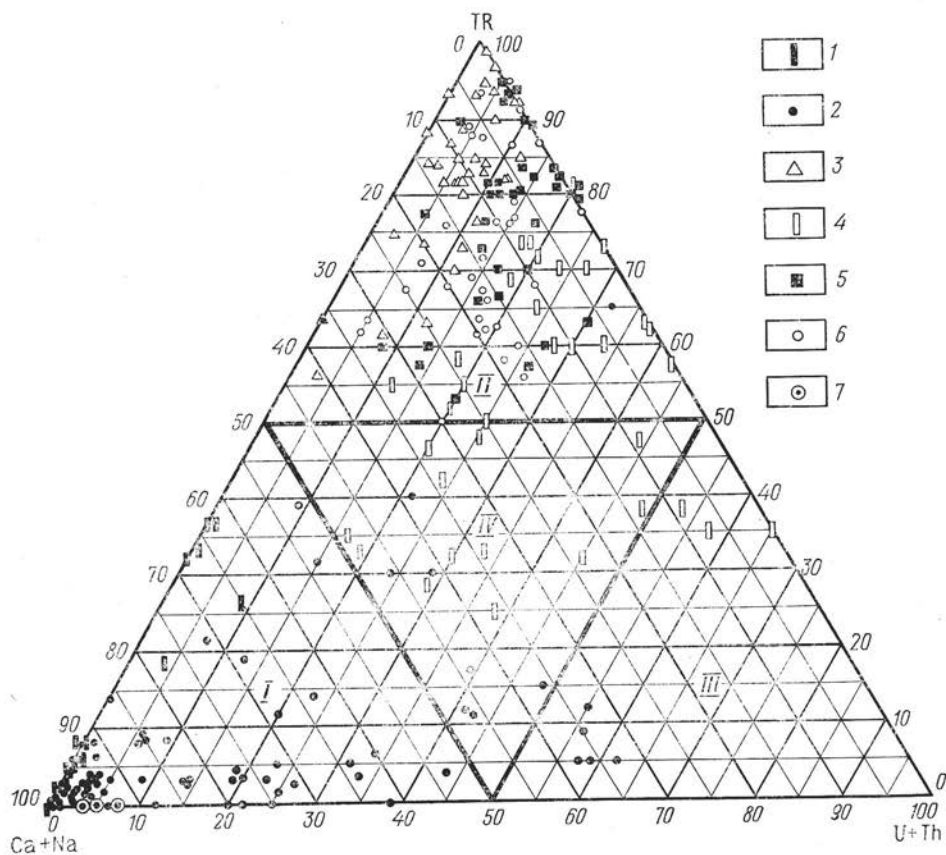


Рис. 2. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы А в титано-тантало-ниобатах (в атомн. %).

1 — группа перовскита; 2 — группа пирохлора; 3 — группа фергусонита; 4 — группа самарскита; 5 — группа эвксенита; 6 — группа эшинит-приорита; 7 — ферсмит

ляются определенные разновидности этого типа минералов. Собственно самарскиты приурочены к треугольнику редких земель; в треугольнике сложного состава IV разбросаны кальциосамарскиты, а вблизи вершины треугольника 50% TR—(U+Th) группируются ишикаваниты. В ураноториевом треугольнике III находятся лишь единичные анализы из группы пирохлора.

Интересно проследить за изменением содержания редкоземельных элементов в различных структурных типах рассматриваемых минералов. Наиболее высокие содержания редких земель отмечаются в фергусонитах, где эти элементы присутствуют в количестве от 30 до 50 вес. %.



Следующая группа минералов — эвксениты, приориты, эшиниты, характеризуется содержаниями редкоземельных окислов в количестве 18,5—35,5 вес. %. Еще меньшие количества редких земель наблюдаются в самарскитах 10—23,5%. Минимальные содержания (до 5%) отмечаются в пироклорах, однако в отдельных разновидностях этих минералов количество редких земель достигает 16,5%. Так, редкоземельные разновидности систематически наблюдаются среди собственно пироклоров, где количество редких земель доходит до 14%, однако более обычны для них содержания 5—7%. Часто содержат редкие земли бетафиты (5,95—9,15 и в одном анализе 16,65%), плюмбопироклолы (11,75—12,9%), гатчеттолиты (5,9—12,3%). Очень редки разновидности, обогащенные редкими землями, среди эльсвортитов и микролитов.

Из рассмотрения диаграмм состава катионов групп А и В устанавливается, что соотношение титана и редких земель в титано-тантало-ниобатах является весьма показательным.

При сопоставлении количественных соотношений  $TiO_2$  и  $TR_2O_3$  выявляются определенные закономерности: наименьшее количество редкоземельных элементов отмечается в собственно титанатах (группа перовскита), причем чистых титанатов редких земель в природе пока не установлено. Средние количества редких земель сочетаются со средними содержаниями в минералах  $TiO_2$  (группа эвксенита, группа приорита и группа эшинита). Максимальные содержания редких земель установлены в фергусонитах, которые относятся к числу беститановых минералов.

Анализ фактического материала показывает, что среди титано-тантало-ниобатов имеются ряды минералов: 1) бедных редкоземельными окислами, к числу которых относятся минералы группы перовскита и группа пироклора, и 2) ряд минералов, в котором сосредоточены беститановые разновидности с различным содержанием редких земель. В порядке нарастания содержания редких земель намечается своеобразная последовательность: группа пироклора (куб. синг.) → группа самарскита (ромбич. синг.) → фергусониты (тетрагон. синг.), которая показывает, что по мере изменения содержания в минералах редкоземельных элементов происходит изменение их структуры и сингонии.

Приведенный ряд минералов свидетельствует о закономерном изменении структуры от каркасной через слоистую до островной.

По-видимому, количество редкоземельных окислов в минералах помимо генетических условий обусловлено кристаллохимическими особенностями структуры, емкость которой относительно редких земель различна.

Анализ состава титано-тантало-ниобатов показывает, что наибольшее число минеральных видов обусловлено сочетанием  $U-Ca-TR$  в различных количественных соотношениях. При этом для тантало-ниобатов более характерны кальциевые разновидности, сочетающиеся либо с ураном, либо с натрием. Среди ниобо-титанатов развиты главным образом редкоземельные члены. Возможно, такое сочетание элементов обусловлено в значительной мере генетическими условиями образования минералов.

Очень своеобразно поведение таких элементов, как марганец и железо. Если железо входит в состав многочисленных титано-тантало-ниобатов и образует ряд самостоятельных минералов (колумбиты, тан-

талиты, тапиолиты, стрювериты, ильменорутилы и др.), то марганец более «осторожен». Он весьма неохотно сочетается в рассматриваемых минералах с титаном, предпочитая преимущественно тантал.

Такие элементы, как сурьма, висмут, олово, сочетаются главным образом с танталом и в меньшей мере с ниобием. Титановые разновидности этих минералов в природе пока не установлены. Барий и стронций также не входят в состав титановых разновидностей. Из известных минералов более развиты ниобиевые члены — пандайты, которые уже установлены в ряде карбонатитовых месторождений. Свинец связан в основном с ниобием и танталом (плюмбомикролиты и плюмбопирохлоры). Эти минералы обычно являются малораспространенными и присущи определенным генетическим типам месторождений редких элементов.

Незначительной группой, как по числу минеральных видов, так и по сочетанию химических элементов являются титанаты, здесь рассматриваются лишь минералы группы перовскита и ильменорутила.

### III. СОСТАВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Значительный фактический материал по составу редкоземельных элементов в титано-тантало-ниобатах позволяет систематизировать эти данные и произвести некоторые обобщения. В данной работе использовано порядка 230 анализов<sup>1</sup>, которые представляют собой равноценный статистический материал. Нами не учитывались анализы, в которых не было произведено определение иттрия, а также те анализы, для которых не ясна принадлежность к определенному структурному типу титано-тантало-ниобатов.

В общем случае состав редкоземельных элементов в минералах обусловлен следующими факторами: 1) геохимическими особенностями отдельных рудных провинций; 2) генетическими условиями образования минералов и 3) их кристаллохимическими свойствами.

Поскольку минералы титана, тантала, ниобия встречаются в разнообразных генетических условиях и обладают различными кристаллохимическими свойствами, то эти факторы безусловно оказывают влияние на состав редких земель в рассматриваемых минералах.

До сих пор состав редкоземельных элементов в минералах принято изображать в виде кривой, соединяющей четные элементы. Р. Л. Баринский установил, что существует прямая корреляционная связь между содержаниями четных и соседних с ними нечетных редкоземельных элементов, в связи с чем кривая, соединяющая нечетные элементы, всегда подобна кривой четных элементов, но содержания нечетных элементов, как правило, незначительны.

В работе Д. А. Минеева (1968) рекомендуется перейти к исследованию составов лантаноидов на основе соответствующей тройной баричесентрической диаграммы с подразделением редких земель на три группы:  $\Sigma La = La + Ce + Pr + Nd$ ;  $\Sigma Y = Sm + Eu + Gd + Tb + Dy + Ho$  и  $\Sigma Sc = Sc + Yb + Lu$ .

Этот способ, как отмечает Д. А. Минеев, предусматривает замену 14-компонентного состава лантаноидов одним эквивалентным ему лан-

<sup>1</sup> Анализы выполнены рентгеноспектральным методом различными исследователями (Р. Л. Баринским, Е. Э. Вайнштейном, Н. В. Туранской, И. В. Сорокиным, Е. М. Шмелевой, С. Е. Ромашовым), 65 анализов — материал авторов.

танойдом, определяемым как «центр тяжести» каждого конкретного состава, и является правомерным в том смысле, что в кристаллохимии все отдельные компоненты изоморфной смеси приобретают как бы суммарную кристаллохимическую характеристику.

В настоящей работе нами применяются и тот и другой способы анализа состава редкоземельных окислов, поскольку они выгодно дополняют друг друга.

Редкие земли присутствуют в титано-тантало-ниобатах в различных количествах и отличаются большим разнообразием состава. Наибольшее количество редкоземельных окислов устанавливается в группе фергусонита, где они выполняют функцию основного катиона группы А. В меньших количествах редкие земли присутствуют в эвксенитах, приоритах, эшинитах и лопаритах. Невелика роль их в пироклорах и перовскитах (табл. 8).

В первую очередь следует отметить различную роль в составе редкоземельных элементов иттрия, количество которого колеблется в общей сумме редких земель от 0 до 82,5%; однако при таких широких вариациях в содержании иттрия каждый минеральный вид обладает определенными средними содержаниями этого компонента, что позволяет все титано-тантало-ниобаты объединить в три группы (табл. 9).

Первые две группы минералов, характеризующиеся подчиненным количеством иттрия в составе редкоземельных окислов, отличаются еще одной сближающей их чертой. В этих минералах, как правило, в составе редких земель преобладают цериевые редкоземельные элементы. При этом в минералах группы пироклора и перовскита последние составляют в среднем 98,3—99,7%, что и определяет их резко селективный состав. Редкоземельный ферсмит и минералы группы бетафита характеризуются комплексным составом редких земель. При преобладании цериевых земель в них существенно возрастает содержание иттриевых редких земель. Такой состав редкоземельных элементов обусловлен в первую очередь генетическими условиями образования минералов. Пироклоры и перовскиты обычно связаны с щелочными породами и карбонатитами, а минералы группы бетафита и редкоземельный ферсмит характерны для гранитных пегматитов.

Вычисленные для всех рассматриваемых минералов величины ионных радиусов редких земель, эквивалентные одному из присутствующих в них лантаноидов (см. табл. 8), позволяют сделать следующие выводы.

1. В составе титано-тантало-ниобатов участвуют редкие земли с ионными радиусами от 1,09 до 0,89 Å, что соответствует ряду от церия до эрбия.

2. Наиболее значительные колебания в величине ионных радиусов отмечаются в группах фергусонита и самарскита, а также в группах эвксенита и эшинита. Более постоянные значения ионных радиусов характерны для пироклоров и перовскитов — лопаритов.

3. По величине среднего ионного радиуса выделяется две группы минералов с La—Nd и Sm—Ho составом. В первую группу попадают перовскит-лопариты, луешит, пироклоры, эшиниты, линдокиты и синисит. Остальные минералы относятся ко второй группе.

4. Более широкий диапазон в величине ионных радиусов редких земель в каждом данной минерале связан с большим разнообразием со-

става редкоземельных окислов. Это связано с различными условиями их образования и свидетельствует о кристаллохимических возможностях решетки каждого вида в смысле изоморфизма элементов.

Состав редкоземельных окислов нанесен на диаграмму, отражающую в трехкомпонентной системе соотношение окислов по группам

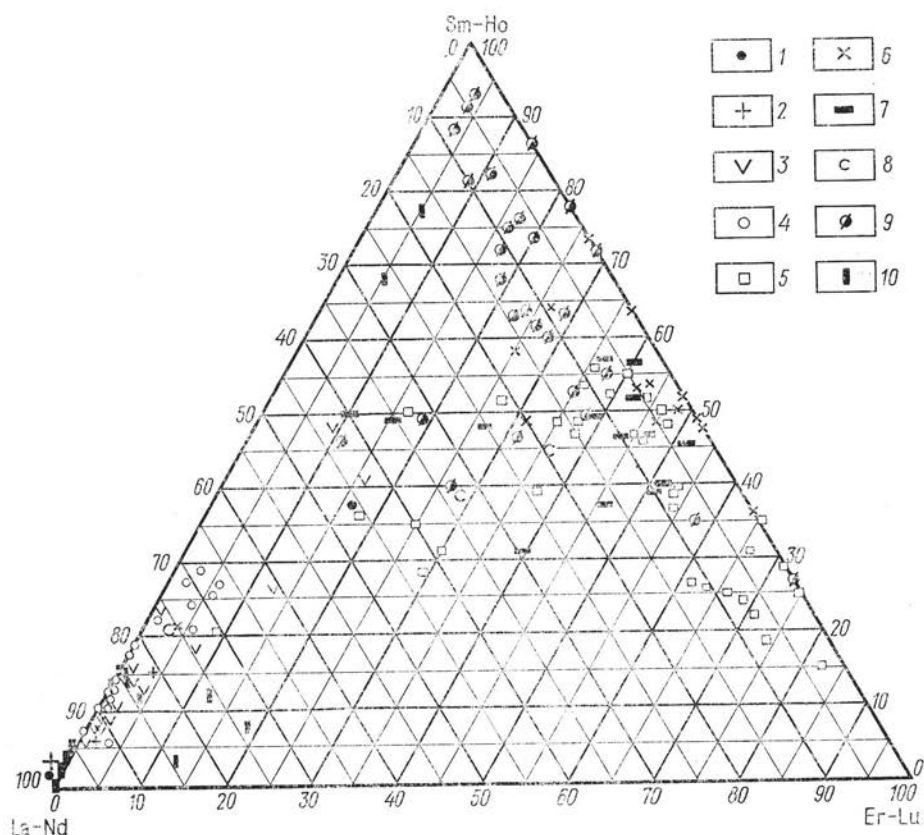


Рис. 3. Диаграмма, отражающая соотношение редкоземельных элементов в титано-тантало-ниобатах (в атомн. %).

1 — лопариты; 2 — перовскиты; 3 — эшиниты; 4 — линдокиты; 5 — фергусониты; 6 — приориты; 7 — эвксениты; 8 — ферсмиты; 9 — самарскиты; 10 — пирохлоры

La—Nd, Sm—Ho и Er—Lu. Анализ диаграммы (рис. 3) показывает следующее.

1. Состав редких земель в титано-тантало-ниобатах колеблется в весьма широких пределах.

2. По составу редкоземельных окислов титано-тантало-ниобаты подразделяются на две группы: минералы с цериевым составом редких земель и минералы с существенно иттриевыми редкоземельными элементами.

3. Цериевые минералы занимают на диаграмме обособленную область, тяготеющую к углу треугольника La—Nd в пределах 0—10 атомн. % Er—Lu и 0—30% атомн. % Sm—Ho.

Состав редкоземельных окислов

Минералы	Редкие земли, вес. %		Редкоземельные окислы в пересчете на 100%						$\Sigma TR_Y / \Sigma TR_{Ce}$	
	TR		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		TR <sub>Ce</sub>		TR <sub>Y</sub>			
	от — до	среднее	относит. %	среднее	от — до	среднее	от — до	среднее	от — до	среднее
Фергусониты	30,0—50,25	38,3	82,0—70,5	54,5	5,1—85,9	23,3	14,1—94,9	76,7	0,16—12,0	4,83
Иттротанталит	17,0—19,5	18,2	—	—	—	—	—	—	—	—
Форманиты	32,3—33,2	32,9	63,0	63,0	10,1—39,8	25,8	60,2—89,9	74,2	1,51—8,9	3,34
Группа самарскита	5,5—23,3	15,0	5,5—82,7	52,7	6,9—73,9	25,7	9,6—41,0	21,6	0,28—5,35	1,35
Эвксениты	11,0—35,5	26,1	37,7—69,2	58,2	8,3—28,0	13,9	20,3—42,4	27,9	0,98—3,1	2,18
Тантэвксенит	14,5—28,6	23,5	44,5—58,9	51,2	30,3—37,7	32,8	10,8—19,7	16,0	0,35—0,65	0,49
Ферсмит	4,0—6,9	5,5	14,0—27,7	20,8	50,6—77,2	63,9	8,8—21,7	15,35	0,11—1,40	0,65
TR-ферсмит	13,6—15,9	14,8	31,8	31,8	28,4	39,8	39,8	28,4	1,40	1,40
Группа эшиниталиндокита	16,0—35,7	25,7	1,3—38,0	14,5	33,0—98,0	79,0	0,2—23,2	6,5	0,002—3,3	0,14
Кальциевый линдокит	22	22	—	—	—	—	—	—	—	—
Группа приорита	21,4—36,5	27,7	14,3—75,1	54,8	1,7—33,0	13,6	19,4—52,7	31,6	1,7—14,0	3,7
Синисит	23,4—25,6	24,5	27,6	27,6	65,1	65,1	7,3	7,3	0,42	0,42
Перовскиты	0,5—14,25	2,63	0—15,0	1,1	79,0—100,0	98,3	0,60	0,6	0—0,064	0,005
Лусшит	0—4,5	1,81	0—0,4	0,2	99,6—100,0	99,8	—	—	—	—
Группа лопарита	14,0—45,8	31,55	0—3,5	0,22	95,8—100,0	99,7	0—0,9	0,08	0—0,007	0,0004
Группа пирохлора	0,3—14,0	3,25	—	—	85,1—100,0	98,3	0—14,9	1,7	0—14,9	0,19
Плюмбо-пирохлор	4,9—11,8	10,33	66,3—72,0	69,6	3,0—4,4	3,9	95,6—97,0	96,1	—	—
Группа бетафита	0,1—16,63	1,70	0—1,1	0,5	21,8—83,3	64,3	16,7—78,2	35,7	0,2—3,5	0,55

## В титано-тантало-ниобатах

Ce/La		Yb/Dy		$r_{iTR}$ (без Y) эквивалентный одному лантанонду		Редкоземельные окислы, атомн. %					
						La — Nd		Sm — Ho		Er — Lu	
от — до	среднее	от — до	среднее	от — до	среднее	от — до	среднее	от — до	среднее	от — до	среднее
0— 33,0	2,29	0,09— 2,92	0,86	0,89— 1,03	0,93	3,0— 71,3	16,4	14,6— 55,1	36,7	16,3— 83,0	46,9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0— 2,5	1,00	0,58— 4,13	2,39	0,91— 0,93	0,92	9,3— 11,2	9,6	26,5— 55,5	40,2	36,1— 62,2	50,2
0—7,0	1,2	0,05— 1,45	0,55	0,90— 1,00	0,95	4,1— 43,0	10,8	27,4— 92,2	66,4	3,7— 57,2	22,8
1,8— 5,75	4,35	0,53— 2,00	1,25	0,91— 0,93	0,42	4,1— 26,2	10,9	37,3— 56,1	45,9	27,5— 51,5	43,2
3,8— 9,6	6,9	0,3— 0,76	0,46	0,96— 0,99	0,975	30,0— 40,0	35,3	30,8— 50,0	42,8	10,0— 39,2	21,9
4,5— 6,0	5,25	0,25— 0,28	0,265	1,01— 1,04	1,025	33,3— 76,4	54,8	20,0— 39,1	29,6	3,6— 27,6	15,6
3,75	3,75	0,83	0,83	0,94	0,94	19,1	19,1	44,6	44,6	36,3	36,3
1,35— 10,0	3,82	0—5,0	1,1	0,99— 1,07	1,04	42,9— 98,4	79,9	1,4— 47,1	17,0	0,0— 16,7	3,1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,75— 3,2	1,85	0,20— 2,45	0,83	0,89— 0,96	0,92	0— 20,0	4,8	34,4— 72,7	53,4	24,3— 65,6	41,8
0,5	0,5	0,40	0,40	1,04	1,04	75,3	75,3	20,1	20,1	4,6	4,6
0,3— 2,9	2,05	0— 1,25	0,13	1,05— 1,09	1,08	81,6— 100,0	96,45	0— 12,6	3,3	0—3,1	0,25
1,3— 3,2	2,25	—	—	1,08	1,08	98,6— 99,6	99,07	0,4— 1,4	0,93	0—3,6	0,25
1,3— 2,15	1,7	0—0,1	0,007	1,07— 1,09	1,08	96,5— 100,0	99,1	0—3,4	0,87	0—0,7	0,03
1,35— 8,0	2,55	0— 0,10	0,004	1,04— 1,08	1,07	74,4— 100,0	94,8	0— 18,3	4,7	0—7,3	0,5
—	—	0,67— 0,84	0,76	0,91— 0,92	0,91	—	—	13,9— 16,7	15,3	83,3— 86,1	84,7
1,79— 5,83	3,45	0,12— 1,31	0,53	0,94— 1,00	0,98	71— 76,2	35,0	12,5— 76,6	49,4	5,2— 38,8	15,6

Средние содержания иттрия к общей сумме редких земель  
в титано-тантало-ниобатах, %

Минералы	до 1	Минералы	20—35	Минералы	>50
Перовскит	1,1	Эшинит—линдокит	14,5	Тантэвксенит	51,2
Луешит	0,2	Ферсмит	21	Самарскит	52,5
Лопарит	0,2	Синисит	27,5	Приорит	55,0
Бетафит	0,5	Редкоземельный ферсмит	32	Эвксенит	58,0
Пирохлор	0,00			Фергусонит	54,5
				Форманит	63,0
				Рb-пирохлор	70,0

4. Среди цериевых минералов наиболее постоянный состав имеют перовскит-лопариты, строго приуроченные к цериевому углу треугольника (95—100% атомн. количество Sm—Ho). Несколько больший разброс в составе редкоземельных окислов отмечается у пирохлоров, которые протягиваются вдоль линии от цериевого угла к гадолиниевому до 85 атомн. % La—Nd. Эшинит-линдокиты имеют еще большие вариации в составе редких земель, занимая поле от 70—95% атомн. % La—Nd и до 10 атомн. % Er—Lu.

5. Минералы с существенно иттриевым составом редкоземельных окислов располагаются на рассматриваемой диаграмме в пределах довольно широкого поля. Однако значительная часть этих минералов приурочена к линии треугольника, протягивающейся от вершины угла Sm—Ho к углу Er—Lu. При этом самарскиты располагаются преимущественно в гадолиниевом поле (выше 50 атомн. % Sm—Ho), а фергусониты тяготеют ближе к зоне эрбия (более 50 атомн. % Er—Lu).

Эвксениты и приориты занимают поле в пределах 30—60 атомн. % Sm—Ho и 25—55 атомн. % Er—Lu; лишь в тантэвксенитах при соответствующем снижении Er—Lu и Sm—Ho возрастает количество La—Nd до 25—40 атомн. %, против обычных содержаний менее 20 атомн. %. В этом же поле совместно с тантэвксенитами ассоциируется несколько анализов фергусонитов, эшинитов и самарскитов, характеризующихся некоторыми особенностями условий образования.

Кривые распределения четных редкоземельных элементов в титано-тантало-ниобатах дают наглядное представление о характере спектра присутствующих в них окислов и об их соотношении и изменении.

Минералы с существенно цериевым составом редких земель, к числу которых относятся пирохлоры, лопариты и перовскиты, характеризуются весьма ограниченным спектром редкоземельных элементов, который обычно заканчивается на гадолинии или диспрозии. При этом преимущественное развитие имеют церий и лантан, количество которых не снижается ниже 65,0% в общей сумме редких земель. На кривых этих минералов выявляется цериевый максимум. Иногда в составе этих минералов несколько увеличивается количество редких земель иттриевой группы, что связано обычно с более поздними процессами ми-

нералообразования. В качестве примера следует указать на пирохлоры из окварцованных альбититов.

Минералы следующей группы с резким преобладанием цериевых редких земель над иттриевыми (группа эшинита, ферсмит) отличаются наличием всего спектра редкоземельных элементов включая иттрий, количество которого в среднем составляет 6,5—15,5%. Минералы имеют цериево-неодимиевый максимум при  $Ce > Nd$ , который в ряде случаев смещается до  $Nd > Ce$ . Обычно в этих случаях минералы связаны не со щелочным комплексом пород, который типичен для них, а с гранитными пегматитами. При наложении более поздних процессов, как правило, в спектре редких земель этих минералов возрастает количество редкоземельных элементов иттриевой группы.

У редкоземельного ферсмита, связанного с гранитными пегматитами, проявляется диспрозиевый максимум, что является результатом преобладающего количества иттрия и редких земель иттриевой группы над цериевыми редкоземельными элементами.

Некоторым своеобразием отличаются синисит и минералы группы бетафита, связанные с гранитными пегматитами. Синисит, характеризующийся повышенным количеством иттрия, отличается резким преобладанием цериевых редких земель над иттриевыми и имеет  $Ce-Nd$ -максимум на кривых распределения редкоземельных окислов. Это соответствует условиям его образования. Минералы группы бетафита, не имея практически в своем составе иттрия, содержат в среднем 35,5% иттриевых земель и имеют совершенно отличный характер кривых, на которых проявляется максимум на самарии, гадолинии или диспрозии. При наложении процессов альбитизации спектр смещается в сторону церия и неодимия.

Остальные титано-тантало-ниобаты характеризуются преобладанием в составе редкоземельных окислов иттрия. Соотношение цериевых и иттриевых редких земель в них непостоянно: так, в приоритах и в эвксенитах в среднем преобладают иттриевые редкие земли над цериевыми, а в самарскитах и тантэвксенитах наоборот. В фергусонитах встречаются и те и другие соотношения. Все это четко фиксируется на кривых распределения редкоземельных окислов, характер которых широко варьирует. Эти особенности обусловлены спецификой условий образования минералов, что наиболее четко проявляется на кривых состава редких земель фергусонитов, которые связаны с различными геологическими процессами.

#### IV. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Тантало-ниобаты в эндогенных процессах образуются в тех редких случаях, когда концентрация ниобия и тантала достигает такой величины, что становится возможным образование собственных их минералов. От каких же факторов зависит концентрация тантала и ниобия в минералообразующих растворах?

1. Прежде всего от состава исходных материнских интрузий. Если рассматривать средние содержания ниобия и тантала в различных по составу породах, то можно сделать следующий вывод: содержание ниобия и тантала закономерно увеличивается по мере перехода от ультраосновных пород к основным, кислым и щелочным (табл. 10). Особенно интенсивно в щелочных породах концентрируется ниобий.



Средние содержания ниобия и тантала в изверженных породах, вес. %

Породы	Ниобий		Тантал		Nb : Ta
	по В. М. Гольд- шмидту (1933 г.)	по К. Ранкама (1947 г.)	по А. П. Вино- градову (1956 г.)	по К. Турекяну и К. Ведеполо (1961 г.)	
Среднее содержание в земной коре	0,002	—	0,00025	—	8
Ультраосновные породы	0,0015	0,0016	—	0,0001	15—16
Основные породы	0,02	0,0019	0,00005	0,00011	17—40
Кислые породы (граниты)	0,002	0,0021	0,00035	0,00036	6
Сиениты	—	0,0035	—	—	—
Нефелиновые сиениты	0,016	0,031	—	—	—

При прочих равных условиях тантало-ниобаты встречаются главным образом в связи с кислыми и щелочными породами. Следует подчеркнуть, что тантал отличается значительным коэффициентом концентрации (по И. В. Рехарскому), т. е. в наибольшей степени накапливается в гранитах.

2. От степени дифференциации материнских интрузивных комплексов. Чем более гранитные или щелочные интрузивные комплексы дифференцированы, тем более в поздних их дифференциатах накапливаются ниобий и тантал. В этой связи поздние интрузивные фазы сложнодифференцированных гранитных комплексов обычно обогащены ниобием и танталом. Если рассматривать гранитные пегматиты, как самые поздние дифференциаты интрузивных комплексов, то естественно ожидать в них еще большей концентрации ниобия и особенно тантала. Фактический материал наглядно свидетельствует о том, что наибольшее количество и разнообразие тантало-ниобатов связано с гранитными и щелочными пегматитами и поздними интрузивными фазами сложнодифференцированных плутонов кислых, субщелочных и щелочных пород.

3. Для концентрации ниобия и тантала необходимо соблюдение важного условия — отсутствие возможности их рассеяния среди породообразующих или акцессорных минералов. Как известно, петрогенным аналогом ниобия и тантала является в первую очередь титан, в меньшей степени цирконий. Вследствие легкости изоморфного вхождения ниобия и тантала в состав титановых минералов ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  необычайно легко замещаются на  $\text{Nb}^{5+}$ ) возможность концентрации ниобия и тантала определяется прежде всего отношением в породах  $\text{Ti} : (\text{Nb} + \text{Ta})$  и изменением этого отношения в ходе развития магматического и постмагматического процессов. Естественно, в основных и средних породах, где отношение  $\text{Ti} : (\text{Nb} + \text{Ta})$  достигает 200—500, никогда не могут создаваться условия для образования тантало-ниобатов, весь ниобий и тантал будут рассеиваться среди титансодержащих пироксенов, амфиболов, биотитов, а также среди акцессорных минералов (ильменита, сфена). Даже в биотитовых и биотит-роговообманковых гранитах, не затронутых метасоматическими процессами, где отношение

Ti : (Nb+Ta) порядка 40—50, обычно не возникают акцессорные тантало-ниобаты.

В гибридных, контаминированных разностях гранитоидов, как показали исследования В. В. Ляховича, происходит трех-четырёхкратное увеличение содержания CaO и TiO<sub>2</sub>, соответственно с уменьшением содержания Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в сфене, ильмените и биотите. В поздних, лейкократовых разностях гранитов резко уменьшается содержание TiO<sub>2</sub> и в связи с этим становится возможным образование акцессорных тантало-ниобатов — фергусонита, колумбита, ильменорутила. Только в породах ультраосновного щелочного ряда и некоторых агапитовых нефелиновых сиенитах, обогащенных ниобием и танталом, возникают в значительных количествах титано-тантало-ниобаты структурного типа перовскита — кнопит, дизаналит и лопарит, в которых отношение TiO<sub>2</sub> : (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) варьирует от 8—9 в дизаналите до 3—5 в лопарите. Некоторое количество ниобия и особенно тантала рассеивается также в циркониевых минералах — цирконе и цирконосиликатах.

Поскольку в ходе развития магматического и высокотемпературного постмагматического процессов содержание и активность титана обычно падают, а ниобия возрастают, то чаще всего титано-тантало-ниобаты сменяются на более поздних этапах и стадиях развития процесса тантало-ниобатами, уже почти не содержащими титана, а последние в свою очередь ниобо-танталатами.

4. Образование преобладающего большинства тантало-ниобатов связано с развитием позднемагматических и особенно постмагматических процессов, при этом ниобий и тантал могут: а) сохраняться в форме растворимых комплексных соединений в поровых растворах при кристаллизации самих магматических пород (поскольку комплексные соединения ниобия и тантала значительно более устойчивы по сравнению с соответствующими соединениями титана), б) высвободиться из темновесных и акцессорных титансодержащих минералов при развитии метасоматических процессов (например, при мусковитизации биотита) и в) привноситься растворами со значительных глубин. В природе, по-видимому, имеют место все эти явления. Во всяком случае, промышленное ниобиевое и танталовое оруденение в постмагматических месторождениях всегда связано с развитием метасоматических процессов, только в гранитоидах преимущественно распространены аутометасоматические явления, а в щелочных породах — наложенные метасоматические. Процесс рудообразования теснейшим образом связан с распадом комплексных соединений ниобия и тантала, происходящим при изменении pH растворов. Поэтому изменение кислотности — основной растворителей при постмагматических процессах и определяет выделение различных тантало-ниобатов.

Титано-тантало-ниобаты встречаются в различных генетических типах эндогенных месторождений, связанных с разнообразными по составу интрузивными комплексами, в частности, с нормальными гранитными, субщелочными и щелочными гранитными, нефелин-сиенитовыми, ультраосновными — щелочными и карбонатитами. Наконец, они фиксируются в зонах щелочного метасоматоза, развивающихся по различным породам и не имеющих прямой видимой связи с какими-либо интрузивными породами. В связи с тем, что они достаточно устойчивы в зоне гипергенеза и отличаются высокой плотностью, они накапливаются

в рыхлых отложениях, в россыпях и соответственно с этим в метаморфизованных терригенных образованиях. Можно наметить следующие общие закономерности распространения этих минералов.

а. В ультраосновных — щелочных породах и нефелиновых сиенитах, особенно апатитового ряда, характеризующихся наиболее высокой щелочностью и резко повышенными содержаниями титана, широко распространены ниобий- и танталсодержащие титанаты, т. е. минералы структурного типа перовскита, в частности, knobит, дизаналит, лопарит. По своим кислотно-основным характеристикам минералы этого структурного типа являются наиболее основными из всех титано-тантало-ниобатов, условный потенциал их ионизации, по В. А. Жарикову (1957 г.), наименьший (для перовскита и knobита 173,8 ккал/моль, для луешита 176,4 ккал/моль).

б. Все минералы, резко обогащенные танталом, появляются только в связи с наиболее поздними дифференциатами гранитных магм, т. е. на последних стадиях развития пегматитового процесса и в связи с развитием постмагматического метасоматоза, проявляющегося в наиболее поздних интрузивных фазах гранитных комплексов — аляскитовых гранитах.

в. Все титано-тантало-ниобаты по своим кислотно-основным характеристикам могут быть расположены в следующий ряд в последовательности возрастания кислотности (потенциал ионизации дан в ккал/моль):

структурный тип перовскита . . . .	173,8—176,5;
структурный тип фергусонита . . . .	177—185;
структурный тип ферсмит-эвксенита . . . . .	183—192;
эшинит . . . . .	191,4;
структурный тип пирохлора . . . . .	191,8—198,5;
торолит . . . . .	200,2;
структурный тип ругила (ильменоругил-стривсрит) . . . . .	205—219;
структурный тип колумбита . . . . .	208—222,5.

Условный потенциал ионизации для нейтральных соединений, по данным В. А. Жарикова (1967 г.), в среднем близок к 220 ккал-моль. Из приведенных данных можно сделать вывод, что минералы структурного типа перовскита, фергусонита, ферсмит-эвксенита и эшинита скорее всего образуются в щелочной среде, минералы структурного типа пирохлора в ассоциации с теми же породообразующими минералами — в среде, близкой к нейтральной, а ильменоругил — стриверита и колумбит-танталита — в слабокислой.

Если учесть, что среди всех титано-тантало-ниобатов наиболее широко распространены минералы структурных типов пирохлора и колумбита, то основным фактором, определяющим образование либо пирохлора, либо колумбита при прочих одинаковых условиях, является основность — кислотность минералообразующей среды. При образовании титано-тантало-ниобатов в условиях повышающейся кислотности среды минералы структурного типа пирохлора становятся неустойчивыми и начинают замещаться колумбитом, протекает процесс колумбитизации пирохлора. Если же понижается кислотность минералообразующих растворов и возрастает их основность, колумбит начинает замещаться пирохлором, а танталит — микролитом.

г. Некоторые титано-тантало-ниобаты (табл. 11), например пироклоры или колумбит-танталиты, являются сквозными минералами и появляются в различных генетических типах месторождений, диапазон их выделения весьма широк. Другие минералы характеризуются весьма специфическими условиями образования и являются типоморфными только для одного какого-либо генетического типа, а иногда только для одной стадии какого-то определенного процесса. Так, например, минералы бисмутотанталит, стибиотанталит, торолит, симпсонит встречены до настоящего времени только в гранитных пегматитах, кроме того, они характерны только для последних стадий процесса образования натролитиевых пегматитов. Точно так же, например, минерал луешит встречен пока только в карбонатитовых месторождениях. Сквозные минералы, встречающиеся в различных типах месторождений или выделяющиеся на разных стадиях процесса, приобретают свои характерные особенности состава и появляются в определенных минеральных парагенезисах. Для минералов группы пироклора такими типоморфными особенностями являются: отношение  $Nb : Ta$ , соотношения катионов группы А, количество редких земель и отношение  $TR_{Ce}/TR_{Y}$ , а также отношение  $(OH) : F$ ; для колумбитов — отношение  $Nb : Ta$ ,  $Fe : Mn$ ,  $Fe^{2+} : Fe^{3+}$  и появление олова и титана.

д. Преобладающее большинство титано-тантало-ниобатов образуется в эндогенных условиях — в условиях высоких температур и давлений, отвечающих глубинам формирования от 1 до 10 км. В этой связи появляются они главным образом в магматических породах (акцессорные минералы), пегматитах и особенно в высокотемпературных постмагматических метасоматических образованиях, связанных с гранитными интрузивными комплексами. В типичных гидротермальных кварцевожильных телах титано-тантало-ниобаты обычно отсутствуют. Но если рассматривать интрузивные комплексы повышенной щелочности, вплоть до пород щелочного нефелин-сиенитового ряда и даже карбонатитов, то диапазон выделения титано-тантало-ниобатов резко расширяется, и они встречаются даже в среднетемпературных образованиях (кварцевые жилы с ильменорутилом и титансодержащим колумбитом, участки кварц-серицитовых пород с фторкарбонатами редких земель и титансодержащим колумбитом, анкеритовые карбонаты с колумбитизированным пироклором и др.). В данном случае наблюдается тот же эффект снижения температуры выделения редкометалльных минералов по мере повышения щелочности исходных материнских пород, который так резко выражен для редких земель и бериллия (А. И. Гинзбург, 1961 г.).

Рассмотрим более подробно условия образования тантало-ниобатов в различных генетических типах месторождений.

### Титано-тантало-ниобаты как акцессорные минералы гранитов

Титано-тантало-ниобаты постоянно встречаются в виде акцессорных минералов в гранитах, особенно не содержащих сфена, концентрируясь в поздних лейкократовых дифференциатах. По времени и способу образования различают три типа подобных акцессорных минералов.

**Собственно магматические акцессорные минералы**, образующиеся обычно после того, как выделились редкоземельные минералы, обогащенные цериевыми землями (монацит). В этих условиях расплав обога-

Титано-тантало-ниобаты

Гранитные интрузивные комплексы			Субщелочные и щелочные интрузивные гранитные комплексы				Зоны щелочного метасоматоза в древних толщах
магматические породы (акцессорные минералы)	пегматиты	метасоматически измененные граниты	магматические породы (акцессорные минералы)	пегматиты	метасоматически измененные гранитоиды	жильные гидротермальные образования	
	Микролит Джалмаит Бетафит	<i>Лопарит</i> Микролит	Пироклор	Пироклор	<b>Пироклор</b>		TR—пироклор, плюмбопироклор, пироклор
<b>Фергусонит*</b> <b>Эвксенит</b>	Фергусонит Эвксенит Поликраз		Фергусонит	Фергусонит Ризэрит Поликраз	Фергусонит	Фергусонит	Фергусонит
Бломстрандин	Бломстрандин				Приорит	<b>Приорит</b>	
Самарскит	Самарскит			Самирезит, хлопинит			<i>Самарскит</i>
Ильменорутил Колумбит	Стрюверит Колумбит Колумбит—танталит Танталит Тапиолит Воджинит Торолит Бисмутотанталит Стибиотанталит Симпсонит	<b>Стрюверит</b> <b>Колумбит</b> <b>Колумбит—танталит</b> <b>Танталит</b>	Колумбит	Колумбит	<b>Колумбит</b>	Ильменорутил Титаноколумбит	Колумбит

\* Накопление россыпей.

Примечание. Полужирным даны типичные минералы, курсивом — редкие.

## в различных породах

Нефелин-сиенитовые плумазитовые комплексы			Нефелин-сиенитовые агпантовые комплексы			Ультраоснов- ные—щелочные комплексы	Карбонаты и сопровож- дающие их образования
магмати- ческие породы	пегматиты	метасома- тически измененные породы	магмати- ческие породы	пегматиты	метасома- тически измененные породы	магматические породы (акцессорные минералы)	альбититы; апатит- магнетит- форстеритовые породы
Пиро- хлор	Пиро- хлор	Пиро- хлор	<b>Лопарит</b> Кнопит <b>Метало- парит</b>	Лопарит Пиро- хлор	Лопарит	<b>Перовскит</b> <b>Кнопит</b>	Дизаналит Луешит <b>Гаччетто- лит</b> <b>Пирохлор</b>
	Ферсмит	<b>Ферсмит</b>					Ферсмит
Эшинит	Эшинит Линдо- кит	<i>Эшинит</i> <b>Линдо- кит</b>					Линдокит
	Ильмено- рутил	Ильмено- рутил Титано- колумбит					Колумбит

щается иттриевыми землями и возникают минералы типа эвксенита, бромстрандина, фергусонита и самарскита. Поскольку образование данных минералов происходит из расплава при высоких температурах, то в этих условиях чаще всего возникают высокотемпературные полиморфные модификации этих минералов, в частности, моноклинная модификация фергусонита —  $\beta$ -фергусонит. Расплав обычно несколько обогащен титаном, поэтому из трех указанных минералов наиболее распространен эвксенит.

**Акцессорные минералы, появляющиеся в гранитах при развитии ранних процессов микроклинизации плагиоклаза и мусковитизации биотита.** Автометасоматические процессы, постоянно проявляющиеся в гранитных массивах, особенно в апикальных их участках, в частности процессы микроклинизации плагиоклаза и мусковитизации биотита, неминуемо приводят к выносу из плагиоклаза и биотита элементов-примесей, которые не могут войти в состав минералов-новообразований. Так, при микроклинизации плагиоклаза из последнего высвобождается определенное количество редких земель, преимущественно иттриевой группы и бериллия, из биотита высвобождается титан, ниобий, тантал, олово, скандий, цинк и другие элементы-примеси. В условиях отсутствия при этом фтора, который играет роль транспортного агента, выносящего в форме фторокомплексных соединений эти элементы-примеси в апикальные участки интрузива, они, концентрируясь, могут давать начало акцессорным титано-тантало-ниобатам. Так, с развитием процесса микроклинизации постоянно связано появление в гранитах фергусонита, с мусковитизацией биотита — ильменорутила или колумбита.

**Акцессорные минералы, явно связанные с развитием постмагматических метасоматических процессов (альбитизацией, грейзенизацией),** в прикрозельных участках массивов, реже вдоль определенных тектонических зон. К подобного рода минералам следует отнести колумбит, колумбит-танталит, танталит, стрюверит, микролит. При интенсивном развитии подобных процессов могут возникать и промышленные концентрации этих минералов, но их правильнее рассматривать как особый тип метасоматических месторождений («апограниты» А. А. Беуса).

В распределении акцессорных минералов в гранитах наблюдается определенная вертикальная зональность, обусловленная локализацией метасоматических процессов в наиболее апикальных участках гранитных массивов. В основных чертах она заключается в том, что минералы группы эвксенита сменяются по мере прослеживания вертикального разреза гранитного массива по восстанию колумбитом, при этом содержание тантала в колумбите закономерно увеличивается по мере приближения к кровле массива.

Необходимо также учитывать, что на состав акцессорных титано-тантало-ниобатов существенное влияние оказывают геохимические особенности тех или иных провинций, зависящие, по-видимому, от состава тех осадочно-метаморфических толщ, среди которых путем полигенеза возникли сами гранитные магмы.

#### **Титано-тантало-ниобаты как акцессорные минералы субщелочных и щелочных гранитоидов**

Состав акцессорных титано-тантало-ниобатов существенным образом зависит от щелочности интрузивных пород. Так, для субщелочных

гранитов, представленных граносиенитами, кварцевыми сиенитами, а также щелочных гранитов ведущим аксессуарным минералом вместо эвксенита становится фергусонит. При развитии в них метасоматических процессов появляется пирохлор, который сменяется далее колумбитом.

Необходимо подчеркнуть, что в субщелочных и щелочных гранитах метасоматические процессы развиваются обычно значительно более интенсивно, чем в нормальных гранитах, в связи с чем и содержание в них фергусонита, пирохлора и колумбита становится иной раз существенным. Такие фергусонитовые, пирохлоровые и колумбитоносные граниты при развитии коры выветривания и последующего размыва могут служить источником образования аллювиальных, аллювиально-делювиальных и элювиальных россыпей.

### Титано-тантало-ниобаты в гранитных пегматитах

В гранитных пегматитах встречается наибольшее количество различных титано-тантало-ниобатов, при этом для каждого типа пегматитов характерны свои минеральные парагенезисы. Так, для пегматитов, формирующихся в условиях весьма больших глубин, залегающих чаще всего среди древних метаморфических толщ и отличающихся высокими концентрациями редких земель, титана, железа, типичны эвксенит, поликраз, фергусонит, в более редких случаях самарскит или хлопинит.

Эти минералы ассоциируются обычно с биотитом, часто нарастают на пластинки биотита и по времени образования близки к биотиту. При развитии в пегматитах более поздних метасоматических процессов, в частности альбитизации, данные минералы становятся неустойчивыми и замещаются различными разновидностями минералов структурного типа пирохлора. Так, по эвксениту развивается редкоземельный пирохлор, обручевит, приазовит или бетафит, в результате чего возникают своеобразные псевдоморфозы. Эти полиминеральные образования были в свое время приняты за самостоятельный минерал и названы виикитами. В результате этих изменений первоначально смоляно-черные эвксениты по краям и вдоль трещин становятся красно-бурыми, буровато-желтыми и, наконец, совершенно желтыми. Аналогичные изменения претерпевает и самарскит, переходящий при гидротермальном изменении в ампангабит или приазовит.

Среди слюдоносных пегматитов, формирующихся на больших глубинах, в ассоциации с мусковитом и бериллом нередко появляются колумбиты, иногда находящиеся в закономерном эпитаксическом срастании с самарскитом (аннеродит). В других случаях вместо самарскита появляются уранинит или циртолит, образующие в колумбите мельчайшие механические включения.

В условиях средних глубин формируются редкометальные пегматиты, являющиеся основным источником получения танталовых концентратов. Главнейшие закономерности образования в редкометальных пегматитах тантало-ниобатов сводятся к следующему.

1. По мере развития пегматитового процесса остаточные растворы все более обогащаются танталом, поэтому чем позже образуются тантало-ниобаты, тем более они обогащены танталом. Это накопление тантала в остаточных пегматитовых растворах протекает на фоне общей



геохимической эволюции пегматитового процесса (А. И. Гинзбург, 1955 г.) — постепенного убывания содержания титана и особенно железа, возрастания содержания марганца до определенной стадии процесса (альбитизации) и падения его к конечным стадиям, возрастания роли фтора к концу процесса, повышения окислительно-восстановительного потенциала и т. д.

2. Поскольку образование тантало-ниобатов связано с разрушением комплексных соединений тантала, устойчивых в растворах, близких к нейтральным, то ведущим фактором рудообразования является резкое изменение рН остаточных расплавов-растворов, приводящее к смене минеральных парагенезисов. В ходе развития пегматитового процесса подобные изменения фиксируются неоднократно, в частности, они имеют место при следующих явлениях:

а) при завершении образования блокового микроклина и развитии кварц-мусковитового и кварцевого замещающего комплекса; с этим моментом в истории пегматитового процесса связано образование толстоблабитчатого колумбита, постоянно ассоциирующего с бериллом и цирколитом;

б) при завершении формирования кварцевых зон («ядер») и развитии альбитизации; с процессом альбитизации связано выделение основной массы колумбит-танталита, которые сопровождаются обычно касситеритом;

в) при смене процессов альбитизации грейзенизацией или лепидолитизацией; при этом происходит возникновение танталита или манганотанталита; в случае интенсивного развития лепидолитизации нередко образуются микролит, стибиотанталит и др.

3. При заимствовании в процессе развития метасоматических процессов из вмещающих пород титана происходит образование наряду с танталитом и стрюверита.

4. Минералы группы колумбит-танталита выделяются в редкометальных пегматитах на значительном интервале процесса, начиная с развития кварц-мусковитового замещающего комплекса. При этом содержание тантала в этих минералах постепенно возрастает к концу процесса, а содержание железа обычно столь же закономерно в этом направлении убывает, поэтому в ранних колумбитах железо чаще всего превалирует над марганцем, в колумбит-танталитах содержание железа чаще всего близко к содержанию марганца, а наиболее поздние по времени выделения минералы этой группы бедны железом и представлены обычно манганотанталитами. Естественно, в отдельных случаях наблюдаются и исключения из этой закономерности и при высокой концентрации тантала в пегматитах могут образовываться богатые железом танталовые минералы состава  $FeTa_2O_6$ , структура их, однако, при этом соответствует уже не ромбическому танталиту, а тетрагональному тапиолиту.

5. В преобладающем большинстве редкометальных пегматитов мира минералы группы колумбит-танталита тесно ассоциируются с касситеритом, при этом если колумбиты и колумбит-танталиты часто содержат мельчайшие включения касситерита, а также встречаются в сростании с касситеритом, то в танталитах олово изоморфно входит уже в состав самих минералов, что приводит к известной структурной их неупорядоченности. В результате могут иметь место два случая: а) либо тан-



Кварц-мусковитовый замещающий комплекс

Альбит-кварц-мусковитовый замещающий комплекс

Альбитовый замещающий комплекс

Лепидолитовый замещающий комплекс

талит сохраняет ромбическую структуру, уменьшается только размер элементарной ячейки и структура становится неупорядоченной (катионы групп А и В распределяются статистически по октаэдрам), возникает оксиолит, б) либо же сингония минерала снижается до моноклинной и образуется воджинит. Следует указать, что аналогичный эффект получается при вхождении в кристаллическую решетку  $Fe^{3+}$  или W. Наконец, в редких случаях наблюдается образование оловянно-танталового минерала — торолита, развивающегося по мангано-танталиту.

6. Последняя стадия пегматитового процесса, как известно, характеризуется широким развитием лепидолитового замещающего комплекса, с которым ассоциируется и определенный парагенезис танталовых минералов. Геохимически эта стадия отличается высокой активностью алюминия, бора, фтора (появление лепидолита, рубеллита, амблигонита, реже топаза, флюорита), незначительной ролью железа и марганца. Эти обстоятельства накладывают определенный отпечаток и на состав образующихся тантало-ниобатов. Только на этой стадии появляются такие редчайшие минералы, как борат тантала бехерит  $(TaNb)VO_4$ , симпсонит  $Al_2Ta_3O_{13}(OH)$ , стибиотанталит  $SbTaO_4$ , а также широко здесь развитый микролит  $(Ca, Na)_2Ta_2O_6(F, OH)$  или его урано-содержащий аналог — джалмаит. На некоторых месторождениях микролит встречается в таких количествах, что представляет промышленный интерес.

Эволюция тантало-ниобатов в редкометалльных пегматитах может быть изображена в виде схемы (см. вклейку).

### Титано-тантало-ниобаты в пегматитах щелочных гранитов

Пегматиты, генетически связанные со щелочными гранитами, характеризуются обычно интенсивно развитыми метасоматическими процессами, благодаря которым стирается граница между собственно пегматитовыми образованиями и щелочными метасоматитами. Геохимически для них характерно резкое преобладание ниобия над танталом, повышенное содержание титана и редких земель, особенно иттриевой группы, а также постоянное присутствие урана или тория. В пегматитах щелочных гранитов широко распространен фергусонит, иногда богатый титаном, образующий переходы к ризериту. Фергусонит часто ассоциируется с цирконом и силикатами редких земель и приоритом, гадолинитом, чевкинитом, абукумалитом и кароцеритом. В других случаях в пегматитах щелочных гранитов, содержащих крупные кристаллы рибекита, были встречены кристаллы самирезита (С. А. Горжевская, Г. П. Луговской, Г. А. Сидоренко, 1965 г.). В некоторых пегматитах появляется и колумбит, содержащий, однако, весьма небольшое количество тантала, а также ильменорутил.

### Титано-тантало-ниобаты в пегматитах нефелиновых сиенитов

Пегматиты нефелиновых сиенитов резко отличаются друг от друга в зависимости от содержания в них глинозема и щелочей, т. е. от их апгаитности. Так же как и для пегматитов щелочных гранитов, для них

весьма характерно широкое развитие метасоматических процессов, благодаря чему в ряде случаев достаточно трудно отличить собственно пегматитовые тела и пневматолито-гидротермальные метасоматиты. Отнесение тех или иных образований к пегматитам или щелочным метасоматитам становится весьма условным. Геохимически они характеризуются дальнейшим ростом концентрации ниобия, титана, появлением редких земель исключительно цериевой группы, тория. Эти геохимические особенности сказываются в первую очередь на составе появляющихся здесь титано-тантало-ниобатов.

**Для пегматитов плумазитовых нефелиновых сиенитов** ( $Al_2O_3 > Na_2O + K_2O$ ) крайне характерен пироклор, тесно ассоциирующийся с цирконом, апатитом и ильменитом. При развитии в пегматитах поздних гидротермальных процессов пироклор обычно изменяется и переходит в различные вторичные продукты типа гидропироклора, детально описанные Э. М. Бонштедт-Куплетской (1951). По пироклору часто в этих пегматитах развивается ферсмит, который в свою очередь замещается колумбитом, так что общая последовательность развития минералов подчиняется следующей общей схеме: пироклор → ферсмит → колумбит. Агрегат ферсмита и колумбита образует в пироклоре систему тонких прожилков вплоть до полного его замещения и образования псевдоморфоз ферсмита и колумбита по пироклору (А. Г. Жабин, В. Б. Александров, Г. А. Бурова, 1961 г.). Этот процесс связан в основном с повышением кислотности минералообразующих растворов.

Ферсмит, помимо того, что развивается по пироклору, встречается и в виде хорошо образованных кристаллов, впервые обнаруженных Э. М. Бонштедт-Куплетской (1951) в пегматитах Вишневых гор.

Помимо пироклора, ферсмита и колумбита в некоторых полевошпатовых образованиях среди сиенитов и нефелиновых сиенитов встречаются крупные выделения и желваки ильменорутила, часто находящегося в тесном прорастании с ильменитом. В некоторых случаях такие желваки окаймляются чешуйками биотита. При развитии более поздних гидротермальных процессов и повышении основности растворов наблюдается повсеместное замещение ильменорутила пироклором, в результате чего возникает агрегат ильменита и пироклора, а при дальнейшем развитии этого процесса — сфена и пироклора: (ильменит + ильменорутил) → (ильменит + пироклор) → (сфен + пироклор).

Характерным акцессорным минералом миаскитовых пегматитов является также эшинит, встречающийся в ассоциации с биотитом, цирконом, иногда корундом.

**Для пегматитов агпаитовых нефелиновых сиенитов** ( $Al_2O_3 < Na_2O + K_2O$ ) характерна высокая концентрация титана, он начинает играть роль алюминия в силикатах. В этом случае, как известно, вместо ильменита возникают титаносиликаты, которые кристаллохимически весьма благоприятны для широкого проявления гетеровалентного изоморфизма и замещения титана ниобием. Поэтому для пегматитов агпаитовых сиенитов тантало-ниобаты вообще не характерны, вместо них возникают титаносиликаты, обогащенные ниобием (ненадкевичит, шербаковит, ломоносвит, мурманит, ферсманит) или цирконосиликаты (велерит). В тех случаях, когда наряду с образованием титаносиликатов сохраняется избыток титана, возникают минералы структурного типа перовскита, содержащие ниобий, чаще всего лопарит.

## Титано-тантало-ниобаты в метасоматически измененных гранитах

В последние годы выявлен новый важный промышленный тип месторождений тантала, представленный метасоматически измененными (микроклинизированными, альбитизированными и грейзенизированными) куполами аляскитовых гранитов. Такие измененные граниты были названы А. А. Беусом апогранитами. Для месторождений этого типа крайне характерна ассоциация танталовых минералов (колумбит-танталита, микролита, стрюверита) с топазом, литиевыми слюдами (циннвальдитом, криофиллитом, лепидолитом), касситеритом, реже амблигонитом. Отношение  $Ta:Nb$  в целом по месторождениям в них обычно варьирует от 1,5:1 до 1:1,5.

Детальное изучение глубоких горизонтов подобных гранитов, интенсивно измененных только в прикровельной апикальной части, проведенное А. А. Беусом, А. А. Ситниным, Л. Г. Фельдманом, В. В. Матиасом и др., позволило установить следующие закономерности образования титано-тантало-ниобатов.

1. В глубинных участках массивов появляются акцессорные минералы, типичные для нормальных биотитовых гранитов, — ильменит, эвксенит, фергусонит, реже самарскит.

2. Ближе к апикальным участкам эвксенит, самарскит и фергусонит сменяются колумбитом. Содержание пятиоксида тантала в колумбите закономерно повышается по мере приближения к кровле массива. Резко уменьшается в этом же направлении содержание ильменита.

3. Наряду с колумбит-танталитом в апикальных участках массива иногда появляется микролит. Наблюдается на некоторых массивах прямая корреляция между содержанием в массиве топаза и микролита. Последний концентрируется в участках наибольшего развития топаза и четко связан с процессами грейзенизации.

4. В тех случаях, когда вмещающие массив альбитизированных и грейзенизированных гранитов породы представлены песчаниками и сланцами, в зоне эндоконтакта в альбитизированных участках появляется лопарит, ассоциирующийся с эгирином (А. А. Ситнин, Т. Н. Леонова, 1961 г.). От типичных лопаритов щелочных пород он отличается иными отношениями тантала и ниобия ( $Ta:Nb=1:2$ ), в то время как в лопаритах из люавритов  $Ta:Nb=1:12-1:14$ , а также присутствием олова. Лопарит в этом случае развивается по микролиту. В экзоконтактных зонах массива среди грейзенизированных сланцев иногда встречается стрюверит.

5. В случае, когда массив альбитизированных и грейзенизированных гранитов прорывает известняки и условия для выноса титана во вмещающие породы отсутствуют, основными танталовыми минералами становятся стрюверит и титансодержащий колумбит, ассоциирующие иногда с вольфрамитом.

Таким образом, в метасоматически измененных гранитах наблюдается следующая последовательность образования тантало-ниобатов.

I. Вмещающие породы — песчаники и сланцы: эвксенит + ильменит → колумбит → колумбит-танталит → микролит → лопарит<sup>1</sup> (эндоконтакт) | стрюверит (экзоконтакт).

II. Вмещающие породы — известняки: эвксенит + ильменит → титано-колумбит (стрюверит).

### Титано-тантало-ниобаты в метасоматически измененных субщелочных и щелочных гранитах, а также в зонах щелочного метасоматоза древних толщ

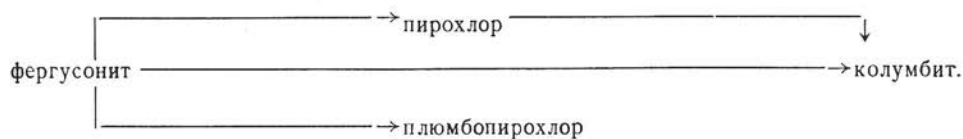
Несколько по-иному развивается тантало-ниобиевое оруденение в метасоматически измененных субщелочных и щелочных гранитах, в которых проявляются процессы микроклинизации, рибекитизации, альбитизации, эгиринизации, грейзенизации и окварцевания. Для месторождений этого типа необычайно характерно отношение Ta : Nb порядка 1 : 8—1 : 13 (в ср. 1 : 10). Тантало-ниобиевое оруденение в подобных образованиях постоянно ассоциируется с циркониевой и редкоземельной, иногда с урано-ториевой минерализацией. Кроме того, титано-тантало-ниобаты постоянно сопровождаются фторидами, в первую очередь криолитом, гагаринитом, флюоритом, флюоцеритом. В отличие от образований предыдущего типа, оруденение прослеживается обычно на значительные глубины. Метасоматические процессы иногда развиваются не только по субщелочным и щелочным гранитам, но и по вмещающим их породам, а в некоторых случаях, когда они приурочены к зонам глубинных разломов, вообще не фиксируются материнские интрузивные породы — метасоматоз протекает вдоль разлома и приводит к превращению древних гнейсов в породы, по составу близкие к щелочным гранитам (Ф. Р. Апельцин, Н. В. Скоробогатова, Л. Н. Якушин, 1967 г.; В. В. Архангельская, 1968 г.).

Тантало-ниобиевое оруденение появляется на всех стадиях развития метасоматических процессов с микроклинизацией и рибекитизацией связано появление фергусонита, реже самарскита, с альбитизацией и эгиринизацией — пирохлора, с грейзенизацией — колумбита. Все эти минералы неоднократно переотлагаются и встречаются нередко в виде нескольких генераций. Отличительной особенностью пирохлора этих месторождений (особенно когда процессы протекают по древним архейским или протерозойским гнейсам) является повышенное содержание в нем тантала, постоянное присутствие значительных количеств редких земель (в одних месторождениях редкие земли представлены в основном цериевой группой, в других — иттриевой), и, наконец, появление в пирохлорах свинца. Именно в подобного рода месторождениях и был у нас в стране обнаружен плюмбопирохлор, содержащий до 33% PbO. Пирохлор нередко обрастает кристаллы фергусонита, иногда замещает его.

Наиболее поздние тантало-ниобаты этих месторождений представлены колумбитами. Они развиваются часто по фергусониту. Процесс колумбитизации фергусонита сопровождается выносом значительного количества иттриевых земель, которые входят в состав либо поздних генераций фергусонита, сопровождающих колумбит (Ф. Р. Апельцин и

<sup>1</sup> Лопарит появляется очень редко в зонах эндоконтакта сильно альбитизированных гранитов.

др., 1967 г.), либо поздних генераций иттриевых пирохлоров. В целом процесс протекает по схеме:



Наряду с вкрапленным оруденением в метасоматических породах в ряде случаев наблюдаются и жильные образования в виде мелких прожилков, образующих иногда штокверк, и в виде жил мощностью до 1 м. В таких жилах, сложенных в основном кварцем, рибекитом, альбитом и малаконом, на одном из месторождений были обнаружены значительные скопления красно-бурого и желтого приорита (Н. Е. Костин, Е. А. Петрова, Г. А. Сидоренко, Н. В. Скоробогатова, 1960 г.), ассоциирующегося с фергусонитом.

### Титано-тантало-ниобаты в метасоматически измененных нефелиновых сиенитах и окружающих их фенитах

Зоны эндо- и экзоконтактов большинства массивов нефелиновых сиенитов обычно интенсивно изменены, в них развивается натриевый метасоматоз, приводящий к альбитизации нефелиновых сиенитов и превращению их в мариуполиты или альбититы. Одновременно альбитизация и эгиринизация захватывают зоны фенитизации. На некоторых массивах наблюдается и более поздний процесс карбонатизации, накладывающийся на альбитизацию. С обоими этими процессами связано появление ниобиевого оруденения, представленного всегда пирохлором. Отличительные особенности этого оруденения следующие:

- а) весьма низкие содержания в ниобатах тантала; отношение  $Ta:Nb$  в этих месторождениях варьирует от 1:50 до 1:500;
- б) в составе пирохлоров всегда появляется небольшое количество редких земель цериевой группы, урана;
- в) пирохлор из зон альбитизации ассоциируется с цирконом, в зонах карбонатизации встречается преимущественно один пирохлор, ассоциирующийся часто с апатитом;
- г) в зонах альбитизации среди фенитов нередко встречается эшинит;
- д) завершается метасоматический процесс образования кварц-арфведсонитовых прожилков с редкоземельной минерализацией, в которых появляется нередко богатый ниобием или алюминием эшинит (Еськова, Жабин, Мухитдинов, 1964), ассоциирующийся с титансодержащим колумбитом.

### Титано-тантало-ниобаты в агпаитовых нефелиновых сиенитах

В массивах агпаитовых нефелиновых сиенитов типичным акцессорным минералом является лопарит, постоянно содержащий редкие земли цериевой группы и характеризующийся соотношением  $Ta:Nb = 1:2-1:14$ . В некоторых стратифицированных массивах, сложенных

чередующимися пачками уртитов, фойяитов и луюритов, наблюдается постепенное увеличение содержания лопарита по мере перехода от лейкократовых уртитов к меланократовым луювритам. В низах каждой пачки лопарит концентрируется в таких количествах, что начинает играть роль порообразующего минерала. В результате возникают специфические породы — лопаритовые луювриты или малиньиты, которые могут рассматриваться как хорошие комплексные руды. Расположение всех минералов в пределах одной пачки по удельному весу и образование в низах каждой пачки пород, обогащенных лопаритом, не оставляет сомнений в том, что в образовании этих пород основную роль играли процессы гравитационной дифференциации, вопрос же о причинах расслоения пород и чередования пачек уртитов, фойяитов, луювритов до сих пор остается в значительной степени загадочным.

### **Титано-тантало-ниобаты в ультраосновных щелочных породах**

Во многих сплошных массивах ультраосновных—щелочных пород наиболее ранними магматическими породами являются гипербазиты — оливиниты и пироксениты, среди которых постоянно встречаются титаномагнетит и редкоземельный перовскит — кюпит, содержащий также небольшое количество ниобия. Эти рудные пироксениты с титаномагнетитом и перовскитом рассматриваются многими исследователями (А. А. Кухаренко, Э. А. Багдасаров, 1961 г.) как магматические образования. Л. С. Бородин (1963 г.), детально изучивший взаимоотношения перовскита с титаномагнетитом и пироксеном, считает, что перовскит в этих породах образовался в процессе метасоматоза и перекристаллизации первичных равномернозернистых пироксенитов. Согласно Л. С. Бородину, образование перовскита генетически связано с развитием процесса нефелинизации пироксенитов и происходит на фронте щелочного метасоматоза в зоне перекристаллизации и ослюденения пироксенитов.

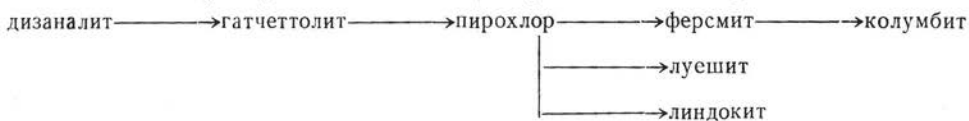
### **Титано-тантало-ниобаты в карбонатитах**

Крупнейшим новым генетическим типом месторождений ниобия и тантала являются карбонатиты, тесно связанные с массивами ультраосновных — щелочных пород. Карбонатитовый процесс, развивающийся в этих массивах, сопровождается титано-тантало-ниобатами, закономерно изменяющими свой состав по мере снижения температуры образования карбонатитов. Как известно (Гинзбург, Эпштейн, 1968), с массивами ультраосновных — щелочных пород и карбонатитов связано возникновение ряда рудных формаций, тантало-ниобаты встречаются в следующих из них:

- 1) формация апатит-магнетит-форстеритовых пород; характеризуется появлением гатчеттолита, тесно ассоциирующегося с циркелитом и бадделентом;
- 2) формация гатчеттолит-пирохлоровых кальцитовых карбонатитов; с ней связаны самые крупные и богатые пирохлоровые месторождения мира;
- 3) формация колумбит-бастнезитовых анкеритовых карбонатитов; характеризуется сменой кальцита в карбонатитах доломитом и анкеритом.



том, широким развитием колумбитизации пирохлора. Эволюция тантало-ниобиевой минерализации в ходе развития карбонатитового процесса (согласно данным работ Л. К. Пожарицкой, Е. М. Эпштейна, А. А. Фролова, В. С. Гайдуковой, Т. Б. Здорик, А. Я. Волженковой и Ю. А. Багдасарова) может быть изображена в следующем виде:



## V. ОСОБЕННОСТИ ДИАГНОСТИКИ

Проведенные исследования дают полное представление о многообразии минеральных видов и разновидностей, образуемых танталом и ниобием в природе, об их сложном и изменчивом химическом составе и разнообразии физических свойств. При внешнем сходстве ряда минералов и метамиктном состоянии диагностика их весьма затруднительна. Все это вынуждает искать пути более надежного и рационального их определения.

### Морфология кристаллов

Хорошо образованные кристаллы встречаются в природе реже, чем неправильные формы зерен. Тем не менее находки их представляют несомненный интерес в том отношении, что в распоряжении исследователя увеличивается число признаков, по которым может быть определен минерал.

Симметрия внешней формы кристалла обычно находится в соответствии с симметрией структуры. Однако при одной и той же структуре минерал может обладать различным габитусом, что определяется доминирующими простыми формами. Наиболее широко распространенные грани кристаллов, в соответствии с законом Бравэ, обладают ретикулярной плотностью. Важное значение в формировании морфологии кристалла имеют сильные связи в рядах решетки (ребра кристаллов). Таким образом, внешняя форма кристалла, отражающая с одной стороны особенности кристаллической структуры, а с другой — физико-химические особенности порождающей среды, позволяет получить информацию о генетических условиях минералообразования.

Морфологические особенности титано-тантало-ниобатов даны в табл. 12 на рис. 4—17 приведены главные габитусные формы их кристаллов. Титано-тантало-ниобаты характеризуются чрезвычайным многообразием кристаллических форм. Это объясняется следующими причинами: 1) рассматриваемые минералы кристаллизуются в различных структурных типах, каждому из которых присущи свои морфологические формы; 2) многие разновидности титано-ниобатов кристаллизуются на протяжении длительного периода процесса минералообразования, в связи с чем по мере изменения физико-химических условий видоизменяются их морфологические очертания; последнее обстоятельство приводит к тому, что габитус кристаллов для отдельных минеральных видов широко варьирует.

Морфологические особенности титано-тантало-ниобатов

Минерал	Сингония	Габитус кристаллов		Простые формы		Слайность	Двойники
		типичный	менее обычный	главные	менее обычные		
Фергусонит (рис. 4)	$\alpha$ -фергусонит тетрагональный $\beta$ -фергусонит моноклинный	Призматический (001) Дипирамидальный	Длиннопризматический (до игольчатого) уплощенный по (001)	$c$ 001 $g$ 230 $s$ 111 $z$ 231 $x$ 131	$n$ 350 $t$ 241 $u$ 352 $v$ 351 (на кристаллах из Японии)	Ясная по (001), несовершенная по (111)	Обычно отсутствуют, иногда полисинтетические двойники в шлифах по двум взаимно перпендикулярным направлениям
Форманит (рис. 4)	Тетрагональная	Таблитчатый (несовершенной формы)	—	—	—	—	—
Иттрогиталит (рис. 4)	Ромбическая?	Призматический по (001), таблитчатый по (010)	—	$c$ 001 $b$ 010 $m$ 110 $o$ 210 $\beta$ 011	$g$ 150 $p$ 120 $s$ 201	Неясная по (010)	—
Симпсонит (рис. 5)	Гексагональная	Таблитчатый по (0001); кортокопризматический	Бипирамидальный	$e$ 0001 $m$ 1010 $a$ 1120 $x$ 1011	$h$ 2130 $y$ 2021 $d$ 2041 Недостовверные: 1340, 1012, 1122, 3362, 2131	Ясная по двум направлениям, иногда совершенная по (0001) и несовершенная по призмам; на гранях призмы вертикальная штриховка	—

Колумбит-танталит (рис. 6)	Ромбическая	Таблитчатый—от тонкотаблитчатого до толстотаблитчатого; обычно удлиненный по оси <i>c</i> ; хорошо развита призма	Псевдотетрагональный, пирамидальный с господствующей (111); «изометрический»; игольчатый, шестоватый, копьевидный	<i>c</i> 001 <i>b</i> 010 <i>a</i> 100 <i>z</i> 150 <i>g</i> 130 <i>m</i> 110 <i>k</i> 011 <i>e</i> 201 <i>o</i> 131 $\beta$ 121 <i>u</i> 111 <i>n</i> 221	<i>d</i> 170 <i>y</i> 160 <i>l</i> 012 <i>f</i> 032 <i>h</i> 021 <i>i</i> 101 $\pi$ 231 <i>t</i> 241 Недостоверные 190, 012, $\kappa$ 083, 041, 302, 163, <i>R</i> 141, $\varphi$ 411, $\psi$ 110, 031, $\rho$ 085, $\tau$ 991, 113, 162, $\chi$ 161, $\alpha$ 133, 359	Ясная по (010); менее ясная по (100); тонкая штриховка на гранях вдоль оси <i>c</i> и перистая в двойниках	Обычны по (201) — сердцевидные и коленчатые двойники и тройники; реже по (203); совсем редко по (150) и (501)
Манганоколумбит (рис. 6)	Ромбическая	Игольчатый, таблитчатый	—	<i>a</i> 010 <i>b</i> 210 <i>c</i> 130 <i>d</i> 100 <i>e</i> 012 <i>m</i> 131 <i>n</i> 111 <i>o</i> 201 <i>f</i> 110	—	—	—
Титаноколумбит (рис. 6)	Ромбическая	Таблитчатый, уплощен по <i>a</i> (100) и удлинен по оси <i>c</i>	—	<i>c</i> 100 <i>b</i> 010 <i>a</i> 110 <i>l</i> 012 <i>u</i> 111	—	Не заметна	—
Иксиолит (рис. 6)	Ромбическая	Призматический; несколько вытянут по оси <i>c</i>	—	<i>e</i> 001 <i>b</i> 010 <i>a</i> 100 <i>t</i> 031 <i>m</i> 110 <i>s</i> 103 <i>p</i> 111 <i>n</i> 011	—	Не отмечается	Иногда по (103)
Воджинит (рис. 6)	Моноклинная	Груботаблитчатый	Изометрический	—	—	Несовершенная (заметна под микроскопом)	В шлифах — простые и полисинтетические
Моноклинный танталит (рис. 6)	Моноклинная	Призматический; удлинен по оси <i>b</i> и несколько уплощен по (100)	—	<i>a</i> 100 <i>m</i> 110 <i>n</i> 310 <i>d</i> 101 <i>D</i> 101 <i>p</i> 111 <i>t</i> 241 <i>T</i> 241	—	Неясная	Полисинтетические

Минерал	Сингония	Габитус кристаллов		Простые формы		Слайность	Двойники
		типичный	менее обычный	главные	менее обычные		
Самарскит (рис. 7)	Ромбическая или моноклиновая	Призматический по (001)	Таблитчатый по (100) или (010); удлиненный по (010)	$c\ 001\ a\ 100\ b\ 010$ $l\ 130\ e\ 101\ h\ 120$ $x\ 201\ p\ 111$	$m\ 110\ l\ 130\ z\ 121$ $v\ 131$	Отсутствует	Характерны эпитактические срастания с колумбитом
Ишикаванит	То же	Таблитчатый по (100)	—	$a\ 100\ m\ 110\ 144$	$c\ 001\ b\ 010\ 140$ $320\ 210\ e\ 101$	—	—
Торолит (рис. 8)	Моноклиновая	Призматический по (001)	Таблитчатый по (100)	$c\ 001\ a\ 100\ m\ 110$ $n\ 310\ d\ 101\ e\ 201$ $f\ 401\ p\ 111$	—	Совершенная по (100) и не-совершенная по (011). Угол между спайностями $86^\circ$	Пластинчатые с плоскостью срастания (010); полисинтетические по (100) — в шлифах
Стибиотанталит (рис. 9)	Ромбическая	Призматический по (001)	Встречаются кристаллы почти с изометричным сечением; уплощенные по (100)	$b\ 010\ n\ 130\ m\ 110$ $\gamma\ 012\ z\ 101\ w\ 111$	$c\ 001\ \alpha\ 190\ \beta\ 170$ $\gamma\ 150\ e\ 011\ h\ 032$ $l\ 021\ x\ 183\ y\ 132$ $\epsilon\ 171\ z\ 334\ \mu\ 720$ $t\ 394$	Ясная по (010) и неясная по (100). На гранях (010) и (110) — штриховка параллельная (001)	Полисинтетические с двойниковой осью (001) и двойниковой плоскостью (010)
Бисмутотанталит (рис. 9)	То же	Толстопризматический по (001)	—	$b\ 010\ g\ 130\ m\ 110$	$k\ 011\ z\ 101\ w\ 111$ $x\ 431$	Совершенная по (010) и (101)	—

Ферсмит (рис. 10)	" "	Короткопризматический по оси <i>c</i>	—	<i>b</i> 010 <i>m</i> 110 <i>p</i> 111 <i>a</i> 130	<i>k</i> 021 <i>t</i> 121 <i>r</i> 131 <i>n</i> 100	Неясная по (100); на вертикальных гранях продольная штриховка	Параллельные сростки кристаллов
Редкоземельный ферсмит (рис. 10)	" "	Призматический	Игольчатый	<i>a</i> 100 <i>b</i> 010 <i>m</i> 110 <i>d</i> 201 <i>n</i> 130 <i>p</i> 111	Нет	Нет	—
Эксенит-поликраз (рис. 11)	" "	Столбчатый; удлинен по оси <i>c</i> ; толсто- и тонкотаблитчатый по (010)	—	<i>b</i> 010 <i>a</i> 100 <i>m</i> 110 <i>e</i> 201 <i>p</i> 111	001 011 101 181 160 140 251	Не установлена. На вертикальных гранях продольная штриховка	По (201) и реже по (101)
Тантэксенит (рис. 11)	" "	Вытянутый по (001) и таблитчатый по (010)	—	<i>b</i> 010 <i>a</i> 100 <i>m</i> 110 <i>e</i> 201 <i>p</i> 111	—	Штриховка на (100) и (110) вдоль (001)	—
Перовскит (рис. 12)	Ромбическая (псевдокубическая)	Кубический; иногда вытянут по (100) и соответственно уплощен. Октаэдрический	Кубоктаэдрический; комбинация куба с ромбическим додекаэдром. Скелетный (ветвистые выделения)	<i>a</i> 100 <i>o</i> 111 <i>d</i> 110 <i>g</i> 320 <i>p</i> 944 <i>m</i> 311	<i>h</i> 540 <i>k</i> 520 <i>n</i> 211 <i>o</i> 511 <i>F</i> 643 <i>v</i> 400 <i>A</i> 590 <i>p</i> 221 <i>H</i> 942 <i>c</i> 210 <i>C</i> 910 <i>z</i> 322 <i>z</i> 432	Несовершенная по кубу. Перекрывающаяся на слвойникованных кристаллах. Штриховка параллельна ребрам куба	Прорастания по флюоритовому закону; пластинчатые — сложной природы

Минерал	Сингония	Габитус кристаллов		Простые формы		Слайность	Двойники
		типичный	менее обычный	главные	менее обычные		
Кнопит	Псевдокубическая	Кубоктаэдрический, кубический	—	—	—	Не отмечается	Двойники прорастания
Дизаналит (рис. 12)	То же	Кубический, октаэдрический, кубоктаэдрический	Куб с притупленными гранями; сочетания октаэдров	$d$ 110 $o$ 111 $a$ 100		По (100); также на гранях кристаллов штриховка	Полисинтетические по (001) и (110). Простые по флюоритовому закону
Титановый луешит	*	Кубоктаэдрический, октаэдрический				Ясная по кубу	Прорастания по флюоритовому закону
Луешит	Ромбическая	Кубический с гранями октаэдра	Псевдокубический — удлинен по одной из осей четвертого порядка			Ясная по (100) и несовершенная по (001); также на гранях кристаллов штриховка	Двойники по флюоритовому закону
Лопарит (рис. 12)	Кубическая	Кубический, иногда октаэдрический	Кубический, иногда приплюснут по грани октаэдра и тогда толстотаблитчатый	$a$ 100 $o$ 111 $l$ 530 $k$ 520 $h$ 410 $\sigma$ 610 $n$ 211 $\theta$ 430 $e$ 210 $f$ 310 $\eta$ 510 $\mu$ 411	$d$ 110 $g$ 331 $r$ 332 $\tau$ 710 $\alpha$ 910 $\beta$ 322 $\omega$ 511 $\gamma$ 320 $x$ 453 $m$ 311 $и$ 431	Отсутствует, иногда несовершенная по (100)	По флюоритовому закону

Иринит	*	Кубоктаэдрический				Отсутствует	Прорастания по флюоритовому закону
Нюболопарит (рис. 12)	*	Октаэдрический с гранями куба	Октаэдрический	$a 100 \ o 111$		То же	—
Пирохлор (рис. 13)	*	Октаэдрический, октаэдрический в комбинации с кубом	Ромбододекаэдрический, тетрагонри-октаэдрический, кубический	$a 100 \ d 110 \ o 111$ $n 211 \ m 311$	—	Отсутствует; иногда по октаэдру	Двойники по (111)
Бетафит (рис. 13)	*	Октаэдрический, ромбододекаэдрический	Тетрагонри-октаэдрический; иногда удлинен по оси 4-го или 3-го порядка и уплощен по (110) и (100)	$a 100 \ d 110 \ o 111$ $m 311$	$r 332 \ g 320$	Нет	—
Гаччеттолит	*	Октаэдрический с гранями куба	—	$o 111$	$a 100 \ m 311$	Отсутствует	
Титанбетафит	*	Октаэдрический	—	$d 110 \ o 111$		То же	—

Минерал	Сингония	Габитус кристаллов		Простые формы		Слайтность	Двойники
		типичный	менее обычный	главные	менее обычные		
Микролит (рис. 13)	Кубическая	Октаэдрический (несовершенные кристаллы)	—	$a\ 100\ d\ 110\ o\ 011$ $m\ 311\ n\ 211$	$p\ 221$	Иногда на гранях штриховка параллельна ребрам (111) и (211)	Изредка по (111)
Джалмаит	То же	Октаэдрический	—	$o\ 111\ m\ 311$	—	—	—
Ильменорутит (рис. 14)	Тетрагональная	Пирамидальный, призматический-удлиненный по оси $c$	Ложнопризматический, удлиненный вдоль ребра (111) и (111)	$s\ 111\ e\ 101\ a\ 100$ $m\ 110$	$\omega\ 501\ p\ 221$ $c\ 001\ t\ 313\ f\ 323$ $r\ 320\ l\ 310\ x\ 410$ $\mu\ 998\ z\ 321$	Ясная по (110), несовершенная по (100); на гранях призмы штриховка	Двойники по (101) и reverse по (301)
Стрюверит (рис. 14)	То же	Дипирамидальный, призматический	—	$a\ 100\ m\ 110\ s\ 111$ $e\ 101$	—	Ясная по (110); иногда по (101); штриховка	По (101)
Тапиолит (рис. 15)	"	Дипирамидальный, короткопризматический по (001), иногда удлинен по оси $c$	—	$e\ 001\ a\ 010\ m\ 110$ $n\ 230\ e\ 013\ s\ 011$ $p\ 113$	—	Несовершенная по (110)	Простые; полисинтетические по (013)



Эшинит (рис. 16)	Ромбическая	Призматический, докопириматического по (001)	Таблитчатый по (010)	$b\ 010\ m\ 110\ x\ 021$	$p\ 111\ a\ 100\ c\ 001$	Нет. На гранях (110) вертикальная штриховка	—
Линдокит (рис. 16)	То же	Призматический, длиннопризматический, игольчатый	Таблитчатый	$b\ 010\ l\ 110\ r\ 120$ $c\ 001\ x\ 021\ d\ 101$ $p\ 111$		Слайность и штриховка по удлинению кристаллов	—
Тантал — линдокит (рис. 16)	" "	Призматический, уплощенный по (010)		$b\ 010\ l\ 160\ r\ 120$ $n\ 130$		Несовершенная, параллельно (100); обычно — видна в шлифах продольная штриховка на гранях призмы	
Приорит-бломстрандин (рис. 17)	" "	Разнообразный: призматический, удлиненный по осям $a$ и $c$	Уплощенный по (010)	$b\ 010\ m\ 110\ c\ 001$ $n\ 130\ a\ 100\ d\ 101$ $p\ 111\ e\ 102\ x\ 021$	$l\ 210\ w\ 011\ t\ 140$ $r\ 120\ u\ 023\ v\ 045$ $f\ 502\ \pi\ 121\ z\ 658$	Не установлен; на гранях призмы — горизонтальная штриховка	По (201), редко по (101) и (013)

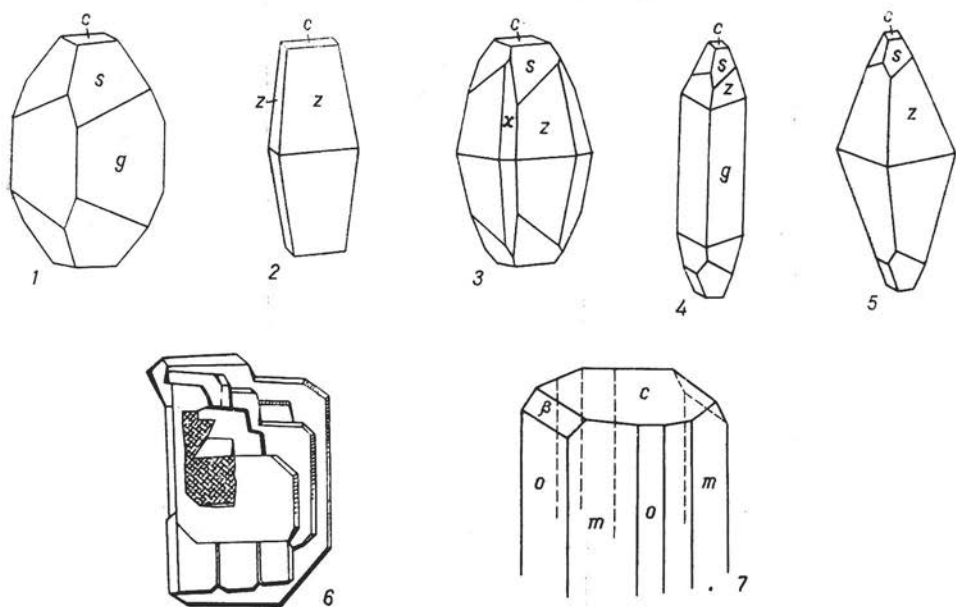


Рис. 4. Кристаллы фергусонита.

1—2 — Гренландия: 1 — по Моосу (Минералы т. II, вып. 3, 1967 г.), 2 — по В. Хайдингеру (1826 г.); 3 — Норвегия, по В. Брёггеру (1906 г.); 4, 5 — о-в Мадагаскар, по А. Лакруа (Lacroix, 1922); 6 — кристалл форманита, Сибирь, по В. А. Корнетовой (1964); 7 — кристалл итротанталита. Иттерби, по Дж. Дэна и др. (1951 г.)

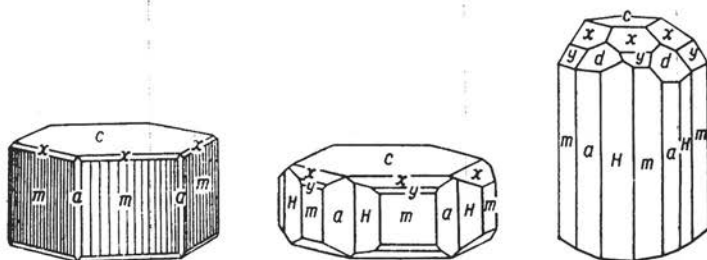


Рис. 5. Кристаллы симпсонита из Бразилии. По Ф. Пауфу (1945 г.)

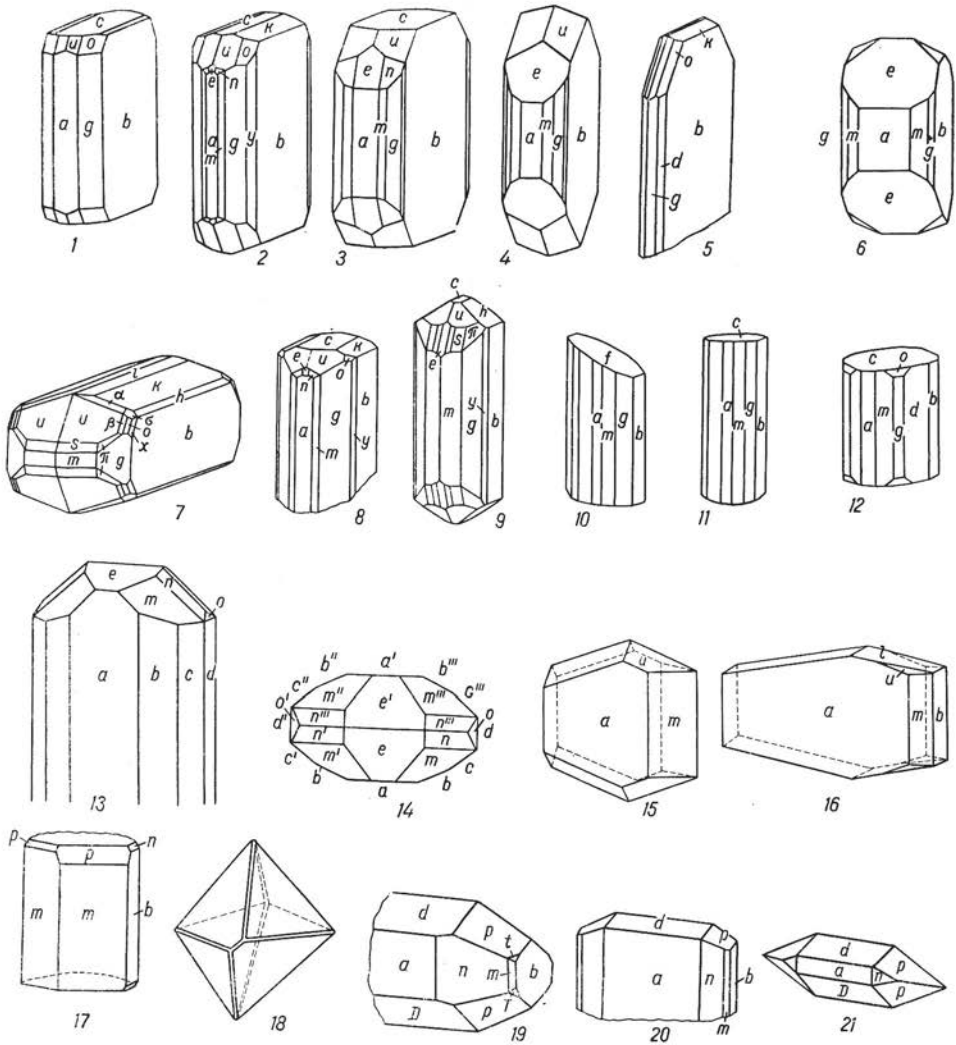


Рис. 6. Кристаллы ряда колумбит — танталит — воджинита.

Колумбиты-танталиты — 1—2 — США, по А. Шрауфу (1861 г.), 3—4 — Норвегия, по В. Брёггеру (1906 г.); 5, 8 — США по Дж. Дэна и др. (1951 г.); 6 — о-в Мадагаскар, по А. Лакруа (Lacroix, 1922); 7 — Гренландия, по А. Шрауфу (1861 г.); 9 — СССР, по А. М. Подольскому и др. (1965 г.); 10—11 — манганотанталит из Голконды, по В. Пекора (1960 г.); 12 — манганотанталит из США, по Дж. Дэна и др. (1951 г.); 13—14 — манганоколумбит из СССР, по В. В. Матясу и др. (1963); 15—16 — титансодержащий колумбит из СССР, по Е. Свешниковой (1965); 17 — иксиолит из Ильмен, по В. И. Вернадскому (В. И. Вернадский, А. Е. Ферсман, 1910 г.); 18 — воджинит (оловотанталит) из СССР, по В. В. Матясу (1961); 19—20—21 — моноклинный танталит (воджинит) из Руанды, по П. Бургиёну и Ж. Мелону (1965 г.).

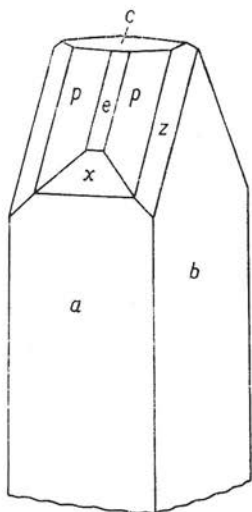


Рис. 7. Кристалл самарскита из Норвегии по В. Брёггеру (1906 г.)

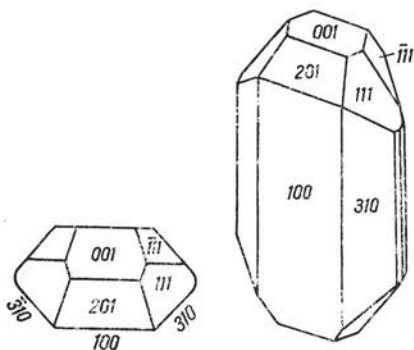


Рис. 8. Кристаллы торолита по Ж. Мелону и Ж. Тусену (1950 г.)

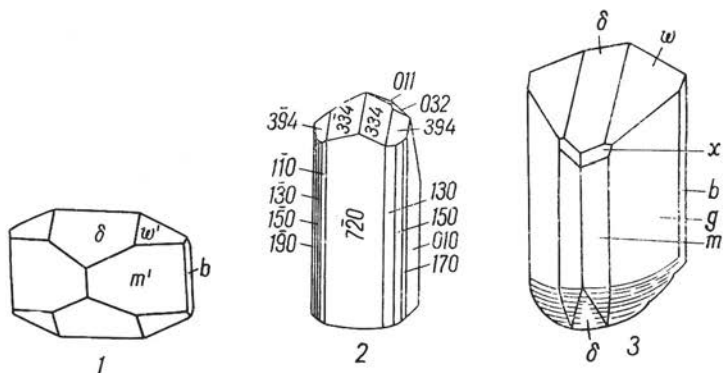


Рис. 9. Кристаллы стибитанталаита.

1 — из Калифорнии, по Дж. Дэна и др. (1951 г.); 2 — из СССР, по М. Б. Чистяковой и др. (1964 г.); 3 — кристалл бисмутотанталаита, из Уганды, по Е. Вейланду и Л. Спенсеру (1929 г.)

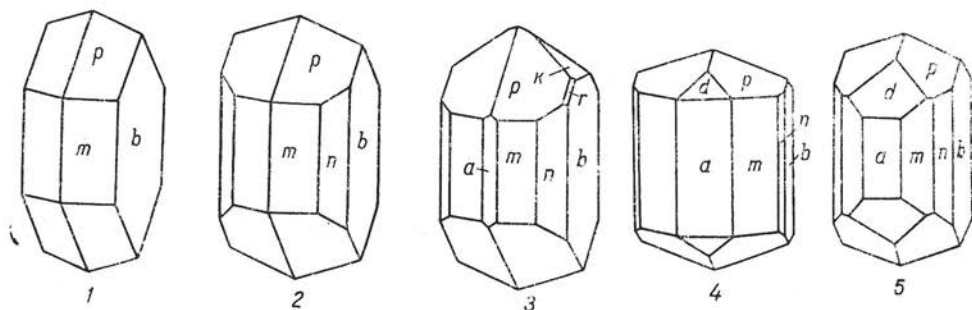


Рис. 10. Кристаллы ферсмита 1—2—3 — по Э. М. Бонштедт-Куплетской (1946 г.), и редкоземельного ферсмита 4—5 — по Б. А. Макарошкину и др. (1963). Вишневые горы

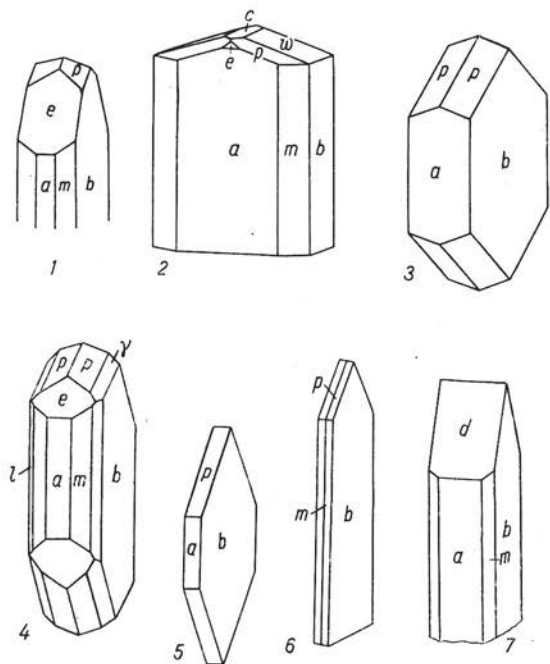


Рис. 11. Кристаллы эвксенита.  
 1 и 6 — СССР, по Е. П. Соколовой (1959 г.); 2 — СССР, по А. Н. Лабунцову (1939 г.); 3—4—5 — о-в Мадагаскар, по А. Лакруа (Lacroix, 1922); 7 — кристалл тантэвксенита из Пьемонта, по Дж. Дэна и др. (1951 г.)

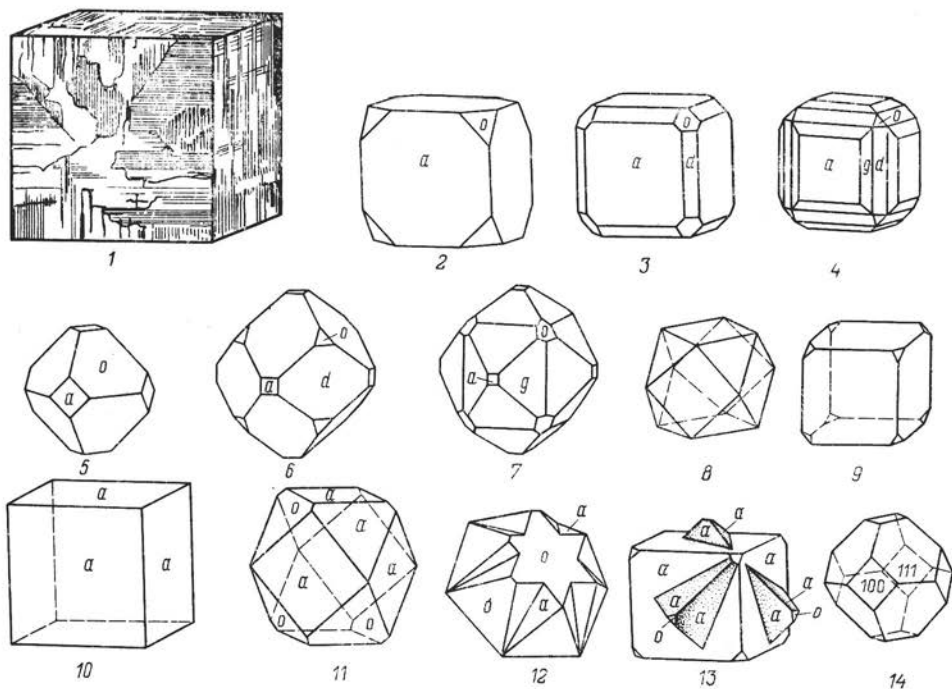


Рис. 12. Кристаллы перовскита.

1 — со штриховкой (Бонштедт-Куллетская, 1935); 2—3—4 — по Н. И. Кожшарову (1869 г.); 5—6—7 — Минералы, т. II, вып. 3, 1967; 8—9 — кристаллы дизаналита, по Ю. Л. Капустину (1964); 10—11 — кристаллы лопарита, по Е. Ф. Чирва (1937 г.); 12—13 — двойники лопарита, по Э. М. Бонштедт-Куллетской (1935 г.); 14 — ниоболопарит, по И. П. Тихоненкову (1957)

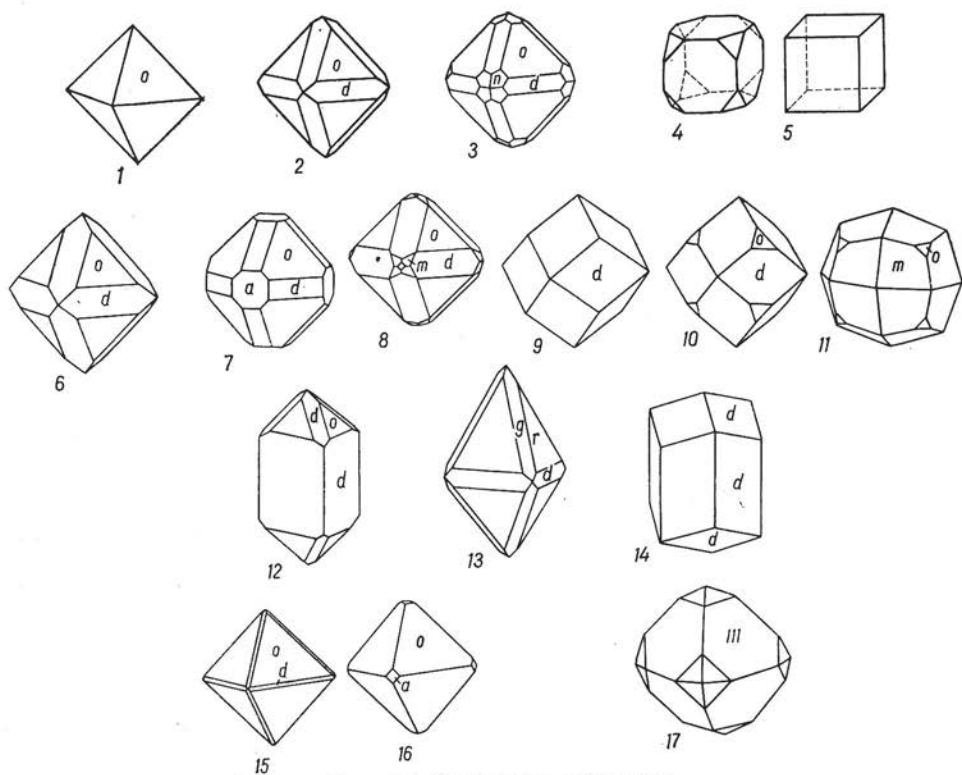


Рис. 13. Кристаллы пирохлора.

1—2 — Норвегия, по В. Миллеру и 3 — Ильменские горы, по Н. И. Кокшарову (Минералы, т. II, вып. 3, 1967); 4—5 — Вуориярви, по Ю. Л. Капустину (1964 г.); кристаллы бетафита: 6—10 — о-в Мадагаскар, по А. Лакруа (Lacroix, 1922); 11 — Вишневые горы, по В. В. Чеснокову (1964 г.); 12—13—14 — искаженные кристаллы бетафита — о-в Мадагаскар по А. Лакруа (Lacroix, 1922); микролиты: 15 — по К. Фронделю (1958 г.); 16 — по К. Шепарду (1870 г.); 17 — джалмаит, по К. Гйма-раусу (1939 г.)

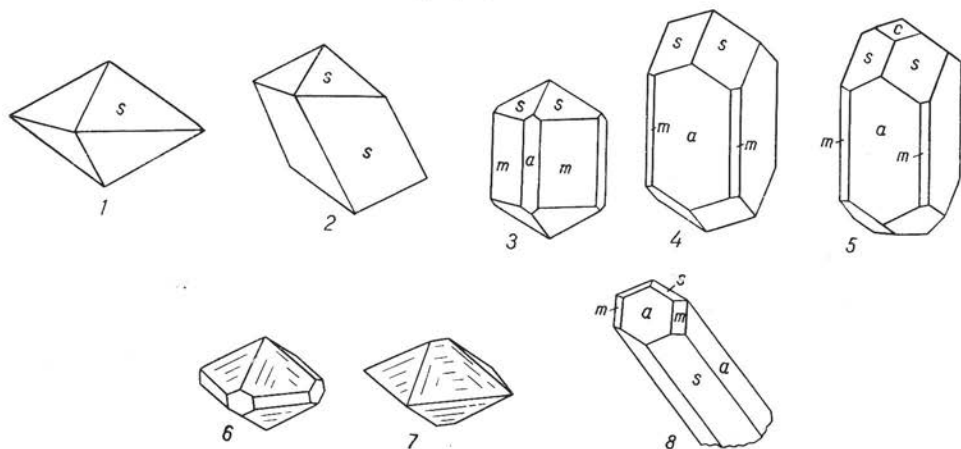


Рис. 14. Кристаллы ильменорутила.

1—2 — Ильменские горы, по Н. И. Кокшарову (1956 г.); 3—4—5 — о-в Мадагаскар, по А. Лакруа (Lacroix, 1922); кристаллы строверита: 6—7 — Забайкалье, по В. В. Дистлеру (1963 г.); 8 — о-в Мадагаскар, по А. Лакруа (Lacroix, 1922)

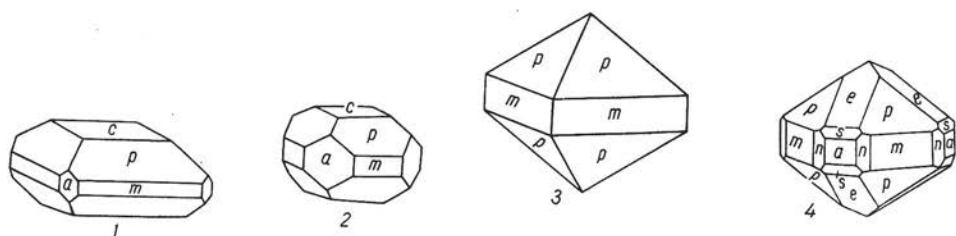


Рис. 15. Кристаллы тапиолита.

1—СССР, по Л. Н. Рудовской (1962 г.); 2—США, по Дж. Дэна и др. (1951 г.); 3—4—Марокко, по Ф. Перменжа (1955 г.)

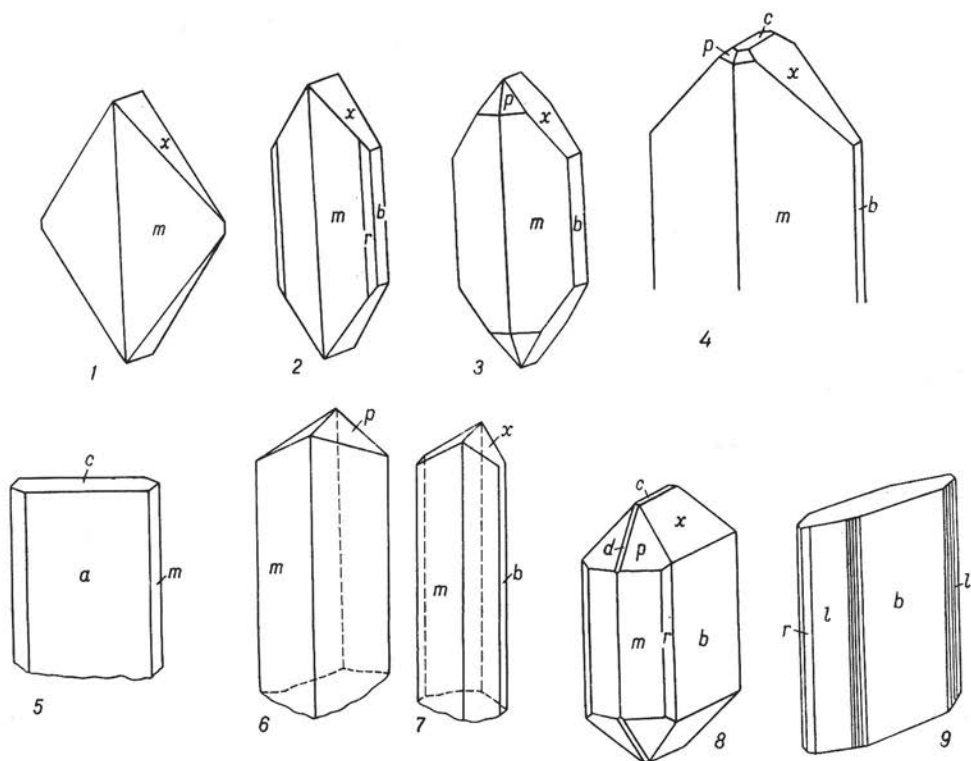


Рис. 16. Кристаллы эшинита, СССР

1—2—3—по Н. И. Кокшарову (1861 г.); 4—по Б. А. Макароичкину и др. (1959 г.); 5—6—7—по Еськовой и др. (1964); 8—линдокиты, по А. М. Подольскому (1965 г.); 9—танталлиндокит, по В. А. Корнетовой (1963)

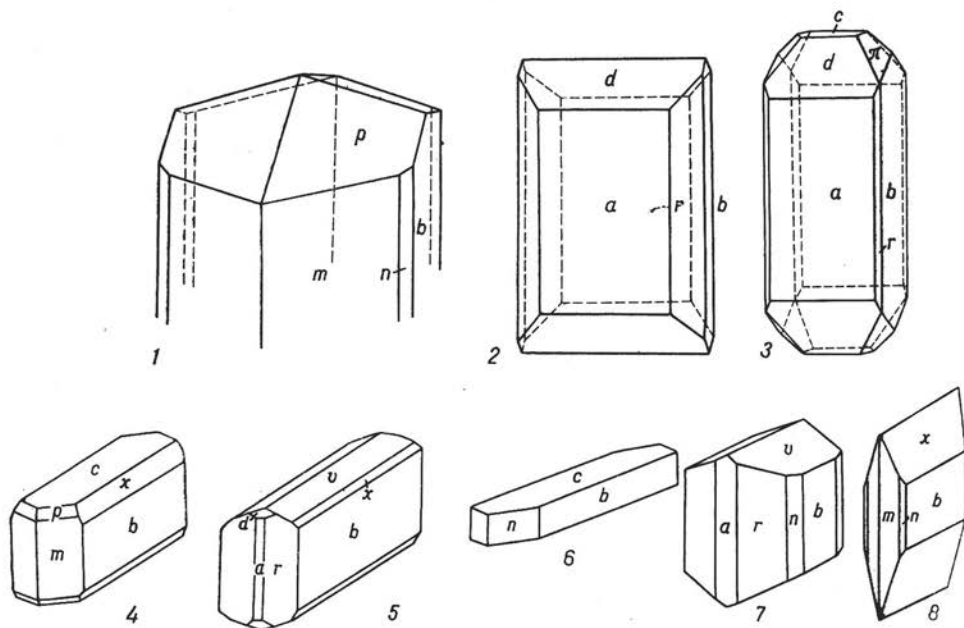


Рис. 17. Кристаллы приорит-бломстрандина.

1 — Сибирь, по В. Б. Александрову (1957 г.); 2—3 — Норвегия, по В. Брёггеру (1906 г.); 4 и 8 — о-в Мадагаскар, по А. Лакруа (Lacroix, 1922); 5 — Заир, по Л. Вамбеке (1957 г.); 6 — Ильменские горы, по О. Хаузеру и Х. Херцфельду (1910 г.); 7 — Норвегия, по В. Брёггеру (1906 г.)

Пределы колебаний основных компонентов

Минералы	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Фергусонит	32,8— 50,1	0,35— 6,5	Следы— 2,5	—	—	—	—	—	0,2— 2,0
Ризёрит	35,0— 41,0	До 4,0	6,0—8,0	—	—	—	—	—	2,0— 4,0
Иттротанталит	16,0— 30,0	17,5— 46,2	До 2,0	—	—	—	—	—	До 3,5
Форманит	2,0— 9,5	47,5— 55,5	До 2,5	—	—	—	—	—	1,0— 2,0
Симпсонит	0,3— 6,5	60,0— 73,5	До 0,8	18,6— 26,0	—	—	—	—	—
Самирезит	30,5— 46,1	0,6— 3,7	До 10,0	—	1,0— 4,5	—	—	—	До 3,85
Обручевит	27,5— 37,5	5,5— 12,5	2,5—5,5	—	3,0— 8,5	—	—	—	2,5— 7,5
Колумбит	40,5— 76,5	0,8— 41,5	—	—	—	—	—	—	—



В связи с этим на прилагаемых рисунках мы попытались показать разнообразие кристаллических форм, характерных для той или иной минеральной разновидности, считая что это может облегчить определение титано-тантало-ниобатов по их внешним данным. Несмотря на многообразие форм, морфологические особенности рассматриваемых минералов могут оказаться весьма полезными при их диагностике, особенно в сочетании с оптическими и другими физическими свойствами.

Порядок расположения минералов в табл. 12 и далее подчинен общему принципу классификации, принятой в настоящей работе.

### Химический состав

При изучении титано-тантало-ниобатов важное значение имеют данные о химическом составе минералов. Однако для целей диагностики не обязательно иметь результаты полного химического анализа; вполне достаточную информацию в этом случае можно получить по данным полуколичественного спектрального анализа, которые позволяют судить о соотношении основных и второстепенных элементов, входящих в тот или иной минерал. По совокупности главных элементов, зафиксированных спектральным анализом, можно установить какой минеральной разновидности соответствует изученный минерал. Необходимо ориентироваться лишь на те элементы, которые фиксируются анализом в значительных количествах, и не следует учитывать те химические элементы, которые присутствуют в резко подчиненных количествах.

Для практических целей нами составлена табл. 13, в которой показаны пределы колебаний основных химических элементов, входящих в состав рассматриваемых минералов. Указаны наиболее типичные со-

Таблица 13

в титано-тантало-ниобатах, %

Na <sub>2</sub> O	TR	UO <sub>2</sub> + +UO <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	PbO	MgO	MnO	FeO+ +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	BaO	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
—	35,0— 50,0	До 6,0	До 4,5	—	—	—	0,1— 1,5	—	—	—	—
—	30,0— 35,0	—	До 1,5	—	—	—	3,5— 4,0	—	—	—	—
—	17,0— 19,5	До 5,5	До 2,5	—	—	—	3,0— 7,5	—	—	—	—
—	32,0— 33,0	До 1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	До 3,65	—	—	—	—
—	6,0— 14,5	12,5— 21,0	—	4,0— 16,5	—	—	0,5— 5,5	—	—	—	—
—	11,0— 12,5	7,8— 10,5	—	—	—	—	3,5— 10,2	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,1— 16,25	1,5— 18,5	—	—	—	—

Минералы	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Магноколумбит	50,0— 70,5	10,5— 30,0	1,5—4,5	—	—	—	—	—	—
Титаноколумбит	27,5— 62,5	1,5— 30,0	10,5—13,0	—	—	—	—	—	—
Танталит	0,2— 36,9	38,5— 85,5	—	—	—	—	—	—	—
Иксиолит	6,0— 12,8	60,0— 72,0	—	—	—	5,5— 12,8	—	—	—
Вольфрамооксиолит	24,8	7,8	—	—	—	—	37,0	—	—
Скандиевый иксиолит	21,5— 25,8	37,0— 45,0	5,5—9,2	—	—	2,6— 6,3	—	5,0— 7,5	—
Воджинит	1,5— 16,0	53,5— 71,0	—	—	—	8,5— 13,2	—	—	—
Самарскит	26,0— 45,0	11,5— 28,0	1,2—5,5	—	—	—	—	—	—
Ишикаваит	21,5— 36,5	15,0— 22,0	0,2—2,75	—	—	—	—	—	—
Хлопинит	40,0	7,5	10,0	—	—	—	—	—	—
Торолит	66,0— 73,0	0—4,5	—	—	—	21,0— 25,0	—	—	—
Nb-торолит	27,5— 42,2	26,0— 40,0	—	—	—	24,0— 28,0	—	—	—
Стибиотанталит	1,5— 40,0	10,0— 57,5	—	—	—	—	—	—	—
Бисмутотанталит	1,0— 15,0	30,0— 51,0	—	—	—	—	—	—	—
Ферсмит	68,5— 74,5	—	2,0—6,0	—	—	—	—	—	12,0— 15,0
Редкоземельный ферсмит	55,0— 56,0	—	12,5—17,0	—	—	—	—	—	8,0— 8,5
Эвксенит	27,5— 39,0	До 3,0	17,0—25,0	—	—	—	—	—	—
Тантэвксенит	15,0— 26,5	10,0— 23,0	13,5—21,0	—	—	—	—	—	—
Поликраз	18,5— 27,5	До 5,5	25,0—38,0	—	—	—	—	—	—
Танталполикраз	4,5— 12,5	13,0— 21,5	16,0—25,0	—	—	—	—	—	—
Перовскит	До 1,5	—	48,5—61,5	—	—	—	—	—	30,0— 41,5
Кнопит	До 2,0	—	50,0—59,0	—	—	—	—	—	27,0— 37,5
Дизаналит	2,5— 9,5	—	41,5—53,0	—	—	—	—	—	24,5— 35,0
	16,0— 26,0	—	38,0—48,0	—	—	—	—	—	19,5— 23,5

Na <sub>2</sub> O	TR	UO <sub>2</sub> + +UO <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	PbO	MgO	MnO	FeO+ +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	BaO	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
—	—	—	—	—	6,5— 9,5	0,2— 2,5	2,6— 7,0	—	—	—	—
—	≈2,0	—	—	—	—	2,0— 10,5	9,0— 17,5	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,8— 14,9	0,01— 14,0	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	4,3— 10,0	3,0— 9,8	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	7,5	10,0	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,5— 1,8	11,7— 17,1	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	6,0— 13,0	1,5— 8,0	—	—	—	—
—	13,5— 19,5	10,0— 17,0	—	—	—	—	8,5— 14,8	—	—	—	—
—	8,5— 13,5	17,0— 24,5	—	—	—	—	9,5— 12,0	—	—	—	—
—	17,6	8,0	—	—	—	—	10,0	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	38,0— 49,0	До 1,0
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	До 8,5	44,0— 53,5
—	4,0— 7,0	—	—	—	—	—	0,5— 2,5	—	—	—	—
—	13,5— 16,0	—	—	—	—	—	1,5	—	—	—	—
—	20,0— 30,0	8,0— 14,5	До 3,5	—	—	—	До 4,0	—	—	—	—
—	23,0— 25,0	3,5— 8,5	До 3,0	—	—	—	До 4,0	—	—	—	—
—	19,0— 35,0	5,0— 12,0	До 3,5	—	—	—	До 5,0	—	—	—	—
—	24,5— 28,5	6,5— 10,0	До 2,0	—	—	—	—	—	—	—	—
До 1,5	1,3—4,0	—	—	—	—	—	0,5— 3,0	—	—	—	—
0,5— 2,5	4,0—8,0	—	—	—	—	—	0,5— 5,0	—	—	—	—
До 4,5	3,0— 14,0	—	—	—	—	—	1,0— 9,0	—	—	—	—
—	3,0— 8,5	—	—	—	—	—	5,5— 6,5	—	—	—	—

Минералы	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Латранит	44,0— 50,5	—	10,0—15,5	—	—	—	—	—	12,5— 25,5
Лопарит	5,5— 12,8	—	35,5—43,5	—	—	—	—	—	До 7,5
Иринит	6,5	—	46,5	—	—	—	—	—	1,5
Ниоболопарит	26,0	—	28,0—32,0	—	—	—	—	—	1,5
Луешит	66,0— 79,0	До 1,0	2,5—7,5	—	—	—	—	—	0,75— 4,5
Титановый луешит	42,0— 50,0	2,5— 4,5	17,5—22,0	—	—	—	—	—	6,0— 7,5
Пирохлор	50,0— 71,5	До 4,0	До 6,0—8,0	—	—	—	—	—	10,0— 18,5
Пандаит	67,0	—	4,0	—	1,0	—	—	—	1,5
Плюмбопирохлор	35,0— 50,5	1,3— 3,5	7,0—7,5	—	2,0— 3,0	—	—	—	1,0— 4,5
Плюмбомикролит	11,0— 12,0	50,5— 54,0	—	—	—	—	—	—	До 1,0
Стронциевый пирохлор	64,0— 68,0	До 1,5	4,0—6,5	—	—	—	—	—	1,0— 4,0
Гатчеттолит	24,5— 43,5	10,0— 28,0	7,0—12,5	—	—	—	—	—	6,5— 13,0
Эльсвортит	23,5— 53,0	3,5— 10,0	4,5—15,0	—	—	—	—	—	8,0— 16,0
Бетафит	32,0— 46,0	До 4,0	9,5—17,5	—	—	—	—	—	4,5— 10,5
Титанбетафит	8,5— 12,0	7,5— 12,5	32,0—35,0	—	—	—	—	—	6,5— 9,0
Менделеевит	31,5— 39,5	2,0— 4,0	13,5—17,0	—	—	—	—	—	9,5— 14,5
Микролит	0,5— 5,5	68,0— 80,0	—	—	—	—	—	—	9,0— 15,5
Рейкебурит	5,8— 7,8	71,5— 72,0	1,0—1,5	—	1,0— 2,5	—	—	—	0,5— 7,5
Вестгрениг	5,5	45,5	—	—	—	—	—	—	1,5
Неотанталит	10,0— 34,0	33,0— 63,0	—	—	—	—	—	—	3,0— 10,0
Джалмаит	0,5— 8,0	60,0— 80,0	—	—	—	—	—	—	4,5— 7,5

Na <sub>2</sub> O	TR	UO <sub>3</sub> + +UO <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	PbO	MgO	MnO	FeO+ +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	BaO	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
До 6,5	0,5—3,5	—	—	—	—	—	5,5— 8,5	—	—	—	—
6,5— 9,5	27,5— 45,5	—	—	—	—	—	До 3,0	—	—	—	—
6,5	24,0	—	13,0	—	—	—	1,0	—	—	—	—
4,5— 11,0	14,0— 25,5	—	—	—	—	—	1,0— 6,0	—	—	—	—
12,0— 17,0	До 4,8	—	—	—	—	—	0,5— 2,5	—	—	—	—
12,0— 12,5	3,5— 10,0	—	—	—	—	—	0,5— 1,0	—	—	—	—
3,0— 7,5	0,5— 4,0 (10,0— 12,0)	До 3,5 (10,0— 13,0)	До 2,0—3,0 (6,0— 9,0)	—	—	—	До 2,0— 3,0	—	—	—	—
—	2,0	—	—	—	—	—	—	6,5	12,5— 14,0	—	—
1,5	5,0— 12,5	1,5—2,5	—	8,0— 38,5	—	—	1,5— 3,0	—	—	—	—
—	—	—	—	26,0— 27,8	—	—	—	—	—	—	—
—	0,5—2,0	—	—	—	—	—	0,5— 1,5	3,0— 5,5	0,5— 1,0	—	—
До 3,0— 4,0	До 2,0	12,0— 23,0	—	—	—	—	1,5— 3,5	—	—	—	—
До 3,0— 4,0	До 1,5	10,0— 17,0	—	—	—	—	2,0— 4,0	—	—	—	—
—	До 6,0	17,0— 28,5	—	—	—	—	До 4,0	—	—	—	—
—	3,0— 6,0	10,0— 20,0	—	—	—	—	5,5— 7,0	—	—	—	—
—	—	20,0— 25,0	—	—	—	—	1,0— 2,5	—	—	—	—
1,0— 4,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	До 2,0	—	—	—	—	—	До 1,0	—	4,8— 5,2	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	—	—	40,5
1,0— 4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	6,0— 15,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—

держания элементов, характеризующие данный минеральный вид или разновидность. Если исследователю нужны более детальные сведения по химическому составу какого-либо интересующего его минерала, следует обратиться к таблицам химических анализов соответствующих минералов, которые помещены в настоящей работе в разделе, посвященном описанию структурных типов титано-тантало-ниобатов.

Из приведенной таблицы следует, что целый ряд разновидностей простого состава, содержащих такие специфические элементы, как олово, вольфрам, магний, висмут, сурьму, свинец, барий, стронций, алюминий, скандий, могут быть почти однозначно определены по данным спектрального анализа. А если эти сведения дополнить визуальными исследованиями, то диагностика их будет вполне надежной.

### Рентгенометрические исследования

Рентгеноструктурный анализ следует признать ведущим методом в диагностике рассматриваемых минералов. Тантало-ниобаты встречаются как в кристаллическом, так и в метамиктном состоянии.

**Кристаллическими** является большая часть минералов группы пироклора, перовскита, колумбит-танталита (иксиолиты и воджиниты), бисмито- и стибитотанталиты (колумбиты), торолит, симпсонит, минералы группы рутила (ильменорутил-стриюверит). Диагностика минеральной группы при рентгенометрических исследованиях в этом случае не представляет трудностей и может дополняться выделением разновидности: пироклор, микролит, Pb-пироклор, Sr-пироклор и пр., в группе колумбит-танталита, помимо выделения Fe- и Mn-разновидностей, могут диагностироваться разупорядоченные (типа иксиолита, но без олова) и моноклинные (типа воджинита, но без олова) разновидности: в группе перовскита — ниобиевые разновидности, луешит и др. с различным содержанием титана, как и в группе рутила.

**Метамиктное** состояние, обычное для большой группы тантало-ниобатов, вынуждает проводить их рентгенографическое изучение после прокаливания проб. Как показали термические исследования, метамиктные титано-тантало-ниобаты характеризуются различной температурой рекристаллизации, поэтому нужно выбрать такую температуру прокалывания, при которой все эти минералы стали бы кристаллическими. В результате проведенных исследований установлено, что для этой цели целесообразно прокалывать минералы в течение 30 мин. при температуре 900° С. При этом следует иметь в виду, что определение некоторых разновидностей осложняется полиморфным превращением или новообразованиями. Однако несмотря на это надежность диагностики титано-тантало-ниобатов рентгеновским методом в настоящее время сомнений не вызывает.

В группе перовскита в метамиктном состоянии встречены лишь ниоболопарит и иринит. Прокалывание минералов этой группы не вызывает фазовых или полиморфных превращений, а их диагностика — трудностей.

В группе пироклора только пироклор восстанавливает после прокалывания упорядоченную кристаллическую структуру. Прочие метамиктные разновидности, богатые радиоактивными элементами и титаном, такие, как гатчетолит, эльсвортит, бетафит и др., при прокалывании

приобретают структуру неупорядоченную, что позволяет принять размер их элементарной ячейки в два раза меньшим в сравнении с «пироклоровым» ( $a \approx 5,2 \text{ \AA}$ ).

Диагностика минералов этой группы усложняется проявлением вторичных минералов, возникающих при прокаливании в процессе раскristаллизации аморфизованной части минерала, которая за счет выноса отдельных компонентов характеризуется нарушением исходной стехиометрии. Круг этих новообразований обусловлен элементами исходного состава и представлен рутилом, ферсмитом, перовскитом и пр. Дополнительные фазы выявляются как «неиндицирующиеся» в параметре пироклоровой структуры. Как для кристаллических разновидностей, для прокаленных метамиктных минералов группы пироклора наблюдается зависимость размера элементарной ячейки от состава: более богатые ураном и титаном разности имеют меньший параметр элементарной ячейки.

Некоторую трудность при диагностике титано-тантало-ниобатов вызывает появление при прокаливании фазы со структурой, производной по  $\text{CaF}_2\text{—CeO}_2$ , но, как правило, неупорядоченной; эту же структуру имеет целый ряд синтетических титано-ниобатов и титанатов редких земель, которые могут кристаллизоваться в процессе прокалывания рассматриваемых минералов.

Появление кубической фазы с  $a$  меньше 10,26 (5,13) является свидетельством «непироклорового» ее происхождения и позволяет оценить доминирующие в пробе элементы.

**Фергусониты**, за редким исключением, метамиктны; при прокаливании минералов этой разновидности никогда не наблюдалось образования «простых» окислов. Диагностика фергусонита усложняется лишь наличием у минерала двух полиморфных разновидностей: тетрагональной и моноклинной. У «нормального» по составу фергусонита после прокалывания при температуре 800—900°С восстанавливается тетрагональная структура; прокалывание при 950—1000°С обнаруживает моноклинную модификацию минерала. Несмотря на непрерывный характер полиморфного превращения, может наблюдаться смесь обеих модификаций.

Фергусониты, обогащенные, помимо иттрия, другими редкоземельными элементами, как правило, моноклинны, о чем свидетельствует находка природного неметамиктного  $\beta$ -фергусонита (Горжевская и др., 1961) и синтетического фергусонита (Комков, 1959<sub>1</sub>).

Среди ромбических титано-тантало-ниобатов практически всегда метамиктны эшинит, приорит-бломстрандин, эвксенит-поликраз, самарскит. Следует отметить особенности поведения метамиктных ромбических минералов при их прокаливании.

**Эшинит.** При прокаливании до 1100—1200°С выявляется специфическая дифракционная картина. Прокалывание до более высоких температур не проводилось. Однако в зависимости от степени метамиктности прокалывание вызывает либо непосредственно рекристаллизацию минерала, либо при рекристаллизации основная фаза сопровождается кубическими окислами, размеры элементарной ячейки которых находятся в пределах  $10,29 \pm 0,04 \text{ \AA}$ . Эти окислы формируются при температуре 600—700°С. Прокалывание при более высоких температурах вызывает рекристаллизацию самого эшинита, который или вытесняет кубическую фазу, или сосуществует с ней до температур 1000—1100°С, не-

сколько усложняя дифракционную картину минерала, но не затрудняя его диагностики.

**Приорит-бломстрандин** практически всегда метамиктен. Обычное прокаливание при  $900^{\circ}\text{C}$  приводит к кристаллизации фазы со структурой эвксенита, который можно рассматривать и как самостоятельный минеральный вид и как высокотемпературную модификацию приорит-бломстрандина. Близость состава названных минералов определяет их структурное родство. Однако кристаллические структуры эвксенита и приорит-бломстрандина различны, при этом структура последних двух неустойчива и уже при  $700^{\circ}\text{C}$  разрушается. Исключением является кристаллический приорит, который сохраняет свою структуру неизменной до  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Метамиктные приорит-бломстрандины выше температуры разрушения дают «простые» иттриевые окислы ( $a = 10,11—10,14 \text{ \AA}$ ), которые при  $900—1000^{\circ}\text{C}$  перекристаллизуются с образованием эвксенита. Последний, как правило, сопровождается кубической фазой с  $a = 10,19—10,21 \text{ \AA}$  (редкоземельные окислы). Содержание этой фазы непостоянно, что вызывает колебание относительных интенсивностей отражений «вторичного» эвксенита и окисла. Таким образом, для обнаружения в пробе приорит-бломстрандина температура прокаливания не должна превышать  $700^{\circ}\text{C}$ , так как структура, наблюдаемая после прокаливания при  $900^{\circ}\text{C}$ , не может быть однозначно отнесена на счет исходного минерала.

**Эвксениты** за исключением единичных случаев, метамиктны. Прокаливание восстанавливает структуру первичного минерала либо непосредственно, либо через посредство кубических окислов с размером элементарной ячейки, идентичным приорит-бломстрандиновому, порядка  $10,11—10,14 \text{ \AA}$ . При прокаливании до  $1000^{\circ}\text{C}$  восстанавливается структура минерала. Практически только в редких случаях продукт прокаливания бывает представлен одним эвксенитом. Как правило, в смеси с ним находится кубическая окисная фаза, у которой параметр  $a = 10,19—10,21 \text{ \AA}$  (см. приорит). При анализе метамиктных эвксенитов, восстановление которых происходило через образование кубической фазы, всегда остается сомнение, не был ли исходный минерал приорит-бломстрандином. В тех случаях, когда происходит непосредственное восстановление эвксенита, сомнений в правильности диагностики не возникает. Однако для выяснения хода восстановления кристалличности недостаточно одного высокотемпературного прокаливания, а необходимы два-три этапа прокаливания при  $600—800$  и при  $1000^{\circ}\text{C}$ .

**Самарскит-хлопиниты** всегда метамиктны. Однократного прокаливания при  $800^{\circ}\text{C}$  достаточно для восстановления низкотемпературной модификации; при  $900—1000^{\circ}\text{C}$  (для различных образцов эта температура несколько различна) формируется высокотемпературная модификация.

При  $1200^{\circ}\text{C}$  начинается разрушение минерала. Полиморфное превращение минерала происходит постепенно, поэтому после прокаливания можно наблюдать различные его стадии, что определенно затрудняет диагностику. Кроме того, часто наблюдается теснейшее срастание самарскита с колумбитом (оннеродит). Благодаря метамиктности самарскита даже небольшая (порядка  $1,5\%$ ) примесь к нему колумбита фиксируется на дебаеграммах непрокаленного или недостаточно прокаленного образца и маскирует начало кристаллизации низкотемператур-



ной модификации самарскита. Исходя из этого, диагностику метамиктных минералов группы самарскит-хлопинита целесообразно проводить после прокаливания при 900—950°С, когда хорошо раскристаллизовывается фаза со стабильной дифракционной картиной, а отражения от незначительной примеси колумбита уже практически не наблюдаются. В случае глубокозашедшего процесса метамиктизации, особенно у кальциосамарскитов, раскристаллизация начинается с окисной кубической фазы с  $a = 10,37\text{—}10,39$  Å, которая с повышением температуры исчезает, уступая место самарскиту, или сосуществует с ним до полного разрушения минерала при температурах выше 1200°С; А. И. Комков и Ж. Орсель отмечают образование при высокотемпературном прокаливании самарскитов фаз  $U(Nb, Ta)_2O_8$  и рутила.

Таким образом, рентгенографический анализ является надежным средством диагностики тантало-ниобатов даже при их метамиктном состоянии, а зависимость размеров элементарной ячейки многих из них от состава позволяет иметь полуколичественные или качественные суждения о последнем. Даже характер вторичных (побочных) фаз проливает свет на состав минерала и характер нарушений его стехиометрии.

### Термические исследования

Еще в 1910 г. Т. Либиш установил, что метамиктные минералы переходят в кристаллическое состояние, этот переход совершается у разных минералов при разных температурах и для каждого из них характерна различная степень теплоотдачи. Таким образом, при близких условиях опыта путем термического изучения титано-тантало-ниобатов можно выяснить следующие важные вопросы:

- 1) переход минералов из метамиктного состояния в кристаллическое и степень метамиктности;
- 2) температуру полиморфных превращений минералов;
- 3) процессы окисления, происходящие при нагревании минералов;
- 4) характер и температуру выделения воды.

Впервые этот метод в применении к титано-тантало-ниобатам был предложен Г. П. Барсановым, который использовал для этой цели пробу в 4 г. Однако в повседневных исследованиях это оказалось неприменимым. В ВИМСе Л. И. Рыбаковой была разработана методика получения дифференциальных кривых нагревания из проб порядка 50 мг при нагревании в течение 18 мин (в настоящее время дифференциальная кривая нагревания минералов получается из пробы 10—15 мг).

Проведенные исследования показали, что дифференциальные кривые нагревания титано-тантало-ниобатов являются достаточно характерными и могут служить одним из важнейших методов диагностики рассматриваемых минералов.

Установлено, что метамиктные минералы при нагревании принимают исходную структуру, сопровождаясь выделением тепла, вызванным кристаллизацией. Реакция эта необратима. Повторное нагревание рекристаллизационного вещества фиксируется кривой нагревания, подобной кристаллическим разновидностям титано-тантало-ниобатов, представляемой практически прямой линией. Замечено, что восстановление собственно кристаллической структуры минерала происходит тем быстрее, чем менее метамиктен образец.

Нагревание минералов, находящихся в метамиктном состоянии, сопровождается также изменением ряда физических свойств (увеличением плотности, показателей преломления и двупреломления, твердости).

Экзотермические реакции, связанные с переходом титано-тантало-ниобатов из метамиктного состояния в кристаллическое, наблюдаются в сравнительно узком температурном интервале (от 410° до 815° С), но несмотря на это минералы различных структурных типов характеризуются строго определенным положением экзотермического пика на дифференциальных кривых нагревания. Величина пика, связанная с количеством тепловой энергии, выделяющейся при этом процессе, колеблется в каждом минеральном виде в довольно широких пределах и, по-видимому, связана со степенью их метамиктности.

На основании полученных данных составлена таблица, где указаны главные термические эффекты, происходящие в титано-тантало-ниобатах при прокаливании (табл. 14). Анализ таблицы показывает, что среди титано-тантало-ниобатов по температуре рекристаллизации можно выделить три группы: I (410—470° С): лопарит, менделеевит, джалмаит; II (475—575° С): пирохлор, приорит; III (640—815° С): группы самарскита, бетафита, эшинита, эвксенита, фергусонита и синисит.

Температура максимума экзотермической реакции (за исключением фергусонита) обычно варьирует в небольших пределах (20—55° С).

Среди титано-тантало-ниобатов выделяются разности с пониженной температурой рекристаллизации (410—575° С), к числу которых относятся пирохлор, джалмаит, лопарит, менделеевит, приорит. С другой стороны многие минералы (эльсвортит, гатчеттолит, бетафит, титан-бетафит, эвксенит, эшинит, синисит, линдокит, самарскит, кальциосамарскит) отличаются повышенной температурой рекристаллизации, колеблющейся от 640 до 815° С. Среди последних также можно наметить последовательный ряд по возрастанию температуры рекристаллизации: I (665—730° С) — группа самарскита, (680—720° С) — группа бетафита; II (735—775° С) — группа эвксенита; III (760—815° С), группа эшинита.

На дифференциальных кривых нагревания рассматриваемых минералов фиксируются эндотермические эффекты, связанные с выделением воды, которые предшествуют процессу рекристаллизации вещества. Эти реакции проявляются в двух температурных интервалах: с максимумами при 150—220° С и 425—525° С. Первый эффект характерен для подавляющего числа титано-тантало-ниобатов и обусловлен потерей адсорбционной воды, а второй появляется лишь у глубокометамиктных минеральных видов (эвксенит и группа бетафита). Следует подчеркнуть, что в пределах температур второй эндотермической реакции обычно происходит окисление урана, за счет чего этот эффект нивелируется, поскольку реакции протекают с противоположным знаком.

В связи с этим дифференциальные кривые нагревания минералов с двумя эндотермическими и одним экзотермическим эффектом, как правило, характеризуются меньшей величиной экзотермического пика, что находится в противоречии с их глубокометамиктным состоянием. По-видимому, величина этого экзотермического пика в какой-то мере компенсируется предшествующей эндотермической реакцией, которая сопровождается значительным поглощением тепла.

Температурные интервалы, характеризующие максимумы термических эффектов в титано-тантало-ниобатах

Минералы	Эндотермические эффекты, °С					Экзотермические эффекты, °С			
	I	II	дополнительный I	II	„порожек“	главный	дополнительный		
							III	IV	
Фергусонит	150—200	—	—	—	—	640—720	820—910	1025—1175	
Самарскит	160—200	—	—	465—573	—	650—765	—	—	
	200	—	350—450	—	635—655	665—680	—	—	
Эвксенит	185—200	—	450—595	—	685—695	705—730	—	—	
Лопарит	175—200	465—525	565—600	—	—	735—775	—	—	
Пироклор	200	—	—	—	—	465	—	—	
Джалмаит	160—200	—	—	—	—	510—565	680—725	815	
Менделеевит	180	—	—	—	—	470	—	—	
Гагиттолит-бетафит	—	—	—	—	—	410—440	—	—	
Эльсворит	170—190	425—455	420	—	—	680—720	—	—	
Эшинит	175—185	—	520	—	—	655—690	—	—	
	175—220	—	—	—	—	760—795	—	—	
	200—220	—	—	—	745—785	785—815	—	—	
Синисит	—	500	—	—	—	725	—	—	
Приорит	200	—	—	—	—	475—530	—	—	
	200—220	—	470—490	—	—	555—575	750—780	900—920	
	Выделение воды	Окисление урана	Рекристаллизация	Фазовые преобразования					

Таким образом, температура рекристаллизации минерала и характер рисунка кривой нагревания позволяют довольно точно диагностировать титано-тантало-ниобаты. Несколько неопределенный характер имеют лишь кривые нагревания фергусонитов с широким интервалом температуры максимума рекристаллизации, которые в ряде случаев сходны с кривыми нагревания самарскитов второго типа (кальциэсамарскита).

Особенно отчетливо преимущества термического анализа проявляются при определении минералов структурного типа эвксенит-поликраз и приорит-бломстрандина, которые чрезвычайно близки по химическому составу. Эти минералы характеризуются резко различными типами дифференциальных кривых нагревания.

### Плотность

**Плотность** — являясь отражением состава и конституции минералов, находится в строгой математической зависимости от кристаллохимических факторов и определяется формулой:

$$\rho = p \frac{\Sigma A}{d^3}.$$

где  $p$  — коэффициент пропорциональности, учитывающий плотность упаковки атомов;  $\Sigma A$  — суммарная атомная масса;  $d$  — межатомные расстояния (А. С. Поваренных, 1966 г.).

Таким образом, повышенная плотность свойственна минералам, в состав которых входят катионы с высокими атомными массами. К их числу принадлежат и титано-тантало-ниобаты, содержащие в своем составе ниобий, тантал, сурьму, уран, висмут, свинец, редкие земли и др. По плотности можно различать танталовые и ниобиевые члены в пределах одного структурного типа (пирохлор — микролит, фергусонит — форманит и др.).

Из приведенной формулы также вытекает, что меньшую плотность должны иметь титано-тантало-ниобаты, обладающие каркасной структурой, поскольку с усложнением структуры увеличивается размер ионного радиуса катионов группы А.

Сказанное подтверждается фактическим материалом (рис. 18). Плотность<sup>1</sup> титано-тантало-ниобатов колеблется в очень широких пределах — от 3,5 до 8,85 г/см<sup>3</sup>. Величину плотности рассматриваемых минералов в сочетании с другими физическими свойствами (в том числе оптическими) можно использовать для диагностических целей. В связи с этим можно объединить титано-тантало-ниобаты в несколько групп, плотность которых колеблется в пределах: 3,5—4,5; 4,5—5,5; 5,5—6,5 и более 6,5 г/см<sup>3</sup>.

Минимальной плотностью (см. рис. 18) обладают минералы структурных типов перовскита и пирохлора, а наиболее высокие плотности имеют танталовые разновидности — такие, как симпсонит, стибио- и бисмутотанталит, торолит и др.

<sup>1</sup> Нами плотность определялась по методу Руденко-Василевского из проб порядка 10 мг с точностью до  $\pm 0,03$  г/см<sup>3</sup>.

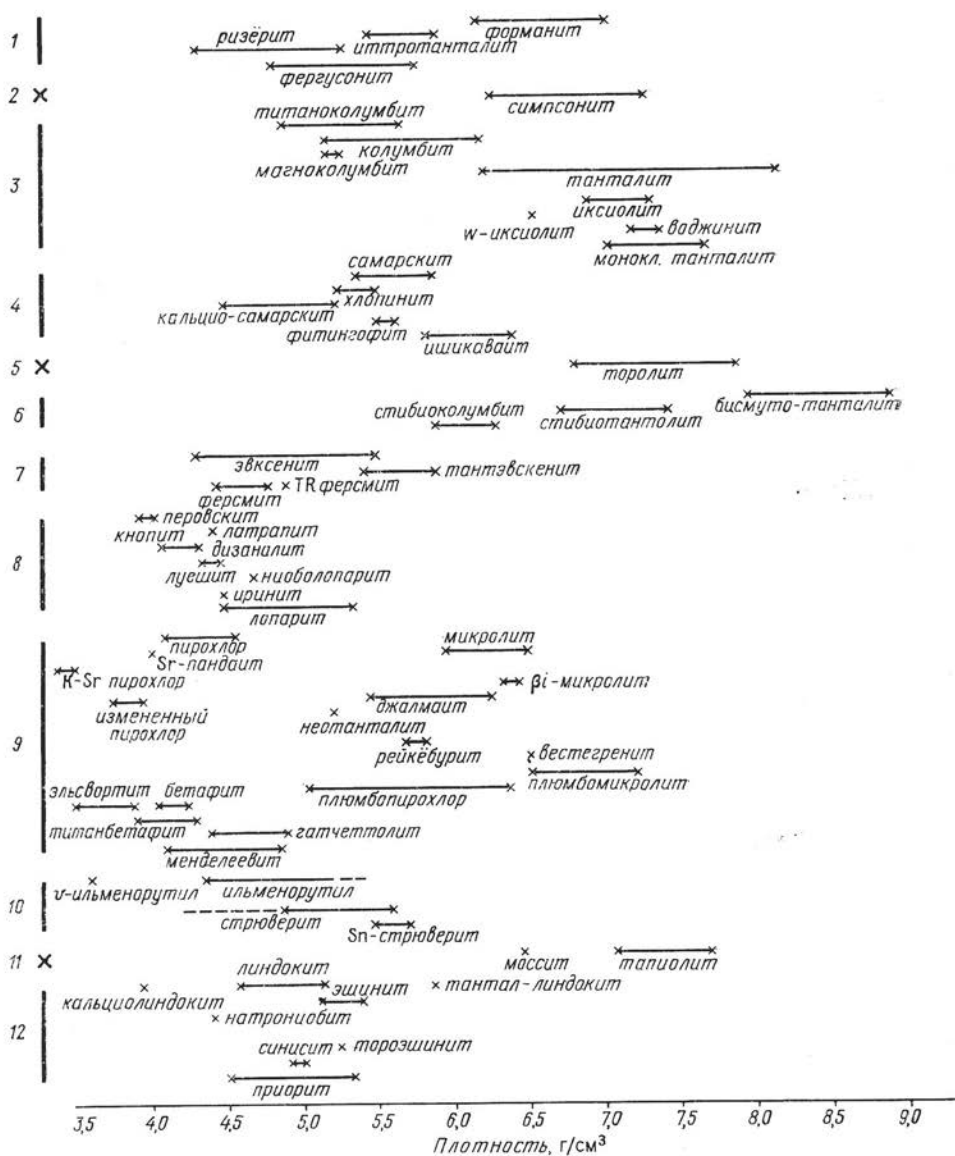


Рис. 18. Плотность титано-тантало-ниобатов.

1 — группа фергусонита; 2 — симпсонит, 3 — группа танталита, икснолита, ваджинита; 4 — группа самарскита; 5 — торолит; 6 — группа стибноколумбита; 7 — группа эвксенита; 8 — группа перовскита; 9 — группа пирохлора; 10 — группа ильменорутила; 11 — тапиолит-моссит; 12 — группа эшунит-приорита

В процессе прокаливания титано-тантало-ниобатов отмечается изменение их плотности. В общем случае, чем более значительно гидратирован минерал, тем больше изменяется его плотность при прокаливании: у самарскитов, эвксенитов и метамиктных пироксенов плотность изменяется на 0,27—0,46 г/см<sup>3</sup>, что составляет 6—11%, в то время как у обручевита, эльсвортита и др., изменения плотности более значительны 16—27% (0,70—1,0 г/см<sup>3</sup>).

У кристаллических разновидностей (пироксены, линдокит, группа перовскита) изменения плотности невелики и составляют 0,06—0,24 г/см<sup>3</sup>, или 2—5%.

Установлено, что иногда при температуре порядка 1000—1200°С отмечается снижение плотности минерала, это связано с плавлением, т. е. практически с разрушением минералов.

### Твердость

Твердость, как свойство кристаллического вещества, является проявлением прочности химической связи между составляющими его атомами. Прочность связи любой атомной координации вычисляются по формуле (А. С. Поваренных, 1966 г.):

$$\sigma = K \frac{W_k W_a}{CN \cdot d^2} \beta,$$

где  $K$  — коэффициент прочности связи, зависящий от степени ковалентности,  $W_k$  и  $W_a$  — валентности электроположительных и электроотрицательных атомов,  $d$  — межатомные расстояния,  $CN$  — координационные числа,  $\beta$  — коэффициент ослабления связи, зависящий от числа и состояния несвязанных валентных электронов (0,7—1,0).

Таким образом, твердость минералов является сложной функцией ряда кристаллохимических факторов, которые следует учитывать в совокупности.

В минералах обычно доминирует ионно-ковалентная связь, степень ковалентности (или ионности) которой можно определить по разности электроотрицательностей составляющих элементов. При этом чем больше разность электроотрицательностей, тем более ионной и менее прочной будет в нем химическая связь. В соответствии с этим у титано-тантало-ниобатов в пределах структурного типа отмечается повышенная твердость у танталовых разновидностей относительно ниобиевых.

Исходя из формулы, химическая связь тем прочнее, чем меньше величина координационного числа.

Данные о твердости минералов позволяют получить важные сведения для их диагностики. Микротвердость титано-тантало-ниобатов колеблется в очень широком интервале от 315 до 1690 кг/мм<sup>2</sup>, что по шкале Мооса соответствует 4,5—8,5. Наибольшее число минеральных видов обладает твердостью более 650 кг/мм<sup>2</sup> (рис. 19). Пониженной твердостью обычно характеризуются измененные и гидратированные, а также метамиктные разновидности. Особое значение величина твердости минералов приобрела в последнее время, когда эта константа минералов стала из-

меряться количественно в кг/мм<sup>2</sup> (микротвердость) <sup>1</sup>. Для практических целей титано-тантало-ниобаты следует объединить по величине микротвердости в четыре группы: 350—500; 500—650; 650—850 и более 850 кг/мм<sup>2</sup>.

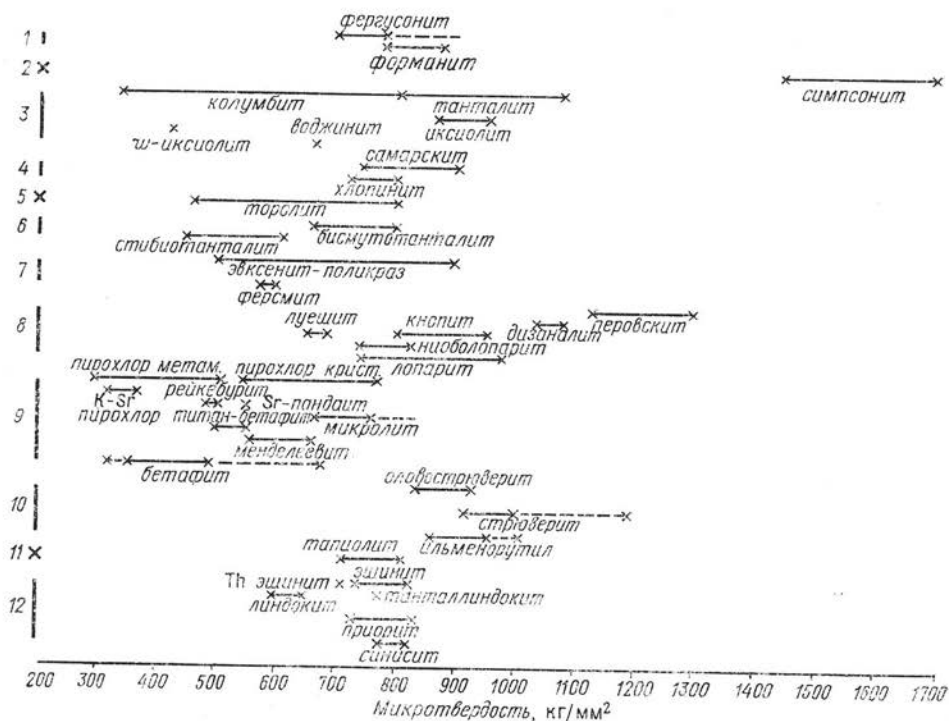


Рис. 19. Микротвердость титано-тантало-ниобатов

1 — группа фергусонита; 2 — симпсонит; 3 — группа танталита, икснолита, ваджинита; 4 — группа самарскита; 5 — торолит; 6 — группа стивитанталита; 7 — группа эвксенита; 8 — группа перовскита; 9 — группа пирохлора; 10 — группа ильменорутила; 11 — тапиолит-моссит; 12 — группа эцинит-приорита

Среди титано-тантало-ниобатов устанавливается значительное количество минералов как с пониженной, так и с высокой твердостью (см. рис. 19). Сопоставление рис. 18 и 19 показывает, что сочетание измерений плотности и микротвердости минералов с учетом микроскопических данных позволяет иногда определить эти минералы. В качестве примера можно взять сходные по облику минералы.

1. Ильменорутил-струверит и колумбит-танталит. Плотность первых не выходит за пределы максимальных значений плотности колумбита, а твердость их близка к танталиту.

2. Тапиолит и колумбит-танталит. Тапиолит близок по плотности к танталиту, а по твердости к колумбиту.

<sup>1</sup> Методика определения микротвердости минералов освещена С. И. Лебедевой (1963 г.) в книге «Определение микротвердости минералов».

3. Ильменорутил-стриверит и тапиолит. Первые имеют резко пониженную плотность относительно тапиолита, но несколько повышенную твердость. Такие минералы, как стибиотанталит и бисмутотанталит, которые весьма резко отличаются по плотности, также четко между собой различаются и по твердости (441—607 кг/мм<sup>2</sup> у стибиотанталита и 658—794 кг/мм<sup>2</sup> у бисмутотанталита). Хорошо различаются по твердости и минералы группы перовскита — кнопит (794—953 кг/мм<sup>2</sup>), дизаналит (1033—1076 кг/мм<sup>2</sup>), перовскит (1120—1290 кг/мм<sup>2</sup>).

### Оптические свойства

Показатель преломления является весьма важной константой, которая зависит от состояния химической связи и химической природы атомов, слагающих данное соединение. Оптические свойства анизотропных минералов определяются их структурным типом. Титано-тантало-ниобаты кристаллизуются в различных структурных типах, и состав их широко варьирует в результате явлений изоморфизма как изовалентного, так и гетеровалентного типа, поэтому оптические свойства минералов этой группы крайне непостоянны. Значительное влияние на их оптические свойства также оказывают характер агрегатного состояния (метамиктность) и явления полиморфизма.

Изучение оптических свойств титано-тантало-ниобатов сопряжено с определенными трудностями. В первую очередь это относится к тем разновидностям, которые имеют очень плотную окраску. При этом собственная окраска минерала обычно маскирует его интерференционные цвета и мешает определению осности и знака. В этом случае целесообразно изготовлять более тонкие шлифы, которые позволяют изучать даже «совсем непрозрачные» колумбиты. Если же определения проводятся на единичных зернах в иммерсионных жидкостях, то препарат следует измельчать до такой степени, чтобы зерна изучаемого минерала были достаточно просвечиваемыми.

С другой стороны диагностика этих минералов осложняется тем, что они имеют очень высокий показатель преломления, определить который порой не представляется возможным из-за отсутствия соответствующих твердых сплавов.

Несмотря на это оптические свойства титано-тантало-ниобатов оказывают значительную помощь в диагностике этой весьма сложной группы минералов, так как они, по существу, доступны каждому исследователю. В ряде случаев по оптическим свойствам удается определить минерал без применения других методов (перовскит, ферсмит и др.).

Показатели преломления титано-тантало-ниобатов колеблются в весьма широких пределах от 1,78 до 2,66 (рис. 20). При этом значительная часть рассматриваемых минералов имеет показатель преломления в пределах 2,05—2,40. Низкие показатели преломления (менее 2,05) типичны для симпсонита и для метамиктных разностей структурного типа пирохлора. Как правило, кристаллические разновидности титано-тантало-ниобатов обладают более высокими показателями преломления, чем их метамиктные представители.

Нами получены интересные данные. Установлено, что при прокаливании у титано-тантало-ниобатов наблюдается повышение показателя преломления (табл. 15). При этом изменение показателей преломления



наблюдается не только у метамиктных, но и у кристаллических разновидностей. Показатели преломления большинства разновидностей испытывают резкие изменения, лишь у эльсвортита изменения незначительны.

Интересно, что метамиктные и кристаллические пирокслоры, которые весьма резко различаются по показателю преломления в естествен-

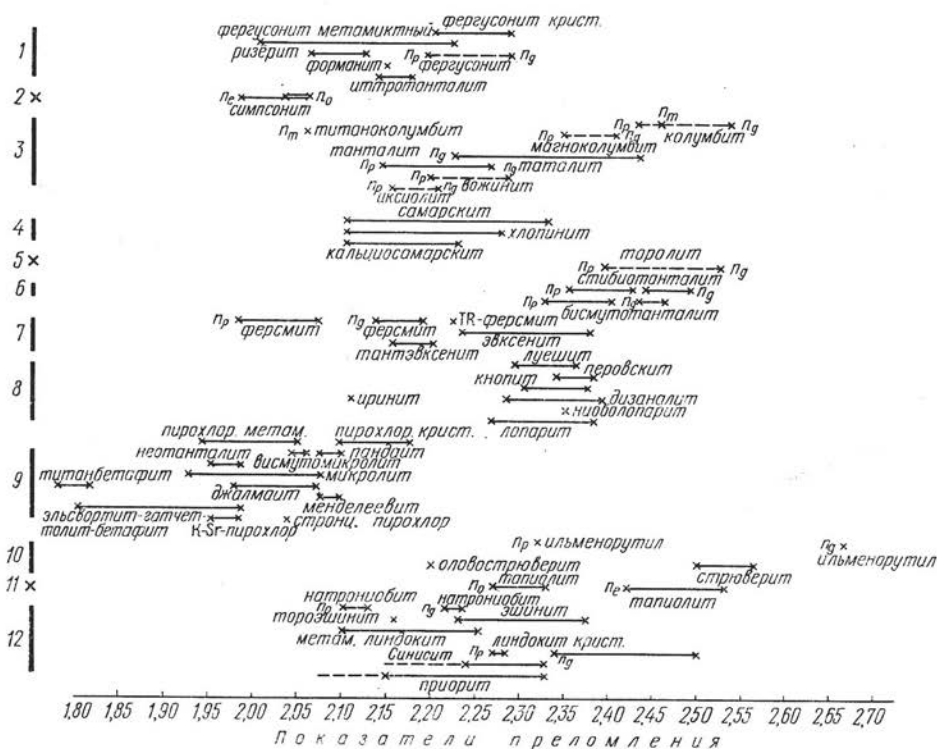


Рис. 20. Показатели преломления титано-тантало-ниобатов

1 — группа фергусонита; 2 — симпсонит; 3 — группа танталита, аксиолита, воджинита; 4 — группа самарскита; 5 — торолит; 6 — группа стибноколумбита; 7 — группа эвксенита; 8 — группа перовскита; 9 — группа пирокслора; 10 — группа ильменорутила; 11 — тапиолит-мооссит; 12 — группа эшнит-приорита

ном состоянии, после прокаливания становятся близкими друг другу. Такое же явление отчетливо фиксируется у эвксенита; две разновидности метамиктного эвксенита с резко различными показателями преломления 2,095 и 2,175 после прокаливания при температуре 1200°С имеют близкие показатели 2,30—2,33.

У метамиктных и кристаллических пирокслоров весьма резкое возрастание показателей преломления отмечается выше 400°С и затем вторично после 600—800°С. При температуре 900—1000°С показатель преломления минералов стабилизируется (табл. 16). Природа этих преобразований пока неясна.

Продукты прокаливания рассматриваемых минералов обладают различной степенью раскристаллизации. Чаще всего кристаллическим

## Изменение показателей преломления при прокаливании

Минералы	До прокаливания	$t=1200^{\circ}\text{C}$	Минералы	$t=1200^{\circ}\text{C}$	
				До прокаливания	
Хлопинит	2,27	2,33	Пирохлор метамиктный	1,94	2,33
				1,965—1,99	2,19
Самарскит	2,18 2,25	2,28 2,33	Пирохлор кристаллический	2,09	2,33
				2,11	2,33
Эвксенит	2,095 2,175	2,33 2,30*	Обручевит	1,875	2,045*
Кальциосамарскит	2,23	2,33	Эльсвортит	1,81	1,88*
				1,855	1,907
Приорит	2,21	2,31*	Менделеевит	2,085	2,20

\*  $t=900^{\circ}\text{C}$ 

## Изменение показателей преломления при прокаливании пирохлоров

Пирохлоры	Температура прокаливания, $^{\circ}\text{C}$										
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Метамиктный	1,94	1,92	1,96	1,97	1,97	2,125	2,19	2,30	2,30	2,33	—
	2,01	2,01	2,035	2,035	2,035	2,23	2,23	2,33	2,33	2,33	2,33
Кристаллический	2,09	2,09	—	2,09	2,09	2,175	2,175	2,33	2,33	—	—
	—	2,11	2,11	2,11	2,135	2,175	2,175	2,175	2,33	2,285	2,33

строением обладает внешняя кайма зерен и в редких случаях анизотропны целиком все зерна. Продукты прокаливания самарскитов и хлопинита, как и сами минералы в естественном состоянии, мало прозрачны. Двупреломление их низкое и обычно маскируется собственным цветом минерала. Низкие цвета интерференции характерны также для фергусонитов, приорита. Повышенным двупреломлением обычно обладают эшиниты.

Определять оптические константы в продуктах прокаливания титано-тантало-ниобатов весьма затруднительно из-за того, что они обычно обладают агрегационной поляризацией и, как правило, имеют микрoзернистую или микросферолитовую структуру. Диагностика кристалли-

ческих разновидностей титано-тантало-ниобатов также затруднительна. Это обусловлено рядом причин.

В связи с явлениями полиморфизма в природе существуют одноосные и двуосновые фергусониты. Кроме того, в настоящее время установлены фергусониты, тапиолиты и танталиты как с положительным, так и с отрицательным оптическим знаком. При этом в танталитах изменяется и величина угла оптических осей. Однако выявить взаимозависимость оптических свойств от состава и структурных особенностей этих минералов не представилось возможным.

Таким образом, в ряде случаев оптические свойства варьируют в очень широких пределах даже для одного минерального вида.

Среди кристаллических разновидностей титано-тантало-ниобатов преимущественно развиты двуосные минералы. К одноосным относятся фергусонит-форманит, симпсонит, стрюверит-ильменорутил и тапиолит. Как отмечалось, минералы имеют непостоянный оптический знак. Среди двуосных титано-тантало-ниобатов преобладают разности с положительным оптическим знаком,  $2V$  которых варьирует в широких пределах. При этом часть из них имеет малый угол оптических осей (менее  $45^\circ$ ) — фергусонит, воджинит, моноклинный танталит, ферсмит и торолит; остальные характеризуются большим углом оптических осей. Все разности с отрицательным оптическим знаком за исключением натрониобита имеют большой  $2V$ .

Нами составлена сводная таблица главнейших физических свойств титано-тантало-ниобатов (табл. 17), которая дает возможность сопоставлять эти свойства, помогая быстро ориентироваться при диагностике минералов.

Необходимо подчеркнуть, что при определении титано-тантало-ниобатов следует учитывать совокупность всех свойств, особенно целесообразно учитывать оптические свойства при изучении кристаллических тантало-ниобатов, которые в некоторых случаях достаточны для их определения.

Оптическими методами в проходящем свете уверенно диагностируются все минералы структурного типа перовскита. Для них характерно чрезвычайно высокое светопреломление, сложное двойникование, светло-бурая или темно-бурая окраска, низкие цвета интерференции. По углу оптических осей перовскит, кюпит, дизаналит ( $80-90^\circ$ ) отличаются от луешита ( $45-70^\circ$ ). Диагностический признак луешита — фиолетово-серая окраска в проходящем свете.

Лопарит отличается от всех титано-тантало-ниобатов характерным двойникованием по флюоритовому закону в виде звездочек. В проходящем свете он обычно темно-красно-красный, иногда с буроватым оттенком.

Из табл. 17 следует, что титано-тантало-ниобаты в подавляющем большинстве являются двуосными, оптически положительными и характеризуются обычно большим и средними углами оптических осей. Лишь тапиолит, симпсонит и стрюверит представляют известное исключение и являются одноосными. Фергусонит бывает как одноосным, так и двуосным. Таким образом, в том случае когда тапиолит в проходящем свете достаточно просвечивает, его легко можно отличить оптическими методами от танталит-колумбита, поскольку последние являются двуосными. От сходных ильменорутил-стрюверита он отличается по плотности.

## Основные физические свойства титано-тантало-ниобатов

Минералы	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	Цвет (макроскопически)	Цвет в прозрачном шлифе	Показатели преломления			Опти- ческий знак	2U
					изотропные	анизотропные			
						одноосные	двуосные		
Фергусонит	4,30—6,03	689—870	Черный, бурый различных оттен- ков, оранжевый, кремово-желтый	Светло и буро- вато-желтый, золотисто- и серо-бурый, красно-бурый, буровато- бутылочно- зеленый	2,06—2,30	$n_e=2,18$ $n_o=2,28$	$n_p=2,18$ $n_g=2,28$	(+) (-)	30—35°
Ризэрит	4,18—5,30	—	Зеленовато-жел- тый, коричневато- бутылочно-зеленый	Золотисто-бу- рый, бурый с зеленовато- серым оттенком	2,06—2,10				
Форманит	6,17—7,03	772—897	Черный с корич- невым оттенком	Светло-корич- невый с крас- ным оттенком, оливково-зеле- ный, желтый	2,14				
Иттро- танталит	5,42—5,92	—	Черный, бурый	Красно-бурый, желтый	2,13—2,17				
Симпсонит	6,27—7,30	1434—1690	Кремовый, бледно- желтый, бесцвет- ный, светло- коричневый	Бесцветный		$n_e=1,976—2,03$ $n_o=2,035—2,06$		(-)	
Колумбит	5,15—6,26	240—800	Черный, буровато- черный, красно- вато-бурый	Черный, красно-бурый, бурый			$n_p=2,40$ $n_g=2,53$	(-)	54—86°

Магно-колумбит	5,17—5,27	—	Черный с буроватым оттенком	Коричневый, красно-коричневый		(—)	$n_p=2,33$ $n_g=2,40$	80°
Титано-колумбит	4,88—5,68	—	Черный	Непрозрачный		(—)	$n_m=2,058$	69°
Танталит	6,08—8,20	800—1070	Черный, буровато-черный, красновато-бурый, розовый	Темно-красный, красновато-бурый		(+) (—)	$n_p=2,14—2,26$ $n_g=2,22—2,43$	24—86°
Икснолит	6,90—7,36	860—947	Черно-серый до стально-серого	Желтоватый		(+)	$n_p=2,15$ $n_g=2,20$	
Воджнит	7,18—7,81	600—1080	Красновато-бурый, темно-коричневый, черный	Темно-желтый, желтый, красновато-коричневый		(+)	$n_p=2,19$ $n_g=2,28$	30—40°
Моноклинный танталит	7,00—7,20	—	Темно-бурый, черный	Темно-красный, золотисто-коричневый		(+) (—)	2,10—2,40	66—68°
Самарскит	5,35—5,89	736—897	Бархатно-черный, буровато-черный	Черный (непрозр.) темно-красно-бурый (в краях)	2,10—2,33			
Хлопинит	5,24—5,31	717—797	Черный, коричневатый-черный	Темно-красный, светло-коричневый	2,10—2,28			
Кальциосамарскит	4,48—5,25	—	Черный, буровато-черный	Золотистый с красными пятнами, бурый	2,015—2,23			
Ишикаваит	5,8—6,4	—	То же	—	2,23			
Торолит	6,8—7,9	433—797	Зеленовато-желтый, ярко-желтый, буровато-желтый	Золотисто-желтый, буроватый, зеленовато-желтый		(+)	$n_p=2,39$ $n_g=2,52$	10—35°

Минералы	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	Цвет (макроскопически)	Цвет в прозрачном шлифе	Показатели преломления			Опти- ческий знак	2V
					анизотропные	двуосные			
						одноосные			
Стибио- танталит	6,72—7,43	441—607	Темно-бурый, буровато-желтый с красноватым оттенком, серый до черного	Бледно- желтато- бурый, бурый, бесцветный		$n_p=2,37-2,40$ $n_g=2,45-2,46$	(+)	70—80°	
Бисмuto- танталит	8,0—8,85	658—794	Темно-коричне- вый, коричневый, серовато- и буро- вато-черный	Дымчато- серый, бурый, бесцветный		$n_p=2,32-2,39$ $n_g=2,43-2,46$	(+)	80°	
Ферсмит	4,45—4,79	572—593	Черный, темно- коричневый, светло-бурый	Коричневый, медово-желтый, красновато- бурый	2,10	$n_p=1,98-2,07$ $n_g=2,13-2,19$	(+)	20—46°	
Редко- земельный ферсмит	4,88	—	Черный	—	2,22				
Эвксенит	4,27—5,47	499—897	Черный с бурым и зеленоватым оттенком, бурый, красновато-бурый, черный	Золотистый, золотисто-бу- рый с красно- бурыми и темно-красны- ми пятнами	2,23—2,375	$n_p=2,18$ $n_g=2,26$	(+)	70°	
Тант- эвксенит	5,4—5,9	—	Буровато-черный, черный, темно- красновато-серый	Янтарно-жел- тый, кашта- ново-бурый	2,15—2,20				
Перовскит	3,93—4,08	1120—1290	Черный, черно- бурый, бурый, желтый	Бурый, бес- цветный		2,34—2,38	(+) (-)	70—90°	
Кнопит	4,11—4,29	704—953	Черный, буро- черный	Бурый, до красно-бурого		2,30—2,39			

Дизаналит	4,12—4,34	1033—1076	То же	Густой темно-бурый, черный		2,28—2,33	(+)	90°
Луешит	4,35—4,47	650—680	" "	Синеваго-сиренево-бурый		2,29—2,36	(±)	45—70°
Лоларит	4,60—5,33	733—978	Смоляно-черный, буро-красный	Черный, темно-буро-красный	2,26—2,38			
Иринит	4,48	—	Бурый с красноватым и желтоватым оттенком	Желтый	2,105			
Нюболарит	4,66	733—824	Черный, красно-бурый	Красно-бурый	2,35			
Пирохлор кристаллический	4,08—4,75	539—764	Бурый от светлых до темных с красноватым оттенком и черный	Бесцветный светлого-золотистый	2,095—2,175			
Пирохлор метамиктный	3,79—4,83	384—518	Темно-красный, буро-черный, светло-бурый, желтый	Светло-золотистый, светло-бурый	1,92—2,065			
Измененный пирохлор (кристаллический)	3,75—3,95	367	Янтарно-желтый, медово-желтый	Бесцветный до серовато-золотистого	2,03—2,085			
St-пандаит	4,00	550	Желтовато-серый, светло-оливково-серый	—	2,08—2,085			
K-Sr-пирохлор	3,42—3,48	315—366	Зеленоватый, зеленовато-белый	—	1,95—1,985			
Строниевый пирохлор	4,11	—	Розовато-кремовый, почти белый	Бесцветный	2,04			

Минералы	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	Цвет (макроскопически)	Цвет в прозрачном шлифе	Показатели преломления			Опти- ческий знак
					изотропные	анизотропные		
						односные	двуосные	
Эльзвортит	3,50—3,90	—	Бурый, желто- бурый, желтый с зеленоватым оттенком, черно- бурый, шоколадно- бурый	Золотистый, бурый, темно- бурый (мутный)	1,78—1,99			2V
Бетафит	4,04—4,25	350—489	Темно-бурый, бурый, желто- бурый с зелено- ватым оттенком	Бурый, темно- бурый, золо- тисто-бурый	1,84—2,00			
Титан- бетафит	3,93—4,34	499—555	Черный с буро- ватым оттенком	Светло-бурый, бурый	1,78—1,82			
Гачеттолит	4,37—4,90	—	Черный, темно- бурый, желто- бурый с зелено- ватым оттенком	Бурый, темно- желто-бурый, золотистый	1,90—2,02			
Менделее- вит	4,09—4,75	562—658	Смоляно-черный, темно-шоколадный	Бурый, золотистый	2,07—2,095			
Пломбо- пирролор	5,04—6,34	—	Красный, зелено- вато-желтый, темно-бурый	Красновато- бурый, желто- бурый	2,025—2,11			
Микролит	5,95—6,50	658—753	Желтый, бурый	Бесцветный, светло-золо- тистый	1,925—2,085			
Джалмант	5,44—6,25	—	Желтовато- зеленовато-бурый,	Оливково- зеленый,	1,97—2,07			



Висмут-микролит	6,30—6,43	—	бурый, буровато-черный	буровато-желтый	2,044—2,06	
Неогангалит	5,19	—	Темно-зеленый, изумрудно-зеленый	Бесцветный, серый	1,96	(+)
Вестгренит	6,50	—	Желтый	Бесцветный	>2,0	
Ильменорутил	4,34—5,18	860—1013	Желтый, розовый, бурый	Непрозрачен: черно-бурый, красно-бурый, грязно-желто-зеленый	$n_o = 2,32$ $n_e = 2,66—2,67$	(+)
Стрюверит	4,80—5,59	911—998 (1190)	Черный	Черный, буровато-зеленоватый	$n_{cp} = 2,50—2,56$	(+)
Sn-содержащий стрюверит	5,49—5,70	830—928	Черный, сероватый	Непрозрачен	~2,20	
Тапаллит	7,09—7,65	724—824	Черный (красно-бурый в краях)	Черный, темно-бурый, красновато-бурый, светло-коричневый	$n_o = 2,27—2,35$ $n_e = 2,42—2,53$	(+) (-)
Эшинит	5,17—5,38	734—824	Смоляно-черный, буро-черный	Вишнево-красный, красно-бурый	2,21—2,375	
Торозинит	5,25	714	Бурый, темно-бурый	—	2,16	

Минералы	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	Цвет (макроскопически)	Цвет в прозрачном шпальде	Показатели преломления			Опти- ческий знак	2V
					изотропные	анизотропные			
						односонные	двуосные		
Лиддокит	4,55—5,14	583—764	Черный, черно- бурый, бурый, буро-красный, светло-бурый	Красно-бурый, золотисто- бурый, золо- тистый, иногда мутный	2,10—2,26	$n_p=2,27-2,28$ $n_g=2,34-2,50$	(+)	75°	
Танталлин- докит	5,87	764	Темно- коричневый, красно-бурый	Оливково- бурый	2,21—2,33				
Натро- ниобит	4,40	—	Желтый, бурый, буро-черный	Бледно- желтый, буроватый		$n_p=2,10-2,13$ $n_g=2,21-2,24$	(-)	10—35°	
Приорит- бломстран- дин	4,50—5,34	724—834	Буровато-черный, темно-бурый, бурый с красно- ватым оттенком	Золотистый, золотисто- бурый с красно- бурыми и темно-красными пятнами	2,075—2,375				
Синцит	4,87—5,0	773—824	Темно-бурый, красновато-бурый, бурый	Золотистый с красно-бу- рыми пятнами	2,15—2,33				

Уверенно в прозрачных шлифах определяется и ферсмит. Весьма специфичен в шлифах и торолит, отличающийся слабым плеохроизмом (от лимонно-желтого до зеленовато-желтого), совершенной спайностью в двух направлениях, весьма высоким двупреломлением и малым углом оптических осей.

Метамиктные титано-тантало-ниобаты в проходящем свете обычно изотропны. Практически их можно различать лишь по окраске. Таким образом, самарскит (черный, непрозрачный) отличается от эшинита (темно-вишнево-красный) и оба они отличаются от приорита и эвксенита, которые характеризуются пятнистой окраской выделений (золотисто-бурые с красно-бурым и темно-красными пятнами). Очень похожи на эвксенит и приорит-синисит и кальциосамарскит.

В отраженном свете можно определить ильменорутил. Он весьма напоминает магнетит и ильменит — имеет характерный розовато-коричневый оттенок, но в отличие от магнетита сильно анизотропен (с четко выраженным цветным эффектом) и в этом смысле похож на ильменит. Ильменорутил отличается от указанных минералов по отражательной способности. Наименьший показатель отражения ильменорутила близок к ильмениту, а наибольший к магнетиту. Таким образом, резко анизотропные зерна ильменорутила в одном положении не отличаются от ильменита, а при повороте столика на  $90^\circ$  становятся заметно светлее его; с магнетитом устанавливается обратная зависимость.

В ряде случаев существенную помощь при определении минералов может оказать форма выделений минералов. Если систематически минерал встречается в шлифе в виде изометричных зерен, то его следует отнести к кубической сингонии. В этом случае минерал может относиться либо к структурному типу перовскита, либо к структурному типу пироклора. Тогда в проходящем свете можно значительно уточнить диагностику этих минералов. Анизотропные минералы будут отнесены к структурному типу перовскита, в пределах которого легко определяется лушит. Среди изотропных минералов по звездчатым двойникам сразу определится лопарит; другие минералы могут быть отнесены к структурному типу пироклора. При этом по окраске минерала в проходящем свете можно отличать кристаллический пироклор (бесцветный, буровато-серый), метамиктный пироклор (золотистый) и минералы группы бетафита (бурые, часто мутные).

Весьма своеобразно поведение титано-тантало-ниобатов в процессе прокаливания. Общим для всех титано-тантало-ниобатов является изменение окраски, плотности, показателя преломления и диэлектрической проницаемости. Изменение этих свойств обусловлено рядом причин: дегидратацией, рекристаллизацией, окислением элементов непостоянной валентности, выделением фтора и др. Последовательное прокалывание титано-тантало-ниобатов от 0 до  $1200^\circ\text{C}$  (с интервалом в  $100^\circ$ ) позволило установить, что все минералы изменяют свою окраску — становятся, как правило, более светлыми: черные и очень темно-бурые — становятся темно-бурыми, темно-бурые — бурыми; бурые — светло-бурыми (самарскит, хлопинит, эшинит, синисит, группа перовскита, фергусонит, менделеевит, обручевит и др.).

Наиболее интенсивное изменение окраски фиксируется у собственного пироклора. При этом метамиктные пироклоры бурого и ярко-бурого цвета в естественном состоянии становятся лимонно-желтыми и жел-

то-бурыми; у кристаллических пирохлоров процесс осветления доходит до полного обесцвечивания.

При температуре порядка 1000—1200° С все рассматриваемые минералы приобретают фарфоровидный облик (полностью теряют прозрачность, становятся мутными и часто матовыми). При этом приориты, эвксениты и фергусониты всегда приобретают зеленоватый оттенок. Зеленоватый оттенок иногда появляется также у эшинитов и самарскитов, но они, как правило, сохраняют прежнюю окраску. Минералы структурного типа пирохлора, хлопинит и синисит зеленого оттенка, как правило, не приобретают.

В ряде случаев при температуре 1200° наблюдается плавление минералов (эльсвортит, самарскит).

Проведенные исследования позволяют считать, что ведущим методом диагностики титано-тантало-ниобатов является рентгеноструктурный анализ.

Дополнительными методами, уточняющими диагностику этих минералов, служат термический и спектральный анализы, а также изучение физических свойств. Однако оптические свойства, плотность и твердость наряду с другими признаками (форма кристаллов, цвет, двойники и пр.) во многих случаях являются достаточными, для того чтобы определить отдельные минеральные виды. Проведенные исследования достаточно убедительно показали, что диагностику титано-тантало-ниобатов следует проводить комплексно с использованием ряда методов, и что для их определения нельзя рекомендовать единой схемы.

### Магнитные свойства

Важнейшей характеристикой магнитных свойств минералов является удельная магнитная восприимчивость, которая определяется совокупностью магнитных свойств входящих в их состав элементов. Эти свойства зависят от строения электронных оболочек атомов-ионов, характера химической связи и геометрии распределения атомов в кристаллической решетке минералов.

Главными элементами-магнитофорами минералов являются (в порядке их магнитной роли):  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , лантаноиды (Dy, Er, Gd, Yb, Nd, Ce) и актиноиды ( $U^{4+}$ ). Присутствие этих элементов в составе минералов обеспечивает все многообразие вариаций их магнитной восприимчивости. Магнитные свойства титано-тантало-ниобатов связаны с наличием в них железа, марганца, редких земель и урана. Рассматриваемые минералы по величине удельной магнитной восприимчивости относятся к классу парамагнитных и в меньшей мере диамагнитных веществ. Удельная магнитная восприимчивость их колеблется (от  $-0,200$  до  $45,4$ )  $\cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г.

Значения удельной магнитной восприимчивости титано-тантало-ниобатов и продуктов их изменения следующие ( $n \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г):

Фергусонит . . . . .	16,0—28,4
Симпсонит . . . . .	—0,260
Группа колумбита . . . . .	22,1—37,2
Синтетические колумбиты и танталиты . . . . .	28,2—42,6
Группа самарскита . . . . .	21,2—33,1 (45,4)
Бисмутотанталит . . . . .	—0,200— —0,224
Стибиотанталит . . . . .	—0,350— —0,387
Ферсмит . . . . .	0,226—(16,2)

Группа эвксенита . . . . .	14,4—17,5 (31,5)
Перовскит-кнопиты . . . . .	0,84—2,84
Дизаналиты . . . . .	4,47—6,04
Лопарит . . . . .	4,67—6,24 (9,01)
Группа пирохлора . . . . .	диамагн.—2,1
Плюмбопирохлор . . . . .	7,6
Группа бетафита . . . . .	7,45—16,1
Группа ильменорутила . . . . .	15,9
Тапиолит . . . . .	22,9—24,6
Группа эшинита . . . . .	6,2—10,2
Приорит . . . . .	17,0—23,3 (9,90)
Синисит . . . . .	9,84
Самирезиты . . . . .	3,30—15,4
Измененные пирохлоры . . . . .	5,45—7,5
Редкоземельный пирохлор . . . . .	38,6—39,0
Ампангабит . . . . .	11,8
Приазовиты . . . . .	6,26—18,7
Гидратированный лопарит . . . . .	2,7—5,42

Примечание. Измерения произведены Н. В. Добровольской из проб 20—40 мг. В скобках даны единичные пробы.

Максимальная магнитная восприимчивость установлена у колумбит-танталитов, тапиолита и самарскита, т. е. у минералов, в составе которых значительную роль играют железо и марганец или железо и уран. Все титано-тантало-ниобаты можно объединить в три группы (табл. 18). Большинство титано-тантало-ниобатов практически немаг-

Таблица 18

**Группировка титано-тантало-ниобатов по удельной магнитной восприимчивости**

Удельная магнитная восприимчивость, $\mu \cdot 10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г		
До 7,5	7,5—22,5	Более 22,5
Сямпсонит	Фергусонит	Фергусонит
Стибиотанталит	Ильменорутил	Колумбит-танталиты
Бисмутотанталит	Ферсмит	Тапиолит
Ферсмит	Эвксенит	Эвксенит
Пирохлоры и измененные пирохлоры	Ампангабит	Самарскит
Группа бетафита	Группа бетафита	TR-пирохлор
Приазовит	Приазовит	
Самирезит	Самирезит	
Лопарит и гидратированный лопарит	Лопарит	
Перовскит-кнопит	Эшинит	
Дизаналит	Приорит	
	Синисит	

нитны и слабомагнитны. Отметим, что удельная магнитная восприимчивость некоторых минеральных видов колеблется в довольно широких пределах (колумбиты, самарскиты, фергусониты, эвксениты, приориты и др.), что в основном связано с вариациями состава минералов и их структурными особенностями. Важное значение в титано-тантало-ниобатах имеет изменение соотношений валентностей железа и урана и изменение состава редкоземельных окислов.

Группировка титано-тантало-ниобатов по степени их магнитности может оказать существенную помощь работникам производственных лабораторий.

Глава II

ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ

В соответствии с характеристикой структурных типов (см. табл. 4) титано-тантало-ниобаты можно объединить в пять структурных групп, различающихся или типом координации В-катиона (Ti, Ta, Nb), или характером вязи наиболее распространенного координационного полиэдра В-октаэдра. Выделенные группы неравноценны, некоторые из них представлены пока лишь синтетическими соединениями (структура про-

Таблица 19

Распределение титано-тантало-ниобатов по кристаллохимическим структурным типам (естественные образования)

Номер группы	Структурная группа	Структурный тип	Минеральные виды
I	Островные	Фергусонита (производный по шеелиту)	Фергусонит, форманит
II	„Островные — групповые“	Симпсонита	Симпсонит
III	Цепочечные	A <sub>9</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (производный по корунду) Самирезит (производный по U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	Ильменит Самирезит
IV	Слоистые	Колумбит-танталита Иксиолита (разупорядоченный тип колумбит-танталита) Воджинита Самарскита (производный по вольфрамиту) Торолита Стибиоколумбита (производный по сервантиту) Ферсмит-эвксенита	Колумбит; танталит Иксиолит Воджинит Самарскит Торолит Стибиотанталит Бисмутотанталит Эвксенит, ферсмит
V	Каркасные	Перовскита Пирохлора Рутила Тапиолита (трирутиловая) Эшинита Бехнерита (производный по циркону)	Перовскит, лопарит, луешит Пирохлор, микролит, бета-фит Ильменорутил, стрюверит Тапиолит Эшинит, линдокит, приорит, натрионибит Бехнерит

изводная по каменной соли), другие — довольно широко соединениями природного происхождения. Среди «природных» групп есть представленные единичными минеральными образованиями (симпсонит) и такие, которые объединяют минералы с принципиально различными кристаллическими структурами, но имеющие один тип вязи В-октаэдров (слоистые, каркасные и т. д.), т. е. по существу в структурную группу входит несколько структурных типов, описание которых в классификационной таблице дано весьма схематично. Поэтому при описании структурных типов дана более детальная характеристика кристаллических структур, встречаемых у минералов титана, тантала и ниобия. Структурные типы титано-тантало-ниобатов естественного происхождения даны в табл. 19.

## 1. ОСТРОВНЫЕ ТИТАНО-ТАНТАЛО-НИОБАТЫ

Среди титано-ниобатов островную структуру имеют лишь минералы структурного типа фергусонита и их синтетические аналоги.

### СТРУКТУРНЫЙ ТИП ФЕРГУСОНИТА

К структурному типу фергусонита относят, кроме самого фергусонита, также форманит (танталовый фергусонит), ризёрит (титанистый фергусонит) и так называемый желтый иттротанталит. По-видимому, к числу этих минералов следует отнести и собственно иттротанталит.

Иттротанталиту приписывается формула  $ABO_4$ , а по соотношению осей  $a : b : c = 0,54 : 1 : 1,33$ , вычисленных на основании измерений А. Норденшельда на кристаллах из Иттерби (Швеция), минерал относится к ромбической сингонии<sup>1</sup>. В. Брэггер (1906 г.) на кристаллах из Норвегии получил приближенные данные  $a : b : c = 0,56 : 1 : 0,52$ , близкие к отношению осей самарскита ( $a : b : c = 0,55 : 1 : 0,52$ ). Однако дебаеграма, проведенная В. И. Михеевым (1957 г.) для иттротанталита из Иттерби (Швеция), отвечает моноклинному фергусониту (см. табл. 22). Рентгеновский анализ образца иттротанталита, полученного из Минералогического музея АН СССР с месторождения Арендаль (Норвегия), также установил структуру фергусонита. При этом минерал, прокаленный при  $800^\circ C$  в течение 30 мин, представлен тетрагональной модификацией, а при  $900^\circ C$  — моноклинной (см. табл. 22). Приведенные данные позволяют рассматривать иттротанталит в пределах структурного типа фергусонита.

Помимо этого в литературе встречается еще целый ряд названий минералов, которые следует считать либо синонимами фергусонита (тирит, брагит, сипилит), либо отнести их к продуктам его изменения (резерфордит, арренит, кохелит). Последние изучены крайне слабо.

### Кристаллическая структура

Фергусонит является единственным представителем островных ниобатов с изолированными полиэдрами иона В, роль которого в структурной формуле  $ABO_4$  играют ниобий, тантал и титан. Кристаллическая

<sup>1</sup> В «Системе минералогии» Дж. Дэна и др. (1951 г.) отмечается, что вычисления основаны на неудовлетворительных измерениях прикладным гониометром.

структура фергусонита (Комков, 1957 г., 1959) среди прочих титано-тантало-ниобатов выделяется своей необычностью и индивидуальностью. Необычность этой структуры в координационном числе иона В, равном 4. Структура является производной по структуре шеелит-повеллита, где ниобий и тантал занимают позиции молибдена и вольфрама, как бы играя роль аниона. Именно фергусонит является одним из титано-тантало-ниобатов, который ближе к соединениям комплексным, чем к сложным оксидам.

Координационное число 4 и полиэдр в форме тетраэдра для Nb и Ta; координационное число 8 и полиэдр в форме восьмивершинника — для катиона А. Тетраэдры изолированные, в то время как восьмивершинники образуют непрерывную трехмерную вязь. Структура представлена на рис. 21, где дана собственно структура шеелит-повеллита.

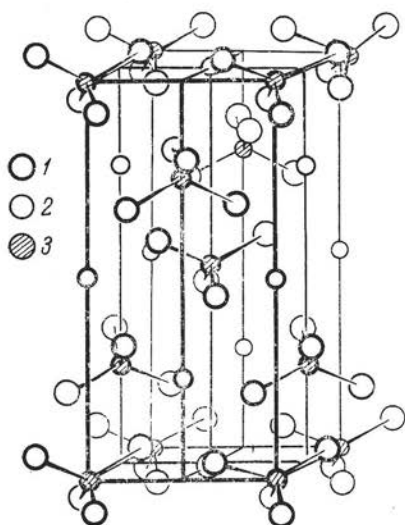


Рис. 21. Структура шеелит-фергусонита

1 — кислород; 2 — катионы группы А; 3 — катионы группы В

Идеальный по составу фергусонит  $YNbO_4$  имеет тетрагональную элементарную ячейку с размерами:  $a=5,15$ ;  $c=10,89$  Å;  $c/a=2,11$ . Пространственная группа  $C_{4h}^{2v} - I4c/a$ . Однако после нагревания структура минерала искажается, деформируется до моноклинной при сохранении координационных чисел А и В. Параметры ячейки модифицируются до следующих:  $a=5,05$ ;  $b=10,89$ ;  $c=5,72$  Å;  $\beta=85^\circ 30'$ . Переход из тетрагональной модификации в моноклинную непрерывный. Наблюдается изменение угла моноклинности и линейных параметров элементарной ячейки до предельных значений, указанных выше. По А. И. Комкову

(1957 г.) моноклинизация ячейки происходит не при нагревании, а при охлаждении минерала после высокотемпературного прокаливания. Температура и время нагрева определяют характер моноклинной фазы (степень ее моноклинности). Своеобразие данного полиморфного превращения состоит в том, что оно не нарушает целостности монокристаллов, но снижает его симметрию.

Моноклинная модификация фергусонита встречена у природного ниобата иттрия, описанного под названием  $\beta$ -фергусонит (Горжевская и др., 1961), и характерна для большого числа синтетических ниобатов и танталатов редкоземельных элементов.

По данным Ф. Штубикана (1964 г.), переход моноклинных соединений в тетрагональные обратим и наблюдается с нагреванием моноклинных фаз. Температура полиморфного превращения находится в зависимости от величины ионного радиуса А (чем он меньше, тем выше температура появления тетрагональной фазы) и значительно выше для танталатов, чем для ниобатов одного элемента. К. Гиндериш и Х. Бейр (1964 г.) установили характер зависимости температуры превращения



от величины ионного радиуса редких земель в ниобатах (°C): La 504; Ce 574; Nb 734; Gd 812; Ho 828; Y 830; Tm 830; Yb 825.

Ф. Штубикан (1964 г.) дал зависимости температуры образования тетрагонального фергусонита от  $r_iTR$  для ниобатов и танталатов. Интересно, что танталаты самых крупных редких земель (La, Ce и Pr) не дают соединений со структурой фергусонита, а танталаты самых малых редких земель (Tm, Yb и Lu) до 1450°C не образуют тетрагональной формы.

Такие результаты синтеза не удивительны, если учесть, что кристаллическая структура шеелита, в которой кристаллизуется собственно фергусонит, свойственна для больших катионов Ca, Cd, Sr, Ba, Pb при координационном числе 8. Понижение ионного радиуса катиона до 1 Å (меньше  $Ca^{+2}$ ) ведет, как правило, к формированию структуры типа вольфрамита с координационным числом катиона (Fe, Mg, Zn), равным 6. В ряду редкоземельных элементов размер ионного радиуса катиона изменяется от 1,14 Å (La) до 0,85 Å (Lu). В фергусонитах преобладают элементы иттриевой подгруппы, т. е. катионы размером менее 1 Å, что должно вести к образованию структурного типа шеелита, но на практике не к полиморфному превращению типа шеелит-вольфрамит, а к моноклинизации структуры шеелитового типа. Для танталатов размеры ионных радиусов тулия, иттербия и лютеция оказываются слишком малыми и фергусонитовые аналоги не кристаллизуются. Повышение температуры, сопровождающееся усилением тепловых движений ионов, имитирует увеличение эффективного ионного радиуса и ведет к образованию тетрагональной модификации. Остаются неясным различия в поведении танталатов и ниобатов. Равенство ионных радиусов тантала и ниобия заставляет видеть причину этого явления в различиях строения недостроенных электронных оболочек названных элементов.

Более полные данные по определениям параметров элементарных ячеек по серии и ниобатов и танталатов даны К. Келлером (1962 г.). Зависимость параметров элементарной ячейки структуры типа фергусонита от величины ионного радиуса  $A$  на примере ряда  $YNbO_4$ — $YbNbO_4$  и от величины ионного радиуса  $B$  графически представлена (по А. И. Комкову) на рис. 22.

На рис. 23 представлены графики зависимости параметров элементарной ячейки фергусонитов от ионного радиуса редкоземельных элементов, построенные по данным К. Келлера. На график зависимости каждого параметра от  $r_iTR^{3+}$  нанесены данные и для ниобатов и для танталатов. У ниобатов для параметров ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) зависимость практически прямолинейна. У танталатов зависимости  $a$  и  $b$  от  $r_iTR^{3+}$  близки к «ниобатовым», но  $a_{Ta} > a_{Nb}$ , а  $b_{Ta} < b_{Nb}$ , в то время как характер изменения  $c_{Ta}$  принимает нелогичные формы, отклоняясь от прямой, свойственной  $c_{Nb}$ . Наблюдаемые значения параметров показывают, что несмотря на принятое равенство ионных радиусов  $Ta^{5+}$  и  $Nb^{5+}$  структурные параметры их соединений с одним и тем же элементом редких земель различны (прежде всего степень моноклинности), что может быть обусловлено только различием в характере связей, т. е. тонким различием строения электронных оболочек тантала и ниобия.

Сами зависимости могут быть использованы для определения состава фергусонита по структурным параметрам, поскольку угол моно-

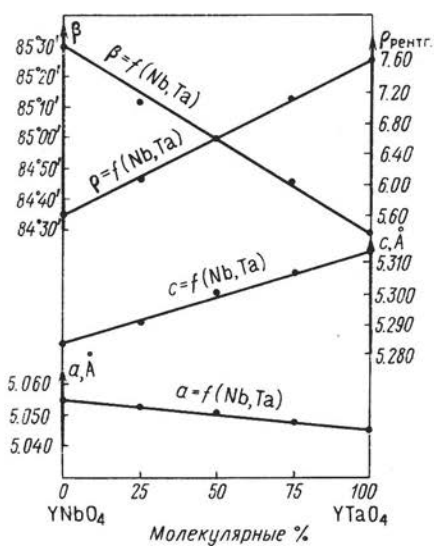
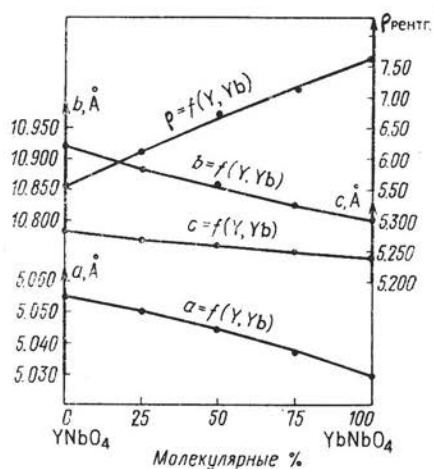


Рис. 22. Зависимость параметров элементарной ячейки структуры типа фергусонита от величины ионного радиуса катионов групп А и В. По А. И. Комкову, 1959<sub>1</sub>

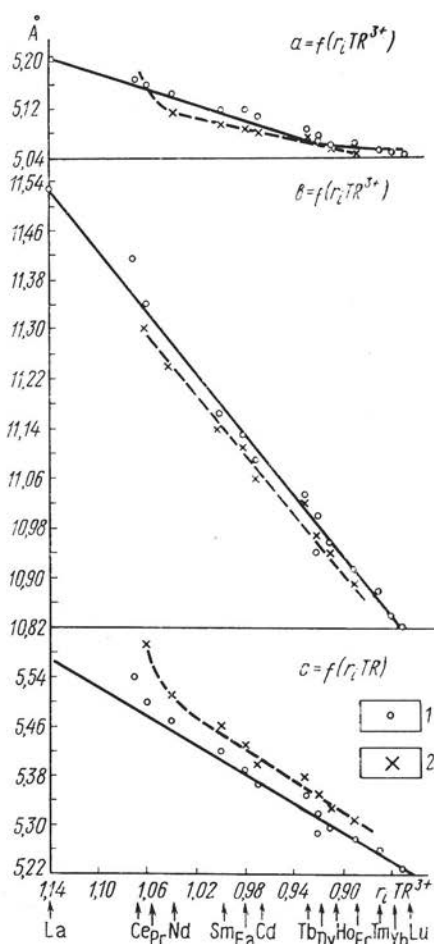


Рис. 23. Графики зависимости параметров элементарной ячейки фергусонитов от ионного радиуса редкоземельных элементов. По К. Келлеру, 1962 г.

1 — ниобий; 2 — тантал

клинности является только функцией отношения  $Ta:Nb$ , он может быть использован для определения этого отношения; на  $b$  не влияет это отношение, его значение определяется только составом редких земель.

В структурном типе шеелит-повеллита, с координационным числом катиона А, равным 8, предусматривается величина иона  $A > 1 \text{ \AA}$ . В то же время у природных фергусонитов ионный радиус меньше единицы. Именно этот факт вместе с необычным для ниобия и тантала координационным числом 4, вероятно, и являются причиной нестабильности минерала — легкой деформации элементарной ячейки минерала после нагревания до моноклинной симметрии и обычно метамиктного состояния минерала в природных условиях.

### Рентгенометрические исследования

Нами было изучено более 40 образцов фергусонитов различных месторождений, как с целью диагностики минерала, так и с целью установления характера фазовых превращений, претерпеваемых ими при прокаливании до различных температур. При этом размеры элементарных ячеек определялись с использованием индексов, приписанных отражениям в работе А. И. Комкова (1959<sub>1</sub>).

В результате проведенных рентгеновских исследований минералов группы фергусонита<sup>1</sup> были получены следующие результаты.

1. Минералы структурного типа фергусонита чаще всего находятся в метамиктном состоянии и являются рентгеноаморфными. Однако встречаются кристаллические или слабо раскристаллизованные фергусониты.

2. Рентгенографическое изучение образцов, прокаленных до разных температур, подтвердило наличие двух полиморфных модификаций фергусонита: тетрагональной ( $\alpha$ -фергусонит) и моноклинной ( $\beta$ -фергусонит).

3. В последние годы установлены находки кристаллического фергусонита, который является моноклинным в естественном состоянии. Так,  $\beta$ -фергусонит описан из гранитов Средней Азии в качестве акцессорного минерала (Горжевская и др., 1961). Находка моноклинного кристаллического фергусонита обнаружена в карбонатах Сибири (Здорик, Финягина, 1966).

4. Температура рекристаллизации минералов структурного типа фергусонита и температура их полиморфных превращений для различных образцов различны.

Переход минералов из метамиктного состояния в кристаллическое у различных образцов происходит в области температур 550—700°С и выше. Полиморфные превращения для минералов из месторождений различных генетических типов также характеризуются непостоянством температур. Образцы, прокаленные при 900°С в течение 30 мин, отличаются различным типом дебаеграмм, часть из них при этих условиях соответствует тетрагональному фергусониту, а часть моноклинному. Иногда наблюдаются обе модификации. Далеко не все минералы группы фергусонита переходят в моноклинную модификацию даже при прокаливании до 1000°С.

<sup>1</sup> В нашем распоряжении отсутствовал форманит (танталовый член этого ряда).

Переход из тетрагональной модификации в моноклинную чаще непрерывен с постепенным изменением линейных параметров и угла  $\beta$ , но не всегда. Для ряда образцов, в определенном температурном интервале, начиная с 825—1025°С, сосуществуют обе модификации. Только в некоторых образцах наблюдается раздельное существование установленных фаз.

5. Размеры элементарной ячейки у минералов структурного типа фергусонита даны в табл. 20.

Таблица 20

Параметры элементарной ячейки фергусонита, Å

Фергусонит	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$\beta$
<b>Метамиктный</b>				
$\alpha$ -фергусонит (тетрагональный)	5,15—5,19	—	10,80—10,97	—
То же, среднее из 20 обр.	5,16±0,03	—	10,90±0,05	—
$\beta$ -фергусонит (моноклинный)	5,02—5,07	10,89—11,0	5,25—5,31	85°25'—86°00'
То же, среднее из 12 обр.	5,05±0,02	10,94±0,03	5,27±0,02	85°35'±0°20'
<b>Кристаллический</b>				
$\alpha$ -фергусонит (тетрагональный)	5,15	—	10,89	—
$\beta$ -фергусонит (моноклинный): в естественном состоянии	5,06	10,99	5,28	86°17' (Сибирь)
	5,12	10,89	5,20	88°10'
после прокаливания при 950°С в течение 1 ч	5,16	10,88	5,16	90° (Ср. Урал)
	5,06	10,91	5,30	85°45' (Ср. Азия)

Таким образом, у моноклинной модификации природного кристаллического фергусонита при прокаливании несколько изменяются размеры элементарной ячейки и они оказываются близкими к таковым прокаленных разновидностей метамиктного  $\beta$ -фергусонита.

Характер зависимости параметров элементарной ячейки с единой структурой фергусонита от их состава дан выше в графическом изображении по А. И. Комкову и К. Келлеру (см. рис. 22, 23). В соответствии с данными по синтетическим аналогам природные фергусониты по своим параметрам должны быть отнесены к ниобатам иттриевых редких земель.

6. Рентгенографические исследования позволяют вполне однозначно решить вопрос о принадлежности тех или иных титано-тантало-ниобатов к группе фергусонита. Однако подразделить эту группу на отдельные минеральные виды пока трудно.

7. Поскольку при диагностике титано-тантало-ниобатов далеко не всегда имеется возможность прокалывать пробу до нескольких температур и желательна стандартизация условий подготовки образцов к анализу, а также учитывая тот факт, что прокалывание до одной и той же температуры может привести к формированию тетрагональной или моноклинной модификации, или их смеси, ниже дана таблица межплоскостных расстояний для всех вариантов (табл. 21).

Значения межплоскостных расстояний минералов структурного типа фергусонита

Фергусонит тетрагональный α-фергусонит $a = 5.17 \pm 0.01$ ; $c = 10.95 \pm 0.01 \text{ \AA}$			Смесь двух фаз			Фергусонит моноклинный β-фергусонит $a = 5.06 \pm 0.01$ ; $b = 10.94 \pm 0.01$ ; $c = 5.27 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ; $\beta = 85^\circ 10' \pm 0^\circ 20'$			Иттроганталит при 800° С Норвегия, Арендаль		Иттроганталит при 900° С		Иттроганталит (В. И. Михеев, 1957 г.) Швеция, Иттерби	
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
—	—	—	—	—	121 $\bar{3}$	3,405	3	—	—	—	—	—	—	—
112 $\bar{3}$	3,37	6	—	—	—	—	—	—	—	—	3,435	4	—	—
—	—	—	—	—	12 $\bar{1}$ $\bar{3}$	3,25	2	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	7	121	3,12	10	—	3,317	3	—	—	3,25	2
112	3,06	10	3,12	9	—	3,06	1	—	—	—	3,129	9	—	3,11
—	—	—	2,987	7	12 $\bar{1}$	2,987	10	—	3,032	10	—	—	—	—
—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	2,970	10	—	2,98
004	2,743	5	2,729	9	040	2,723	7	—	2,736	4	—	—	—	—
—	—	—	2,624	2	002	2,621	4	—	—	—	2,748	5	—	2,72
200	2,588	6	2,598	3	—	2,598	3	—	2,581	5	—	—	—	—
—	—	—	2,540	1	200	2,536	3	—	—	—	—	—	—	2,58
114	2,191	1	—	—	—	2,206	2	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2,166	0,5	14 $\bar{1}$	2,166	2	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2,10	2ш	042 $\bar{3}$	2,100	5	—	—	—	2,094	2	—	—
204 $\bar{3}$	2,071	4	—	—	240 $\bar{3}$	2,050	3	—	2,066	4	—	—	2,01	3
—	—	—	—	—	150	2,010	3	—	—	—	2,014	1	—	1,98
—	—	—	1,903	8ш	002	1,897	10	—	—	—	1,905	7	—	1,94
204	1,877	9	1,886	9	042	1,883	2	—	1,877	8	—	—	—	—

Феррусонит тетрагональный $\alpha$ -феррусонит			Смесь двух фаз			Феррусонит моноклинный $\beta$ -феррусонит			Иттрогангалит при 800°C			Иттрогангалит при 900°C			Иттрогангалит (В. И. Михеев, 1957 г.) Швеция, Иттерби
$hkl$	$d/n$	$I$	$d/n$	$I$	$hkl$	$d/n$	$I$	$d/n$	$I$	$d/n$	$I$	$d/n$	$I$		
$a=5,17 \pm 0,01$ ; $c=10,95 \pm 0,01 \text{ \AA}$															
—	—	—	1,853	7	240	1,859	9	—	—	—	—	1,864	3	1,83	7
220	1,832	3ш	—	—	—	1,832	2	1,830	2	—	2	1,825	3	—	—
—	—	—	1,790	0,5	161 $\bar{3}$ 123 $\bar{3}$	1,792	1	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1,760	0,5	202 $\bar{2}$	1,759	4	—	—	—	—	1,755	1	1,75	2
312 $\bar{2}$	1,728	2	1,727	3	242 $\bar{2}$ 123 $\bar{3}$	1,725	4	1,734	2	—	2	—	—	1,72	5
—	—	—	1,645	5ш	161	1,647	8	—	—	—	—	1,649	2	1,65	2
116	1,633	8	—	—	—	—	—	1,641	6	—	6	—	—	1,63	2
—	—	—	1,625	7	161 $\bar{1}$ 123	1,621	9	—	—	—	—	1,626	6	1,590	5
312	1,569	7ш	1,570	10	321	1,564	10	1,571	7	—	7	1,570	6	1,555	10
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,550	1	—	—
224	1,518	3ш	—	—	—	1,514	3	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1,507	2ш	321 $\bar{1}$	1,508	5	—	—	—	—	1,504	2	1,493	5
—	—	—	1,482	1ш	242 $\bar{2}$	1,483	5	—	—	—	—	1,480	2	1,466	2
008	1,367	2	1,370	5	080	1,370	7	1,372	3	—	3	1,372	3	—	—
—	—	—	1,346	1ш	—	1,344	2	—	—	—	—	—	—	—	—
—	1,335	1 оч.ш.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—



## Химический состав

Минералы структурного типа фергусонита по химическому составу относятся к редкоземельным тантало-ниобатам, которые имеют общую формулу  $ABX_4$ . При рассмотрении соотношения атомных количеств ионов, входящих в состав групп А, В и X, обращает на себя внимание

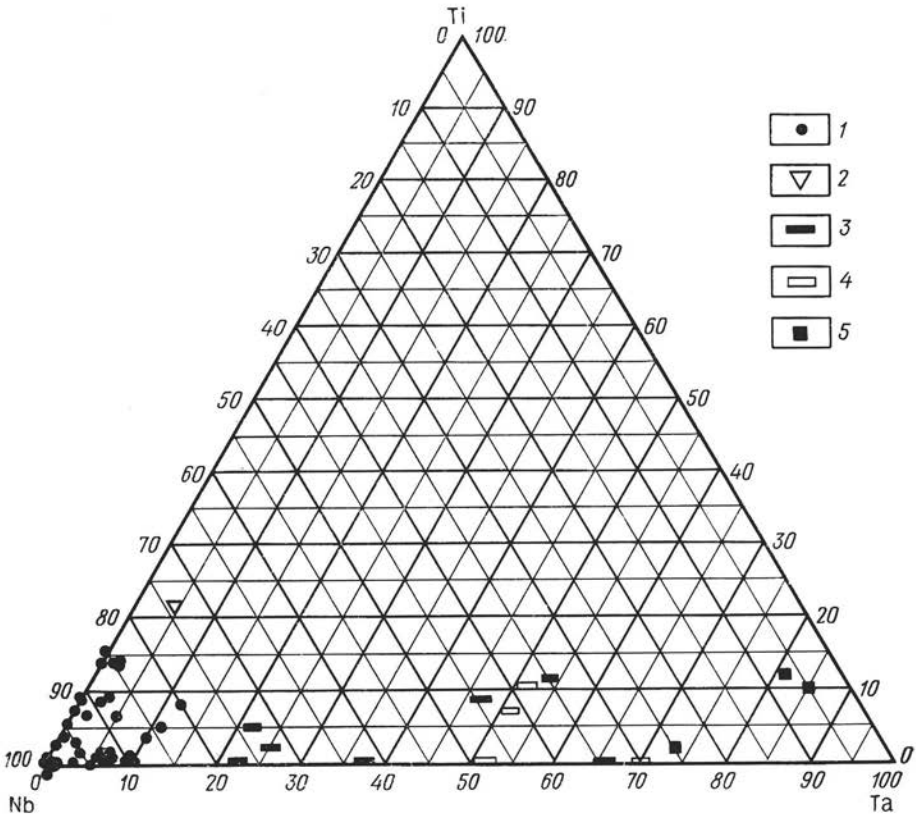


Рис. 24. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы В в минералах структурного типа фергусонита (в атомн. %)

1 — фергусонит; 2 — ризёрит; 3 — желтый итротанталит; 4 — итротанталит; 5 — форманит

следующее: соотношение между катионами групп А и В и кислородом не подвергается существенным изменениям.

Из рассмотрения взаимоотношений атомных количеств ведущих катионов в группе В (ниобия, тантала и титана) (рис. 24) можно сделать ряд выводов, касающихся состава рассматриваемых минералов.

1. Фергусониты являются существенно ниобиевыми, также тантало-ниобиевыми и реже танталовыми минералами, в которых содержание Ti обычно не превышает 15 атомн. % и только в титановой разновидности — ризёрите несколько больше 20 атомн. %.

2. Ниобиевые разновидности в природе значительно более широко распространены, чем танталовые — форманиты. Объясняется это тем,



что танталовые минералы образуются, как правило, на последних этапах пегматитового процесса, когда концентрация редких земель в растворах ничтожна. Поэтому в природе только в редких случаях создаются условия для образования танталовых соединений редких земель.

Из диаграммы видно существование почти непрерывного изоморфного ряда между  $YNbO_4$  и  $YTaO_4$ . В пределах этого ряда фергусониты последовательно сменяются «желтым иттротанталитом», иттротанталитом, а последний в свою очередь форманитом. Характерная особенность рассматриваемых минералов — низкое содержание  $TiO_2$ , как правило, не более 2,5 вес. %. Повышенные содержания титана установлены в «цериевых» фергусонитах 4,12—4,35% (Макаровичи и др., 1965) и максимальное в титансодержащей разновидности фергусонита — ризёрите 6%.

Фергусонит отличается высокими содержаниями  $Nb_2O_5$  (32,8—51,6%) и почти полным отсутствием  $Ta_2O_5$ . В редких случаях содержание  $Nb_2O_5$  доходит до 9,0—14,5%, отношение  $Nb_2O_5/Ta_2O_5$  в фергусонитах обычно более 10 и лишь иногда до 4—5.

В «желтом иттротанталите» месторождения Иттерби (Швеция) содержание  $Ta_2O_5$  составляет 27,04%, что указывает на резко пониженное содержание этого элемента против форманитов, однако значительно превышающее содержание тантала в фергусонитах. Отношение в нем весовых количеств Nb:Ta составляет 1:1. Промежуточный состав имеют также некоторые минералы из пегматитов о-ва Мадагаскар, Южной Африки и Японии, описанные в литературе как фергусониты. Все они характеризуются отношением Nb:Ta от 0,3:1 до 2:1. При этом содержания ниобия обычно колеблются в пределах 13,12—34,79%, а тантала 14,60—43,44%; суммарное содержание этих двух элементов более постоянно и находится в пределах 45—55%.

Близкий состав катионов группы В имеют иттротанталиты Норвегии и Швеции, в которых содержание ниобия 12,32—25,95%, а тантала 37,26—46,25%. Содержание тантала довольно постоянно и близко к максимальному содержанию тантала в «желтом иттротанталите», но для них характерно постоянное преобладание тантала над ниобием. Отношение Nb:Ta составляет 0,3—0,6:1. Рентгеновские исследования этих минералов также указывают на принадлежность их к структурному типу фергусонита (см. табл. 21).

Форманит характеризуется резко пониженным содержанием ниобия (2,15—9,5%) при содержании тантала 47,5—55,5%. Так что отношение весовых количеств Nb к Ta составляет 0,04—0,2:1.

При рассмотрении соотношения ведущих катионов в группе А (кальция, редких земель и урана+тория, рис. 25) отчетливо видно, что фергусониты являются существенно редкоземельными минералами, у которых в группе А превалируют элементы редких земель, составляющие более 55 атомн. % катионов этой группы (в основном выше 75%). Содержание редких земель (включая иттрий) в минералах структурного типа фергусонита колеблется от 31,0 до 50,2 вес. %.

В соответствии с этим, в рассматриваемых минералах присутствуют незначительные количества Ca, обычно не более 4,2%. Содержания урана и тория очень непостоянны и колеблются: U от 0,10 до 9,36% и Th от следов до 6,8% (редко до 11,6—12,9%); в сумме эти компоненты редко достигают 11,5%. Определенных соотношений между ураном и

ториум в этих минералах не устанавливается. Однако уран является более постоянным компонентом и чаще преобладает над торием.

В качестве примесей (до 1—2%) в фергусонитах отмечаются алюминий, кремний, цирконий, железо, марганец, магний, свинец. Постоянно присутствует олово в количестве до 0,5%; повышенные количества

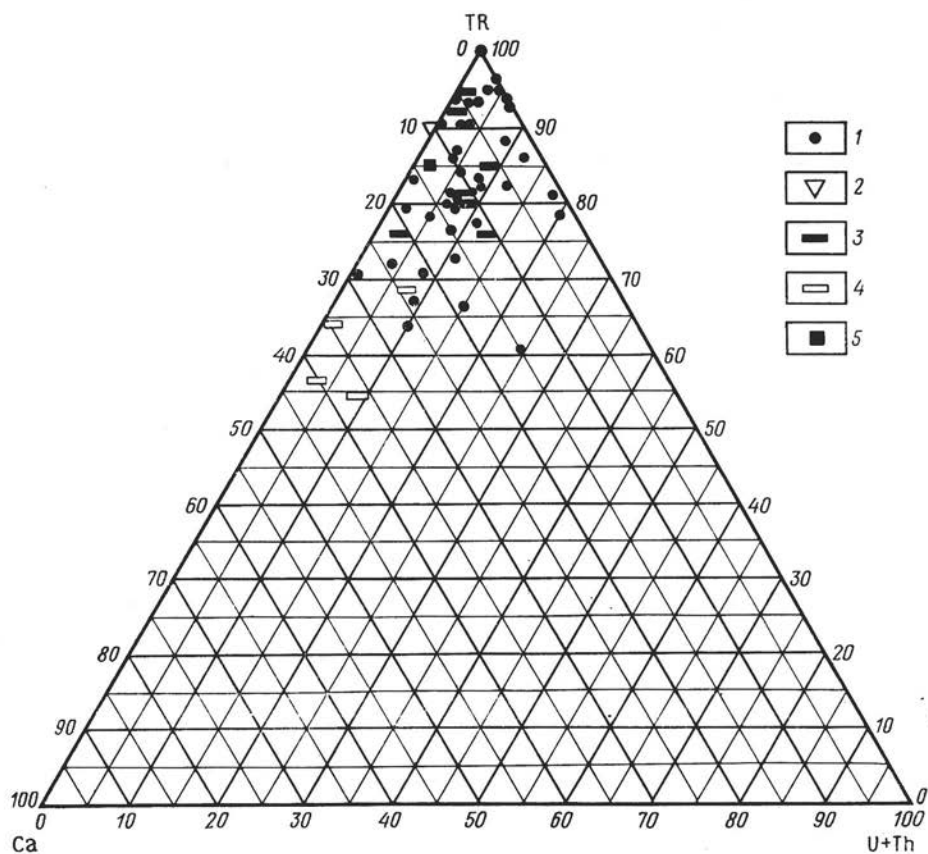


Рис. 25. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы А в минералах структурного типа фергусонита (в атомн. %)

1 — фергусонит; 2 — ризэрит; 3 — желтый иттротанталит; 4 — иттротанталит; 5 — форманит

его (0,8—1,05%) отмечены в фергусонитах Норвегии, Средней Азии и Тувы. Цирконий отмечается в фергусонитах из альбититов, связанных со щелочными породами.

Спектральные анализы фергусонитов, помимо перечисленных химических элементов, показывают постоянное присутствие незначительных количеств бериллия и германия. Спорадически, в случае залегания пегматитов в ультраосновных породах, в фергусонитах фиксируется хром. Кроме того, в отдельных образцах из щелочных пегматитов и альбититов обнаружен цинк, в ряде других фергусонитов — сурьма; в единственном случае — большое количество фосфора (не исключена возможность появления в этом образце вростков бритолита).

Иттротанталиты в отличие от минералов структурного типа фергусонита отличаются пониженным содержанием редкоземельных элементов, количество которых в них составляет 17,0—19,45%, и повышенным содержанием железа от 3,1 до 7,6%. Содержания кальция, урана и тория находятся в пределах, допустимых содержаний этих элементов для рассматриваемых минералов. Несколько повышенные содержания железа в иттротанталитах всегда ниже содержаний железа, типичных для самарскитов. В последних значительные количества железа обычно сочетаются с высоким содержанием урана порядка 7,0—16,5%, в то время как в иттротанталитах содержание урана невелико (от следов до 5,6%). Таким образом, общий химический состав иттротанталитов весьма близок к фергусонитам. Учитывая, что рентгенометрические исследования устанавливают для них структуру фергусонита, иттротанталит следует рассматривать в структурном типе фергусонита. Исходя из состава рассмотренных минералов, в структурном типе фергусонита нужно выделять следующие минеральные виды и их разновидности: фергусонит, ризэрит, форманит, иттротанталит. «Желтый иттротанталит» следует считать синонимом фергусонита.

### Состав редкоземельных элементов

Состав редкоземельных элементов фергусонитов охарактеризован значительным количеством анализов. В одних случаях эти данные приводятся с учетом иттрия, в других итрий не учитывается. Те анализы, где в составе редкоземельных элементов учтен и итрий, пересчитаны на 100% без иттрия.

По составу редкоземельных элементов фергусониты отличаются от многих титано-тантало-ниобатов благодаря преимущественной концентрации иттрия и редких земель иттриевой группы. Содержание иттрия в фергусонитах составляет от 40 до 70% всего состава редкоземельной группы элементов. Фергусониты, содержащие существенное количество цериевых земель, при отсутствии в них элементов иттриевой группы в природе не известны. Состав редких земель в фергусонитах закономерно меняется в зависимости от условий образования. Различные генетические типы фергусонитов характеризуются специфическим составом редкоземельных элементов. Однако необходимо учитывать, что на состав редких земель также влияют геохимические особенности рудных провинций, т. е. повышенные концентрации в регионах отдельных элементов группы редких земель.

Состав редких земель в фергусонитах различных генетических типов характеризуется следующими специфическими особенностями.

I. Акцессорный фергусонит из гранитов. Кривые распределения редких земель показывают четко выраженный диспрозиевый максимум, максимум на иттербий и в некоторых случаях небольшое повышение содержания церия (рис. 26, *1a* и *1б*). Фергусонит во многих случаях встречается не только в крупнозернистых гранитах, но и в небольших шлировых пегматитовых образованиях, которые спорадически появляются в этих гранитах. Таким образом, между акцессорным фергусонитом в гранитах и фергусонитом, встречающимся в пегматитах, существуют переходы.

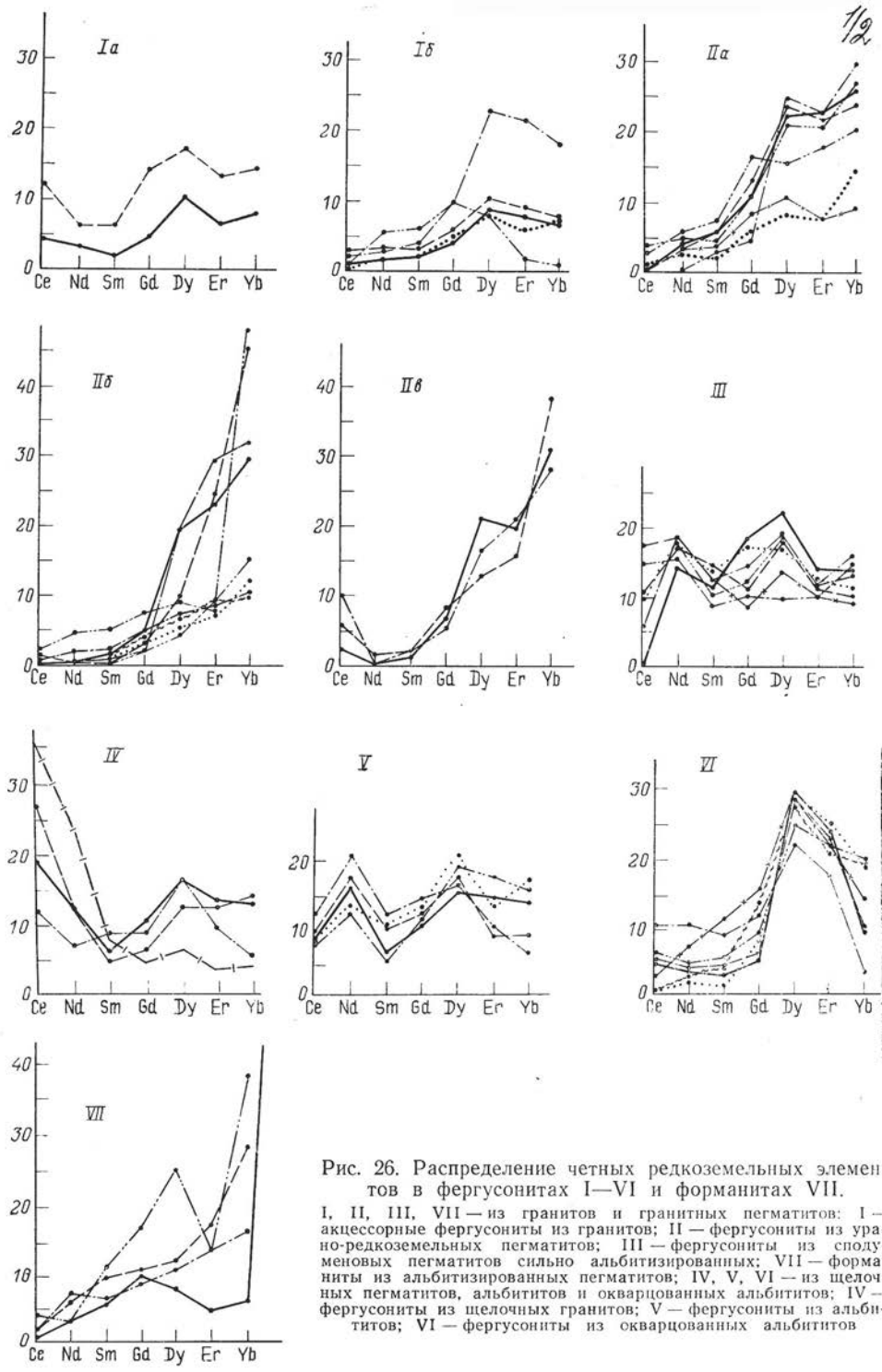


Рис. 26. Распределение четных редкоземельных элементов в фергусонитах I—VI и форманитах VII. I, II, III, VII — из гранитов и гранитных пегматитов: I — аксессуарные фергусониты из гранитов; II — фергусониты из урано-редкоземельных пегматитов; III — фергусониты из сподуменовых пегматитов сильно альбитизированных; VII — форманиты из альбитизированных пегматитов; IV, V, VI — из щелочных пегматитов, альбититов и окварцованных альбититов; IV — фергусониты из щелочных гранитов; V — фергусониты из альбититов; VI — фергусониты из окварцованных альбититов

II. Фергусонит из гранитных урано-редкоземельных пегматитов. Характерная особенность фергусонитов этого типа — наличие резко выраженного иттербиевого максимума (рис. 26, IIа, б, в) и несколько хуже проявленного диспрозиевого. В большинстве случаев иттербий резко превалирует над диспрозием. Содержание в них элементов цериевой группы незначительно. Фергусонит гранитных пегматитов этого типа можно отнести к селективным иттербиевым минералам.

III. Фергусонит из гранитных, сильно замещенных альбитизированных сподуменовых пегматитов. Весьма замечательной особенностью этого фергусонита является совершенно иной состав редких земель. От фергусонитов предыдущего типа он резко отличается незначительным содержанием иттербия и появлением двух четко выраженных максимумов: диспрозиевого и неодимиевого; при этом содержание неодимия в них близко к церию (рис. 26, III). Фергусонит в этом случае необходимо относить к комплексным минералам.

IV. Фергусонит из амазонитовых пегматитов. Характерная особенность состава редких земель в этом типе фергусонита — наличие наряду с диспрозиевым максимумом, резко выраженного цериевого, т. е. в них всегда  $Ce > Nd$  (рис. 26, IV). Фергусонит этого типа также должен рассматриваться как комплексный минерал.

V. Фергусонит из метасоматических пневматолито-гидротермальных образований. В тех случаях, когда процессы альбитизации развиваются автосоматически среди массивов нефелиновых сиенитов, встречающиеся в них фергусониты по составу редких земель весьма близки к фергусонитам из альбитизированных гранитных пегматитов и характеризуются наличием двух максимумов: неодимиевого ( $Nd > Ce$ ) и диспрозиевого ( $Dy < Yb$ ) (рис. 26, V).

VI. Фергусонит, появляющийся при развитии процессов альбитизации и последующего окварцевания. Этот фергусонит характеризуется наличием только одного резко выраженного диспрозиевого максимума (рис. 26, VI), т. е. в этом случае он является селективным диспрозиевым минералом.

Из приведенного материала видно, что относить фергусониты к селективным минералам ни в коем случае нельзя. В одних типах месторождений фергусонит является существенно иттербиевым минералом (незамещенные гранитные пегматиты), в других — диспрозиево-иттербиевым (акцессорный фергусонит в гранитах), в третьих — существенно диспрозиевым (кварцевые альбититы, связанные с граносиенитами), в четвертых — комплексным с цериево-диспрозиевым (щелочные пегматиты) или неодимиево-диспрозиевым (альбитизированные щелочные породы и альбитизированные гранитные пегматиты) максимумами.

Анализ имеющихся данных по содержанию индивидуальных элементов группы редких земель в различных генетических типах фергусонита позволяет сделать некоторые общие заключения о направленности геохимической эволюции редкоземельных элементов в ходе развития постмагматических образований, связанных с гранитными и щелочными интрузивными комплексами.

При рассмотрении изменения в ходе развития процессов минералообразования отношения суммы редких земель иттриевой группы к сумме редких земель цериевой группы и поведения отдельных редкоземельных элементов можно прийти к следующим выводам.

1. В фергусонитах из гранитных пегматитов происходит по сравнению с аксессуарными фергусонитами в гранитах резкое накопление иттриевых земель по отношению к цериевым. Поскольку эта закономерность наблюдается и для монацитов, а также для ряда других редкоземельных минералов, то ее, очевидно, можно рассматривать как некоторую общую тенденцию развития процесса.

2. При интенсивном проявлении в пегматитах альбитизации редкие земли иттриевой группы становятся более подвижными, чем цериевые, и легко выносятся, благодаря чему наблюдается обогащение цериевыми редкими землями. Аналогичное явление наблюдалось и для других редкоземельных минералов А. П. Калитой (1959 г.) и А. С. Павленко, Э. Г. Вайнштейном и Н. В. Туранской (1959 г.). Этим объясняется то обстоятельство, что по составу редких земель фергусониты из альбитизированных участков пегматитов характеризуются резко пониженным содержанием иттриевых земель и повышенным цериевых и весьма близки к фергусонитам из щелочных пород.

3. Кривые, показывающие отношение  $Yb : Dy$  и  $Ce : Nd$ , ведут себя совершенно идентично кривой отношения  $\Sigma(Y) : \Sigma(Ce)$ , т. е. в ходе образования пегматитов иттербий накапливается по отношению к диспрозию, а церий по отношению к неодимию; при развитии же в них альбитизации иттербий оказывается более подвижным, чем диспрозий, а церий более подвижным, чем неодимий.

4. При развитии постмагматических процессов, генетически связанных со щелочными интрузиями, наблюдается резкое накопление иттриевых земель в фергусонитах, образующихся на последних этапах метасоматических процессов, связанных с наиболее поздними интрузивными фазами щелочных комплексов (граносиениты — кварцевые сиениты). Поэтому по соотношению в них  $\Sigma(Y) : \Sigma(Ce)$  они приближаются к фергусонитам гранитных пегматитов, тогда как фергусониты щелочных пегматитов и альбитизированных щелочных сиенитов близки к фергусонитам из альбитизированных сподуменовых пегматитов.

Таким образом, отношения в фергусонитах  $\Sigma(Y) : \Sigma(Ce)$ ,  $Yb : Dy$  и  $Ce : Nd$  могут рассматриваться как индикаторные, позволяющие судить о связи фергусонитов с различными интрузивными породами и с различными генетическими типами месторождений.

Фергусониты различных генетических типов месторождений отличаются друг от друга по содержанию индивидуальных и редкоземельных элементов. Фергусониты из гранитов и гранитных пегматитов, не затронутых процессами альбитизации, характеризуются максимальным содержанием иттербия и в меньшей степени диспрозия, т. е. в них резко преобладают редкие земли иттриевой группы. Фергусониты из щелочных пород и пегматитов, а также из альбитизированных гранитных пегматитов отличаются появлением наряду с диспрозиевым максимумом также неодимиевого, т. е. тоже повышается содержание цериевых земель. Наконец, самые поздние окварцованные альбититы граносиенитов вновь характеризуются увеличением иттриевых редких земель, что проявляется в появлении резко выраженного диспрозиевого максимума.

На основании изучения распределения редких земель в фергусонитах различных типов можно сделать некоторые выводы о геохимической эволюции редких земель в магматическом, пегматитовом и пневматоли-то-гидротермальном процессах. Несомненно, что выделение различных редкоземельных элементов зависит в первую очередь от рН среды, что увязывается с различной их основностью. В кислой среде накапливаются в первую очередь иттербий и диспрозий (при этом иттербий значительно подвижнее диспрозия), а в щелочной — неодимий и иногда церий.

Типичными индикаторными отношениями для этих минералов являются:  $\Sigma(Y) : \Sigma(Ce)$ ,  $Yb : Dy$  и  $Ce : Nd$ .

Кривые состава редкоземельных элементов фергусонитов различных генетических типов месторождений характеризуются наличием устойчиво проявляемого диспрозиевого максимума, который, очевидно, можно рассматривать как индивидуальный максимум фергусонитов. Все другие максимумы, отмечающиеся на этих кривых, отражают особенности геохимических процессов, которые сопровождали отложение фергусонита. Можно лишь отметить, что окварцевание еще более подчеркивает этот пик (рис. 26, VI). При альбитизации появляется дополнительный пик на неодимии (возрастает суммарное содержание цериевых редких земель — рис. 26, III, V). В фергусонитах из урано-редкоземельных пегматитов резко возрастает сумма редких земель иттриевой группы и отчетливо проявляется дополнительный пик на иттербии (рис. 26, III). В щелочных гранитах существенно возрастает церий (рис. 26, IV).

### Пересчет химических анализов

Пересчеты химических анализов фергусонитов в основном осложняются наличием значительных количеств редкоземельных элементов. Однако, если имеются данные по разделению редких земель, то анализы фергусонитов хорошо пересчитываются на формулу типа  $ABX_4$ . В составе фергусонитов ведущую роль играют редкоземельные элементы, слагающие от 64 до 87—90% состава катионов группы А. Вследствие этого индивидуальный состав редкоземельных элементов, естественно, оказывает существенное влияние на расчет формул минерала. Таким образом, для фергусонитов и форманитов можно предложить следующую формулу:  $(TR)(Nd, Ta, Ti)O_4$ . В иттротанталитах в составе катионов группы А значительная роль принадлежит железу и кальцию, в связи с чем формула примет вид:  $(TR, Fe, Ca)(Nb, Ta)O_4$ .

### Классификация

Классификацию минералов структурного типа фергусонита (как и других тантало-ниобатов) целесообразно производить, исходя из структурных особенностей этих минералов и их состава. В основу их подразделения следует положить состав катионов группы В. По соотношению ниобия и тантала здесь выделяется два минеральных вида: ниобиевый — фергусонит и танталовый — форманит. В танталовом ряду имеются разновидности, обогащенные ниобием — иттротанталит, а в ниобиевом титаном — ризёрит.

По составу катионов группы А фергусонит и форманит не различимы и характеризуются преимущественным развитием редкоземель-

ных окислов. Несколько отличен от них иттротанталит, в составе которого отмечаются не только редкие земли, но также железо и кальций.

Минералы встречаются преимущественно в метамиктном состоянии, но имеются и кристаллические разновидности. Первые, будучи прокаленными, рекристаллизуются в тетрагональную модификацию, которая трансформируется в моноклинную  $\beta$ -фазу. Среди кристаллических фер-

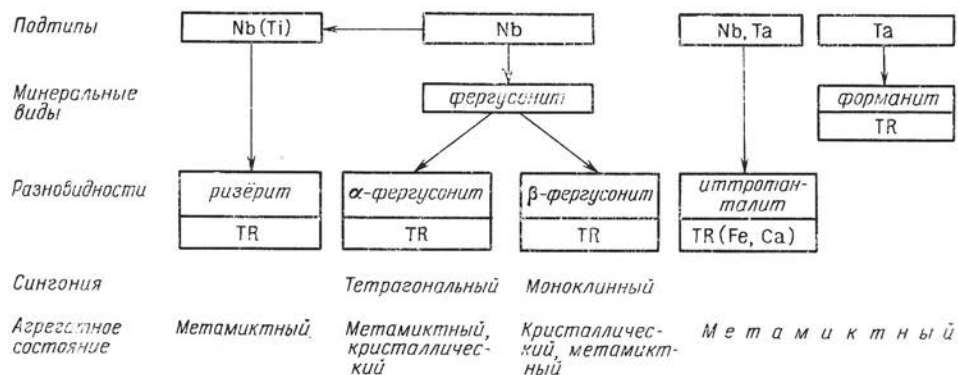


Рис. 27. Схема классификации минералов структурного типа фергусонита

гусонитов встречаются как тетрагональные ( $\alpha$ -фергусониты), так и моноклинные ( $\beta$ -фергусониты).

Таким образом, систематику минералов структурного типа фергусонита можно представить в виде схемы, изображенной на рис. 27.

### Физические свойства

Для минералов структурного типа фергусонита характерны их морфологические особенности, позволяющие в ряде случаев уверенно отличать эти минералы от других тантало-ниобатов (табл. 22). Удлиненно призматические кристаллы часто боченковидной формы позволяют визуально отличать фергусониты от кубических титано-тантало-ниобатов структурных типов перовскита и пироклора. Между собой минералы структурного типа фергусонита практически не различимы. Лишь по плотности можно выделить среди них форманит.

Спайность, как правило, отсутствует. Иногда она довольно ясно выражена по (001) и плохо по (111). Двойники у фергусонита обычно не встречаются. В анизотропном кристаллическом фергусоните со Среднего Урала встречались тонкие двойники по двум взаимно перпендикулярным направлениям, что особенно хорошо наблюдалось в шлифах (Нефедов, 1956).

Излом, как и у всех метамиктных минералов, раковистый, полураковистый, неровный. Твердость колеблется от 5,0 до 7,0. Микротвердость 689—870 кг/мм<sup>2</sup> (в том числе форманит).

Плотность варьирует в широких пределах от 4,18 до 7,03 г/см<sup>3</sup>. При этом наименьшие значения плотности характерны для гидратированных разновидностей.



Цвет минералов варьирует от желтого до темно-бурого различных оттенков и почти черного. На поверхности зерна фергусонита часто изменены вторичными процессами и потому изменяют свой цвет до желтого и серого светлых тонов. Блеск смолистый до алмазовидного. Диэлектрическая проницаемость 4,00—4,96, рН суспензий 6,8—7,2, изредка до 7,5—7,7. Удельная магнитная восприимчивость  $(19,9—25,9) \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ .

Авторадиография с экспозицией 13 суток показала слабое потемнение пластинки у кристаллических разностей и весьма интенсивное — у метамиктных. ИКС дает полосу поглощения в области 833—718  $\text{см}^{-1}$  и максимум пропускания 950  $\text{см}^{-1}$  (Солнцева, 1961).

Оптические свойства рассматриваемых минералов мало выразительны и варьируют в зависимости от агрегатного состояния и от их принадлежности к  $\alpha$ - или  $\beta$ -фергусониту. Метамиктные фергусониты изотропны, кристаллические — анизотропны.

Метамиктные разновидности обычно рентгеноаморфные, в процессе прокаливании восстанавливают кристаллическое строение, претерпевая полиморфное превращение. Кристаллические разновидности, представленные либо  $\alpha$ -, либо  $\beta$ -формой, различаются сингонией и вследствие этого либо одноосные, либо двуосные. Оптический знак в том и в другом случае непостоянен и колеблется от (—) до (+). Двупреломление также варьирует.

А. И. Комковым (1957 г.) проведены исследования уральского анизотропного фергусонита, прокаленного при различных температурах, которые позволили установить, что структурные изменения фергусонита сопровождаются изменением его оптических свойств.

По мере нагревания угол оптических осей у фергусонита сначала увеличивается с 34 до 90°, а затем уменьшается до 11°. При достижении максимального значения происходит изменение оптического знака с (—) на (+). С повышением температуры увеличивается и двупреломление минерала. Следует подчеркнуть, что по оптическим свойствам этот минерал еще в естественном состоянии является моноклинным, а по лауэграмме он относится к тетрагональной модификации. Рентгенометрические данные показывают преобразования тетрагональной фазы в моноклинную лишь в интервале температур 750—900°.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что оптические методы более чувствительны к фазовым преобразованиям, чем рентгенометрические. Это было замечено нами при изучении продуктов прокаливании и других метамиктных титано-тантало-ниобатов, когда по оптическим свойствам фиксируется кристаллическое состояние минерала, в то время как рентгеновский метод показывает еще его аморфность.

В прозрачных шлифах под микроскопом кристаллический фергусонит обнаруживает бесцветную, серую, бурую, желтовато-зеленоватую и очень редко красновато-бурю окраску. Окраска обычно равномерная. Плеохроизма нет. Наблюдается трещиноватость. В метамиктных образцах окраска неоднородная. Участки густо окрашенные, темно-бурые и красно-бурые, сменяются совершенно обесцвеченными. Контакты чаще резкие.

Показатель преломления колеблется. У метамиктных разновидностей  $n=2,06—2,30$  обычно пониженный. У кристаллических  $n_{\text{ср}}=2,19—2,30$ . Фергусонит Якутии одноосный (—),  $n_0=2,28$ ,  $n_e=2,18$  (Прощенко,

## Физические свойства минералов структурного типа фергусонита

Свойства минералов	$\alpha$ -фергусонит	$\beta$ -фергусонит	Ризерит	Форманит	Иттриганталит
Сингония	Тетрагональная	Моноклиная	Тетрагональная	Тетрагональная	Тетрагональная
Облик кристаллов	Призматический по (001), клиновидный	Дипирамидальный	—	Таблитчатый	Призматический, реже таблитчатый
Слайность	—	По (001) и плоская по (111)	Незаметна	—	Неясная по (010)
Излом	Раковистый, до неровного	Мелкораковистый, неровный	Раковистый	Раковистый	Мелкораковистый
Твердость, кг/мм <sup>2</sup> по Моосу	5—6,5	5—6,5	5—6	6—7	5—5,5
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,30—6,03	5,65—5,82	4,18—5,30	6,17—7,03	5,42—5,92
Цвет	Буро-черный, буро-серый, темно-серый, бурый, оранжевый	От кремово-желтого и светло-бурого до черного	Зеленовато-желтый, буровато-бутильно-зеленый	Черный с коричневым оттенком	Черный, бурый
Блеск	Стеклянный до алмазовидного, смолистый	Стеклянный до полуметаллического, алмазного (жирный)	Стеклянный, жирный	Металлический, жирный, смолистый	Полуметаллический, стеклянный, жирный

Удельная магнитная восприимчивость $\mu \cdot 10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	19,9—25,9	—	—	—	—	—
Диэлектрическая проницаемость	4,00—4,96	4,19—4,35	—	—	—	—
Экзопик рекристаллизации, °С	620—763	Нет	Нет	Нет	Нет	—
Агрегатное состояние	Метамиктный	Кристаллический	Кристаллический	Метамиктный	Метамиктный	Метамиктный
Цвет в проходящем свете	Светло- и буровато-желтый, красно-бурый, буро-булыжно-зеленый	Серо-бурый, золотисто-бурый	Серый, золотисто-бурый	Золотисто-бурый до бурого с серовато-зеленоватым оттенком	Светло-коричневый с красным оттенком; оливково-зеленый; желтый, бесцветный	Красно-бурый, желтый
$n_g$	2,28 (2,15—2,19)	2,28 ± 0,02	2,28 ± 0,02	2,06—2,10	2,14	2,15 ± 0,02
$n_m$	2,06—2,30	2,18	2,18 ± 0,02	—	—	—
$n_p$	—	0,08 (0,002)	до 0,040—0,080	—	—	—
$n_g - n_p$	Изотропный	Одноосный (-) (+)	30°—35° (-) (+)	Изотропный	Изотропный	Изотропный
Оптический знак	Изотропный	Одноосный (-) (+)	30°—35° (-) (+)	Изотропный	Изотропный	Изотропный

1965). Уральский фергусонит двуосный (—),  $2V=34^\circ$ ,  $n_g \geq n_m = 2,28$ ,  $n_p = 2,18$  (Нефедов, 1965). Двупреломление от 0,002 до 0,008—0,010, другие разности имеют высокое двупреломление 0,040—0,080. Увязать оптические свойства фергусонитов с составом не представилось возможным.

В отраженном свете минерал светло-серый, изотропен. Внутренние рефлексы по степени просвечиваемости неоднородны (от сильных у светлоокрашенных разностей, до трудно различимых у темноокрашенных). Цвет их также колеблется от светло-бурого до красновато-бурого.

Для метамиктного фергусонита И. Грей и А. Миллман (1962 г.) приводят следующие данные по дисперсии  $R$ : синий цвет 23,2; зеленый 18,4; желтый 14,2; оранжевый 14,3; красный 13,7.

При нагревании метамиктные разновидности приобретают кристаллическое строение и затем претерпевают полиморфное превращение. Температура рекристаллизации фергусонитов (максимум экзотермической реакции  $630\text{—}765^\circ\text{C}$ ) и переход тетрагональной модификации в моноклинную (обычно выше  $825^\circ\text{C}$ ) непостоянны и зависят от условий образования. После прокаливания выше  $1000^\circ\text{C}$  обычно наблюдается моноклинный фергусонит. Термические исследования фергусонитов показали, что кристаллический фергусонит на дифференциальных кривых нагревания не имеет термических эффектов.

Метамиктные фергусониты характеризуются двумя типами кривых нагревания.

1. Кривые нагревания с одним экзотермическим эффектом. На кривых нагревания этого типа практически отсутствует эндотермический эффект, связанный с выделением воды. В интервале температур от  $650$  до  $700^\circ\text{C}$  наблюдается четкий экзотермический эффект, характер которого (как и температура максимума реакции) варьирует. В одних случаях это довольно острый пик, а в других — экзотермический эффект в виде плавного «горба». Этот эффект связан с переходом минерала из метамиктного состояния в кристаллическое. В двух образцах, прокаленных до  $1300^\circ\text{C}$ , зафиксированы еще два экзопика, незначительных по величине, один из которых устанавливает начало появления второй полиморфной модификации фергусонита ( $1000\text{—}1025^\circ\text{C}$ ), а после другого отмечается только моноклинная фаза ( $1120\text{—}1180^\circ\text{C}$ ).

2. Кривые нагревания с двумя экзотермическими пиками. На этих кривых нагревания всегда наблюдается эндотермический эффект в виде весьма плавного прогиба с максимумом  $160\text{—}200^\circ\text{C}$ , связанный с выделением воды.

Экзотермические реакции протекают в двух температурных интервалах:  $400\text{—}675^\circ\text{C}$  (с максимумом  $530\text{—}575^\circ$ ) и  $550\text{—}800^\circ\text{C}$  (с максимумом  $735\text{—}765^\circ$ ). Обе реакции взаимосвязаны между собой и разделены температурным интервалом, близким к  $200^\circ$ . Второй экзотермический эффект обусловлен переходом минерала из метамиктного состояния в кристаллическое. Природа первой экзотермической реакции окончательно не выяснена. Есть основания считать, что она связана с окислением урана или редкоземельных элементов. Систематически на кривых нагревания этого типа отмечается слабый экзотермический пик, связанный с появлением моноклинной модификации.

В фергусонитах отмечается непостоянное количество воды от 1,5 до 6—8% (обычно 2—5%).

Кривые обезвоживания свидетельствуют о том, что выделение воды начинается со 100—200° С и идет интенсивно до 400—500° С, после чего обычно потеря в весе не устанавливается.

## II. ОСТРОВНАЯ — «ГРУППОВАЯ» СТРУКТУРНАЯ ГРУППА

Единственным представителем этой группы среди титано-тантало-ниобатов является структурный тип симпсонита.

### СТРУКТУРНЫЙ ТИП СИМПСОНИТА

В рассматриваемом структурном типе в настоящее время установлен лишь один минерал — симпсонит.

### Кристаллическая структура

Раздел написан по данным С. В. Борисова и Н. В. Белова (1962). Симпсонит  $Al_4Ta_3X_{14}$  представляет собой своеобразный структурный тип среди тантало-ниобатов, который сродни лишь синтетическим образованиям с группами В-октаэдров и который можно определить как островной «групповой» тип по месту и распределению основного В-компонента в структуре. Кристаллическая структура минерала характеризуется гексагональной элементарной ячейкой с размерами:  $a=7,38 \text{ \AA}$ ;  $c=4,51 \text{ \AA}$  при пространственной группе  $C_3^1 - P3$  и содержит  $Al_4Ta_3O_{13}(F, OH)$ . Структура представлена на рис. 28. Она построена на А- и В-октаэдрах, чередующимися по осевым направлениям в определенном порядке, так что В-октаэдр (Та) не имеет общих ребер с А-октаэдрами (АI). Октаэдры сильно искажены. Структуру можно рассматривать как слоистую при заселении слоев разноименными ионами, но так, что заселенными оказываются три или четыре октаэдра (в первом и во втором слоях), которые чередуются с «пустыми» октаэдрами с периодом повторяемости в семь октаэдров: заселенные октаэдры верхнего слоя оказываются над «пустыми» октаэдрами нижнего слоя. В-октаэдры через общие ребра связаны в трехчленные группы — островки с общим О (кислород) в центре. Такие групповые В-островки характерны для тантало-ниобатов со сравнительно малыми по величине ионами А и помимо соединений АI отмечены среди тантало-ниобатов лития, в кристаллической структуре которых при октаэдрической координации и А и В в структурном типе каменной соли отмечают ся группы из В-октаэдров.

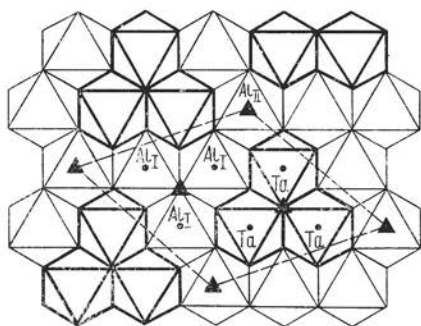


Рис. 28. Структурный мотив симпсонита; показаны элементарная ячейка, положение тройных осей и занятые октаэдры двух слоев плотнейшей упаковки (Та-октаэдры на высоте 1/4 и АI-октаэдры на высоте 1/4)

## Рентгенометрические исследования

Проведенное рентгенометрическое исследование целого ряда образцов симпсонита (образцы С. А. Горжевской, В. В. Матиаса) обнаруживает редкое постоянство структурных параметров  $d/I$ ,  $a$  и  $c$ , которое связано с чистотой минерала, лишенного изоморфных примесей. Соединение  $AlNbO_4$  не изоструктурно с симпсонитом. Растворимость ниобия в симпсоните ( $Al_4Ta_3O_{14}$ ) ограничена. Межплоскостные расстояния симпсонита приведены в табл. 23.

Таблица 23

**Значения межплоскостных расстояний симпсонита**

Образец Бразилии			Образец 685		
$hkl$	$d/n$	$I$	$d/n$	$I$	
101 $\bar{0}$	6,29	9	6,360	6	
0001	4,47	18	4,493	6	
10 $\bar{1}$ 1	3,66	45	3,669	9	
2020	3,19	18	3,183	5	
11 $\bar{2}$ 1	2,84	86	2,849	9	
20 $\bar{2}$ 1	2,59	23	2,598	7	
21 $\bar{3}$ 1	2,43	18	2,411	7	
00 $\bar{0}$ 2	2,24	14	2,250	3	
21 $\bar{3}$ 1	2,12	68	2,126	8	
{	11 $\bar{2}$ 2, 30 $\bar{3}$ 1	1,92	23	2,922	6
	20 $\bar{2}$ 2	1,84	18	1,842	4
31 $\bar{4}$ 0	1,76	36	1,769	5	
31 $\bar{4}$ 1, 21 $\bar{3}$ 2	1,64	100	1,647	10	
40 $\bar{4}$ 0	1,59	9	1,597	9	
30 $\bar{3}$ 2	1,54	9	1,548	2	
0003, 40 $\bar{4}$ 1	1,50	23	1,505	5	
10 $\bar{1}$ 3, 32 $\bar{5}$ 0	1,46	18			
32 $\bar{5}$ 1, 41 $\bar{5}$ 0	1,39	96	1,394	9	
20 $\bar{2}$ 3	1,36	27			
41 $\bar{5}$ 1	1,33	45	1,331	6	

Продолжение табл. 23

Образец Бразилии			Образец 685	
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
40 $\bar{4}$ 2	1,30	18		
21 $\bar{3}$ 3, 50 $\bar{5}$ 0	1,28	55	1,275	6
32 $\bar{5}$ 2, 50 $\bar{5}$ 1	1,22	50	1,230	6
42 $\bar{4}$ 0	1,21	27	1,208	4
41 $\bar{5}$ 2, 33 $\bar{6}$ 1	1,18	45	1,186	6
22 $\bar{4}$ 3, 42 $\bar{6}$ 1	1,17	27	1,167	4
31 $\bar{4}$ 3, 51 $\bar{6}$ 0	1,15	37	1,146	6
0004	1,13	32	1,120	3
10 $\bar{1}$ 4, 51 $\bar{6}$ 1	1,11	14		
50 $\bar{5}$ 2, 40 $\bar{4}$ 3	1,09	18	1,095	4
33 $\bar{6}$ 2	1,08	23	1,078	4
60 $\bar{6}$ 0, 42 $\bar{6}$ 2	1,06	36	1,065	7
20 $\bar{2}$ 4, 32 $\bar{5}$ 3, 43 $\bar{7}$ 0	1,05	50	1,050	7
60 $\bar{6}$ 1	1,04	55	1,087	6
	1,02	91	1,027	2
30 $\bar{3}$ 4, 52 $\bar{7}$ 1	0,998	40	1,000	2
			0,999	8
			0,986	3
<i>a</i>	7,377		7,367	
<i>c</i>	4,514		4,503	

## Химический состав

Химический состав симпсонита в настоящее время охарактеризован 10 анализами, которые показывают, что этот минерал является танталатом алюминия. Содержание  $Ta_2O_5$  варьирует от 60,0 до 73,5% при содержании  $Nb_2O_5$  до 2—3% (в одном случае 6%). Количество  $Al_2O_3$  составляет 16,75—26,15%. Следует отметить, что пониженные содержания  $Al_2O_3$  16,75—18,64% установлены лишь в симпсоните из Западной

Австралии, а в других симпсонитах количество  $Al_2O_3$  более постоянно (22,6—26,1) и близко к теоретическому. Помимо основных компонентов в составе симпсонита отмечается значительное количество второстепенных элементов. В отдельных анализах в повышенных количествах отмечаются  $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $FeO$ ,  $SnO_2$ ,  $SiO_2$ . Остальные ( $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $MnO$  и  $F$ ) встречаются в количествах не более 0,5%. Постоянным компонентом симпсонита является вода (0,5—1,5%).

Интересно, что симпсониты из Западной Австралии несколько обеднены алюминием, содержат в повышенном количестве  $CaO$  (3,2—3,4%), в то время как в других анализах содержание  $CaO$  не более 0,5—1,5%. В качестве постоянной примеси в симпсоните отмечается  $SnO_2$  (0,4—2,0%), что весьма характерно для оловоносных пегматитов.

### Физические свойства

**Морфология кристаллов.** Кристаллы таблитчатые по (0001) или короткопризматические (см. рис. 5), а также бипирамидальные (Южная Родезия). На гранях призм отмечается вертикальная штриховка и видциальные формы. Спайность, совершенная по двум направлениям, установлена лишь для симпсонита из СССР. Для «калогерасита» отмечается совершенная спайность по (0001). Хрупок. Излом раковистый. Твердость 6,5—7,5. Микротвердость 1434—1690 кг/мм<sup>2</sup> при нагрузке 100 г, что отвечает по шкале Мооса 7,8—8,3.

Плотность 6,27—7,3 г/см<sup>3</sup> (вычисленная 6,83). Цвет кремовый, бледно-желтый, бесцветный, светло-коричневый. В порошке белый. Блеск алмазный; с поверхности тусклый. Характерно свечение в коротких ультрафиолетовых лучах от ярко-голубого до желтого; в катодных лучах имеет светло-голубоватое свечение. Инфракрасный спектр в области 909—714 см<sup>-1</sup> характеризуется тремя интенсивными полосами, не свойственными группе  $TaO_4$ , что подтверждает правильность новой формулы (Л. С. Солнцева, 1961 г.). Диэлектрическая проницаемость 4,10.

Обращает на себя внимание светлая окраска, не свойственная тантало-ниобатам, которая сближает минерал с шеелитом. Сходство этих минералов усугубляется их одинаковым голубым свечением в катодных лучах. Однако симпсонит резко отличается от шеелита в проходящем свете высоким двупреломлением. Главное различие этих минералов — парагенетические ассоциации. Весьма характерной особенностью симпсонита, отличающей его от других титано-тантало-ниобатов, является высокая твердость 1434—1690 кг/мм<sup>2</sup> в сочетании с высокой плотностью 6,27—7,3 г/см<sup>3</sup>.

**Оптические свойства.** В проходящем свете бесцветный, прозрачный. Одноосный (—), с высоким двупреломлением. Первоначальное указание Х. Баулея на положительный знак в дальнейшем не подтвердилось. Показатели преломления невысокие:  $n = 2,035—2,06$ ;  $n_e = 1,976—2,03$ ;  $n_o - n_e = 0,039—0,058$ .

В отраженном свете серый. Отражательная способность 11,5—12,0%.  $\Delta R$  незаметно. Анизотропен. Сильные внутренние рефлексы бесцветные до соломенно-желтых. Полируется плохо, в связи с чем поверхность шлифа обычно ямчатая.



### III. ЦЕПОЧЕЧНЫЕ СТРУКТУРЫ

#### СТРУКТУРНЫЙ ТИП ПРОИЗВОДНЫЙ ПО КОРУНДУ

Кристаллическая структура типа  $A_4B_2O_9$  встречается у широкого круга синтетических соединений тантала и ниобия. Структура является производной по корундовой путем упорядочения в размещении ионов  $A$  и  $B$  по позициям  $Al$  в корунде (или  $Fe$  в гематите). Характер сочленения  $B$ -октаэдров позволяет рассматривать структуру как цепочечную. Структура характеризуется гексагональной элементарной ячейкой, размеры которой определяются ионными радиусами  $A$  и  $B$  при пространственной группе  $R3c$ . Координационные полиэдры и  $A$ - и  $B$ -октаэдры связаны в цепочки, тянущиеся вдоль оси  $c$ ; в цепочке два соседних октаэдра делят общую грань; между парами — связь через общую вершину при чередовании в указанном направлении  $2A$ - и  $1B$ -октаэдров. По существу цепочка непрямолинейна, пары октаэдров закручиваются вокруг оси  $c$ . Цепочки  $B$ -октаэдров создаются путем разделения вершин. В плоскости  $XU$  наблюдается чередование октаэдров  $A$  и  $B$ .

#### СТРУКТУРНЫЙ ТИП САМИРЕЗИТА

Среди титано-тантало-ниобатов этот структурный тип выделяется впервые. Во всей минералогической литературе самирезит рассматривается как богатый свинцом бетафит с отношением  $Pb:U=3:8$  (Дж. Дэна и др., 1951 г.; А. Г. Бетехтин, 1950 г. и др.). Впервые самирезит описан А. Лакруа (1912 г.) из бериллоносных пегматитовых жил о-ва Мадагаскар и отнесен к бетафиту. При этом было обращено внимание на высокое содержание в минерале свинца.

Ф. Махачки (Machatschki, 1932) также рассматривал самирезит как свинцовую разновидность бетафита, но выделил бетафит из структурного типа пирохлора, поскольку дебаеграмма прокаленного до  $1000^\circ C$  бетафита не могла быть полностью проиндифицирована в кубической сингонии. Это позволило ему выделить самостоятельный тип  $X_3Z_9(O, OH)_3$  и отнести сюда бетафит, самирезит и блонстрандит. Дебаеграмма самирезита, опубликованная в американской картотеке *XRDC*, показывает, что он резко отличается от минерала со структурой пирохлора.

Проведенные исследования показали, что самирезит характеризуется индивидуальной кристаллической структурой, которая ранее для тантало-ниобатов не отмечалась.

Кристаллическая структура минерала аналогична структуре синтетического тантала урана  $UTa_2O_8$ , полученного М. Гасперен (1957 г.). Индивидуальность минерала требует для него индивидуального названия. Поскольку он впервые встречен в Самирези (о-в Мадагаскар) и вошел под названием самирезит (бетафит) в *XRDC*, то за ним следует сохранить это название.

Самирезит представляет собой продукт изменения первичных тантало-ниобатов, по которым он развивается в виде псевдоморфоз. До последнего времени самирезит с о-ва Мадагаскар был единственной находкой этого минерала. Проведенными исследованиями круг минералов, имеющих дебаеграммы, аналогичные самирезиту с о-ва Мадагаскар, значительно расширен. Подобные минералы установлены в Сибири, Прибайкалье, на Алтае, Алдане, Урале.

В 1969 г. А. А. Ганзеевым и другими под названием плюмбобетафит описан минерал из Прибайкалья (см. табл. 25, ан. 23), откуда ранее был детально изучен авторами (С. А. Горжевская и др., 1965 г., 1971 г.) своеобразный тантало-ниобат (см. табл. 25, ан. 2 и 3), который оказался самирезитом.

Химический анализ плюмбобетафита и рентгенометрические данные вполне соответствуют изученному нами самирезиту, в связи с чем целесообразно отнести его к данному структурному типу. Помимо этого к структурному типу самирезита следует отнести ампангабит из Амбафотосикели и блонстрандит из Тонгафено (о-в Мадагаскар), а также обручевит северо-западной Карелии (С. А. Горжевская, Г. А. Сидоренко, 1969 г.). В этой же группе нужно рассматривать бетафиты о-ва Мадагаскар (М. Гасперен, 1957 г.) и бетафит Маньчжурии (Такубо и др., 1951 г.), которые при прокаливании ведут себя аналогично самирезитам. Возможно, к самирезитам следует также отнести плюмбониобит Танзании (Африка), который совершенно условно О. Хаузер, Л. Финк (1909 г.) рассматривают в структурном типе самарскита.

Первоначальное представление о самирезите как о свинецсодержащем минерале (А. Лакруа, 1912 г.; Machatschki, 1932) в настоящее время не подтвердилось. Имеющийся материал показывает, что самирезиты большей частью свинец не содержат. Следует обратить внимание на тот факт, что свинец в этих минералах, вероятно, имеет двойное происхождение. В значительной мере он является радиогенным, а в некоторых случаях, как это имеет место в месторождениях Сибири, наличие свинца обусловлено различиями кислотности — щелочности среды в процессе минералообразования.

### Кристаллическая структура

Самирезит является индивидуальным минеральным видом, образующимся как вторичный минерал по бетафиту, т. е. в условиях высокого содержания урана (С. А. Горжевская и др., 1969 г.). Естественное происхождение минерала доказывается его слабой дифракционной картиной с исходной пробы и после нагревания её при 300—500°С, т. е. ниже температуры экзотермического максимума на ДТА.

По рентгенографическим параметрам (структурным параметрам  $d$ ,  $l$ ,  $a$ ,  $c$ ) минерал идентифицируется с синтетическим танталатом урана, полученным, изученным и описанным М. Гасперен (1957 г.). В свою очередь  $U\text{Ta}_2\text{O}_8$  имеет кристаллическую структуру производную по  $U_3\text{O}_8$ . М. Гасперен дает следующую характеристику структуры танталата урана: ромбическая ячейка  $a=6,41$ ;  $b=11,10$ ;  $c=3,95$  Å;  $\rho=8,60$  ( $U_3\text{O}_8$  имеет ромбическую ячейку:  $a=6,70$ ;  $b=11,94$ ;  $c=4,14$  Å).

В кристаллической структуре  $U_3\text{O}_8$  содержится два сорта атомов урана, один из них и замещается на тантал, создавая следующую схему структуры: и Та и U имеют координационное число 6 (более или менее искаженные октаэдры), октаэдры Та образуют в направлении оси  $c$  цепи через поделенные вершины полиэдров;  $U_3\text{O}_8$  рассматривалась ранее как закись—окись, содержащая  $U^{4+}$  и  $U^{6+}$  при соотношениях  $U^{4+}O_2:U^{6+}O_2=1:2$ , и замещение любого из ионов урана на тантал ( $Ta^{5+}$ ) должно в этом предположении вести к перераспределению зарядов, т. е. к определенным структурным изменениям. Однако работой

А. Андерсена (1958 г.) по нейтроннографическому определению кристаллической структуры  $U_3O_8$  показано, что структура содержит  $2U^{5+}$  и  $1U^{6+}$  (согласуется с определением структурных моментов), а координационное окружение одного сорта урана — искаженный октаэдр, а другого — семивершинник с выделением ураниловых групп и пентагона в перпендикулярной плоскости. Последний тип координации свойствен урану и, по-видимому, сохраняется в  $UTa_2O_8$ , а место  $U^{5+}$  в структуре  $U_3O_8$  переходит к  $Ta^{5+}$  в структуре  $UTa_2O_8$ .

### Рентгенометрические исследования

Рентгенометрическому изучению всегда подвергался уже прокаленный при  $900-1000^\circ C$  минерал. Еще Ф. Махачки (Machatschki, 1932), а позже Дж. Такубо (1951 г.) обращали внимание на тот факт, что дебаеграммы некоторых прокаленных бетафитов не могут быть полностью проиндицированы в кубической сингонии, как ожидалось по форме выделений (преимущественно октаэдры), что собственно и позволило относить минерал к группе пирохлора. На дебаеграммах выделяются отражения кубической фазы с параметром  $a = 10,30-10,36 \text{ \AA}$  и отражения дополнительные.

В 1957 г. М. Гасперен провела диагностику фаз, образующихся при высокотемпературном прокаливании метамиктных бетафитов о-ва Мадагаскар, и показала, что дополнительными к кубической являются фазы типа  $UTa_2O_8$  и рутил-стриюверита. Поскольку ею при прокаливании до  $500^\circ C$  наблюдался только анатаз, а при  $1600^\circ C$  наблюдалась диссоциация  $UTa_2O_8$ , делается вывод о вторичном (лабораторном) происхождении этой фазы за счет «остатков» от пирохлора, потерявшего кальций при прокаливании.

Однако изучение ряда образцов в естественном состоянии и после прокаливании в диапазоне температур от  $300$  до  $1200^\circ C$  позволили установить, что для отдельных образцов уже достаточно  $300$  и  $500^\circ C$  для выявления фазы с кристаллической структурой типа  $U[Ta(Nb)]_2O_8$ , т. е. еще до температуры рекалесценции. В двух случаях чрезвычайно слабая картина того же типа наблюдалась на дебаеграмме исходной пробы. И в этом случае, и в случае низкотемпературного прокаливании фаза не сопровождается кубической (табл. 24).

Результаты экспериментального рентгенометрического изучения природных образцов самирезита позволяют сделать ряд обобщений.

1. Морфологически разнообразный минерал, представленный как псевдоморфозами октаэдрического облика, так и сплошной массой, при рентгенографическом изучении в естественном состоянии оказывается рентгеноаморфным (метамиктным) или слабо раскристаллизованным. В отдельных пробах единственной кристаллической фазой является анатаз.

2. При слабой раскристаллизации самирезита дебаеграмма в ряде случаев оказывается трудной для промера, но сопоставление ее с эталонами позволяет с определенной долей достоверности говорить о проявлении в этих случаях дифракционной картины типа  $UTa_2O_8$ .

3. Низкотемпературное ( $300-500^\circ C$ ) прокалывание усиливает эту картину, проявленную наиболее четко в одном из образцов при  $500$  и  $700^\circ C$ . В большинстве образцов прокалывание приводит к кристалли-

Значения межплоскостных расстояний самирезита в сопоставлении с  $UTa_2O_8$  и  $U_3O_8$  (гексагональный)

Сами резит Сибири			Образец $UTa_2O_8$			Образец $U_3O_8$		
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
001	3,962	8	001	3,94	60	001	4,10	64
110	3,177	10	110	3,20	100	110; 101	3,37	100
111	2,479	8	111	2,49	80	111	2,61	89
						210	2,21	Слабое
						002	2,06	
						211; 102	1,950	24
300	1,831	7	300	1,855	60			48
						301, 112	1,763	83
						220	1,693	22
301	1,668	7	301	1,676	80			
220	1,586	2	220	1,607	60	311	1,627	Слабое
						221	1,566	
						311, 212	1,512	35
221	1,474	3	221	1,487	60			Слабое
						302	1,419	
						003	1,374	38
302	1,347	2	302	1,351	40			8
						222	1,310	28
222	1,238	1	222	1,244	40	113	1,274	24
113, 410	1,197	2	113	1,218	60	411	1,225	34
			411	1,159	60			
411	1,149	3						
330	1,069	1	330	1,07	40			
412	1,024	2	412	1,034	60			
<i>a</i>	6,396			6,41			6,815	
<i>c</i>	3,88			3,95			4,136	

зации двух или трех фаз: самирезитовой и кубической типа пирохлора, которые при более высокотемпературном прокаливании дополняются третьей фазой типа рутил-стриюверита, что совпадает с представлениями М. Гасперен. Соотношение фаз определяется составом исходных проб.

4. Как правило, в образцах, обнаруживающих в естественном состоянии анатаз, при дальнейшем прокаливании преобладает фаза со структурой рутила. При этом параметры элементарной ячейки рутиловой фазы переменны и предполагают в исследуемых образцах серию рутил-стриюверит.

На примере другого хорошо раскристаллизованного образца при температуре  $750^\circ\text{C}$ , в котором обнаруживается лишь фаза типа  $UTa_2O_8$ , проведено индицирование дебаеграммы самирезита и определение размеров его элементарной ячейки.

Основные отражения индицируются в гексагональной сингонии,

давая параметры  $a=6,341$  и  $c=4,016$  Å, что при  $Z=1$  и  $M$  (молекулярном весе) = 336,726 дает  $\rho$  (расчетная плотность) = 3,996, что очень близко к экспериментально найденной величине. Предложенная авторами в 1965 г. тетрагональная ячейка не дает целочисленного значения  $Z$  (1,639), а  $\rho$  не согласуется с экспериментальным значением плотности.

Размеры элементарной ячейки самирезитов не остаются постоянными от образца к образцу. Изменяется и фазовый состав продуктов прокаливания образцов с повышением температуры прокалывания. Сопоставление параметров элементарной ячейки самирезитов и синтетических соединений позволяет предположить, что увеличение параметров, особенно  $a$ , может быть связано с повышенным содержанием в образце урана ( $U^{6+}$ ).

### Химический состав

Химические анализы образцов, отнесенных к структурному типу самирезита (табл. 25), выявляют непостоянство их состава; особенно значительные колебания отмечаются в составе катионов группы А.

По существу самирезиты являются титано-ниобатами с резким преобладанием ниобия над титаном. Содержания титана в самирезитах варьируют от 3—4 до 53 атомн. % при значительных колебаниях в соотношении ниобия к титану. Самирезиты отличаются невысокими содержаниями тантала (менее 10 атомн. %). Исключением является блонстрандит о-ва Мадагаскар, с максимальным количеством Та — около 30 атомн. % (рис. 29).

Весьма характерная примесь самирезитов —  $SiO_2$  (от 1 до 5,5 вес. %). Следует подчеркнуть, что кремнекислота является не механической примесью, а входит в состав рассматриваемых минералов. Постоянное содержание кремнекислоты хорошо увязывается с вторичным характером этих минералов, которые обычно представляют собой продукты изменения более ранних тантало-ниобатов.

Более «пестра» в смысле набора катионов и количественных соотношений элементов группа А, где ведущими катионами являются уран, редкоземельные окислы, а также кальций и свинец. По соотношению этих катионов самирезиты характеризуются комплексностью состава. Однако во всех случаях отмечается резкое преобладание урана над другими элементами, а соотношения кальция, редкоземельных окислов и свинца резко варьируют. При этом следует подчеркнуть, что свинец не является постоянным компонентом состава самирезитов.

Свинец может иметь радиогенное происхождение, хотя не исключена возможность также влияния состава вмещающих пород, как это установлено в самирезитах Сибири (Горжевская и др., 1965 г.). Самирезиты Сибири встречены в пегматитах, залегающих в биотит-рибекитовых (ан. 2 и 3, табл. 28) или аляскитовых гранитах (ан. 4, табл. 25). При общей близости химического состава самирезит из рудного тела, залегающего в аляскитовых гранитах, отличается некоторыми специфическими особенностями: полным отсутствием свинца и незначительным обогащением железом и кремнекислотой. Указанное обстоятельство связано скорее всего с различной степенью щелочности — кислотности среды, обусловленной составом гранитов и как следствие этого различным поведением этих элементов в процессе их эволюции.

Химический состав самирезитов, вес. %

Компоненты	Самирезит		Самирезит			Плюмбонобит (сн. самирезита)		Бломстрандит		Обручевит			
	Ав. 1	Ав. 2	Ав. 3	Ав. 4	Ав. 5	Ав. 6	Ав. 7	Ав. 8	Ав. 9	Ав. 10	Ав. 11		
	Ав. 1	Ав. 2	Ав. 3	Ав. 4	Ав. 5	Ав. 6	Ав. 7	Ав. 8	Ав. 9	Ав. 10	Ав. 11		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45,80	37,20	40,09	40,74	46,03	46,15	23,30	37,54	37,30	34,26	27,40		
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,70	3,39	0,60	3,39	1,20	1,18	28,50	5,47	7,28	7,50	12,44		
SiO <sub>2</sub>	—	1,01	4,57	5,02	—	—	—	3,78	3,20	8,63	5,40		
TiO <sub>2</sub>	6,70	10,18	5,51	8,06	0,90	1,20	10,80	6,29	2,74	4,11	5,43		
ZrO <sub>2</sub>	—	Не опр.	Нет	Не опр.	—	Следы	—	—	—	0,33	—		
SnO <sub>2</sub>	0,10	Не опр.	Не опр.	0,79	—	—	0,30	—	—	—	—		
FeO	1,06	—	—	—	5,15	5,70	1,35	—	—	—	—		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,67	2,30	4,58	—	—	—	4,30	3,52	6,05	10,25		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,74	1,59	Нет	1,10	0,17	0,28	—	—	1,40	1,50	0,58		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	Не опр.	Не опр.	0,31	—	—	—	—	—	—	—		
WO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	0,15	—	—	—	—	—		
CuO	—	—	—	—	1,21	—	—	—	—	—	—		
UO <sub>2</sub>	21,20	—	—	—	13,60	13,72	18,10	9,72	—	—	—		
UO <sub>3</sub>	—	—	12,69	—	—	—	—	—	10,50	9,22	7,80		
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	—	15,43	—	16,05	—	—	—	—	—	—	—		
ThO <sub>2</sub>	—	1,33	1,49	0,82	Нет	0,06	—	0,26	0,11	0,50	2,00		

TR	0,26	9,83	6,01	7,00	14,12	14,26	2,80	12,00	11,73	12,30	11,10
CaO	—	3,85	Нет	1,95	2,84	3,05	4,00	2,82	2,66	7,55	4,82
MgO	—	0,19	Нет	Нет	—	—	0,20	0,26	0,18	0,60	0,40
MnO	—	1,26	Не опр.	Не опр.	0,28	0,11	0,50	0,35	—	0,64	0,95
PbO	7,35	4,02	16,83	0,15	7,55	7,62	—	—	—	—	—
BaO	—	—	—	—	—	—	0,40	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	0,30	0,04	Не опр.	0,18	—	—	—	0,31	0,70	0,20	—
Na <sub>2</sub> O	—	0,25	Не опр.	0,16	—	—	—	2,43	2,03	0,41	0,71
F	—	Не опр.	Не опр.	0,42	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O $\pm$	12,45	9,57	9,65	10,24	6,23	6,79	9,60	14,25	15,70	10,73	10,62
Породы	Гранитные пегматиты, о-в Мадагаскар	Пегматиты биотит-рибекитовых гранитов, Сибирь	Пегматиты аляскитовых гранитов, Сибирь	Пегматиты Африка, Танзания, Марогоро	Пегматиты, о-в Мадагаскар, Тонгафено	Пегматиты, сев-зап. Карелия	Пегматиты, Приладожье				
Источник	A. Lacroix, 1912 г.	Материалы авторов	Материалы авторов	O. Hauser, L. Finck (1909 г.)	Дж. Дэна и др. (1951 г.)	А. П. Калига (1961 г.)		А. П. Калига (1961 г.)			

Компоненты	«Ампагабент»			«Бетафит»									«Плюмбобета-фит»
	Авг. 12	Авг. 13	Авг. 14	Авг. 15	Авг. 16	Авг. 17	Авг. 18	Авг. 19	Авг. 20	Авг. 21	Авг. 22	Авг. 23	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50,60	30,03	} 32,17	37,57	48,94	42,59	33,62	34,11	37,33	34,80	34,80	30,96	
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,75	0,77		1,24	—	1,67	3,62	4,94	—	1,46	Следы	1,00	1,64
SiO <sub>2</sub>	2,10	5,38	—	—	—	—	—	—	0,59	—	—	2,15	
TiO <sub>2</sub>	—	20,81	20,50	19,01	9,31	12,72	13,50	15,07	16,51	18,30	16,20	13,30	
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
SnO <sub>2</sub>	0,30	0,08	—	—	—	—	—	0,21	0,37	0,30	0,37	—	
FeO	7,20	5,27	1,89	1,66	1,48	2,19	1,94	3,23	2,25	—	—	—	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,20	0,39	—	—	1,08	3,08	—	—	0,42	2,87	0,50	1,14	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,10	1,50	—	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
WO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
CuO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
UO <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,67	—	7,33	—	—	—	—	—	
UO <sub>3</sub>	—	18,68	20,65	15,61	16,70	—	15,09	—	26,37	26,60	27,15	—	
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	12,50	—	—	—	—	18,62	—	21,11	—	—	—	15,43	
ThO <sub>2</sub>	1,30	0,06	—	—	0,74	—	—	1,19	1,30	1,30	1,12	0,15	
TR	9,20	4,35	—	3,67	3,42	2,83	1,75	2,04	3,73	1,50	1,00	4,63	



CaO	1,83	4,17	2,82	7,30	4,64	7,59	7,01	2,81	3,93	3,45	3,12	2,11
MgO	—	0,22	—	0,21	—	0,49	0,57	0,55	0,13	0,40	Следы	—
MnO	1,53	1,48	—	0,40	0,20	0,21	0,32	0,16	0,15	—	—	0,34
PbO	—	1,77	—	0,25	1,39	—	1,44	2,48	0,10	—	Следы	20,70
BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,14
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,38	0,83
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,51
H <sub>2</sub> O <sup>±</sup>	11,53	6,63	13,08	8,09	6,95	5,27	12,52	12,45	2,47	7,60	12,50	4,37

Породы	Пегматиты калевые, Африка	Южная Маньч- журья	Полево- шлатовые пегматиты, Вишневые горы	Пегматиты, Ильменские горы	Слюдя- ной пегма- тит, СССР	Амбалаторо, Амбалакото о-в Мадагаскар	Щелочные гранитные дайки, Сев. При- байкалье
Источник	А. Ластоix. (1912 г.)	J Takubo (1951 г.)	Е. Еськова и др. (1964 г.)	Б. А. Макароцкий и др. (1963 г.)	Г. П. Чер- ник (1927 г.)	А. Ластоix (1912 г.)	А. А. Ган- зев и др. (1969 г.)

В биотит-рибекитовых гранитах свинец и цинк фиксируются в ряде минералов гранитов и пегматитов, а именно в рибеките, ильмените и самирезите (табл. 26). Собственных свинцовых и цинковых минералов здесь не обнаружено.

В аляскитовых гранитах оба элемента, накапливаясь к концу процесса, фиксируются на поздних этапах формирования гранитов в виде

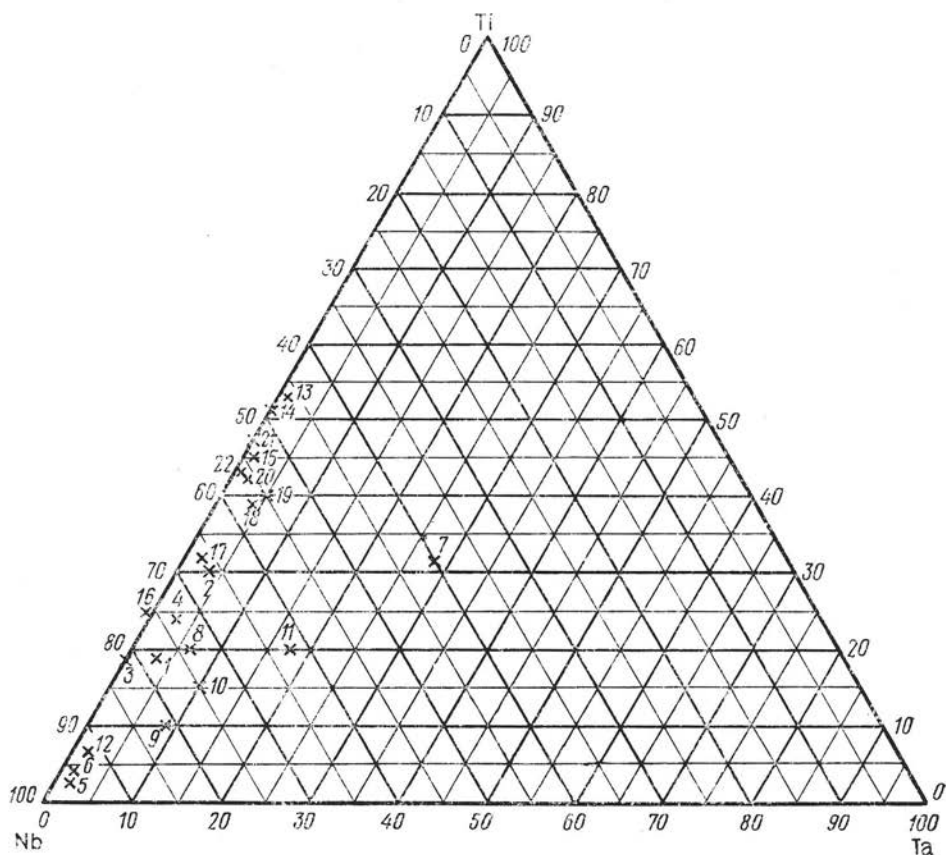


Рис. 29. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы В в самирезитах (атомн. %). Номера анализов соответствуют табл. 25.

самостоятельных минералов галенита и сфалерита в ассоциации с флюоритом. Состав этих гранитов, видимо, не способствовал рассеянию свинца и цинка в породообразующих минералах, и самирезит, а также ильменит, здесь не содержат этих элементов (см. табл. 26).

Кальций является постоянным компонентом самирезитов, но содержание его варьирует от 1,8 до 7,6 вес. %, это составляет от 20 до 65 атомн. % главных катионов группы А (рис. 30). По содержанию редкоземельных окислов среди самирезитов можно выделить две группы: бедные редкими землями (до 4,35 вес. %) и богатые редкими землями (более 6,0 вес. %). При этом выявляется следующая особенность

состава этих минералов: разности, более бедные редкими землями, обычно обогащены ураном (17,5—22,5%); в редкоземельных же разностях содержание урана не более 16%. Среди тех и других имеются как свинцовые члены, так и бессвинцовые. Однако редкоземельные разности обычно характеризуются более высокими содержаниями PbO (4—7,5%), чем разности без редких земель (1,5—2,5%).

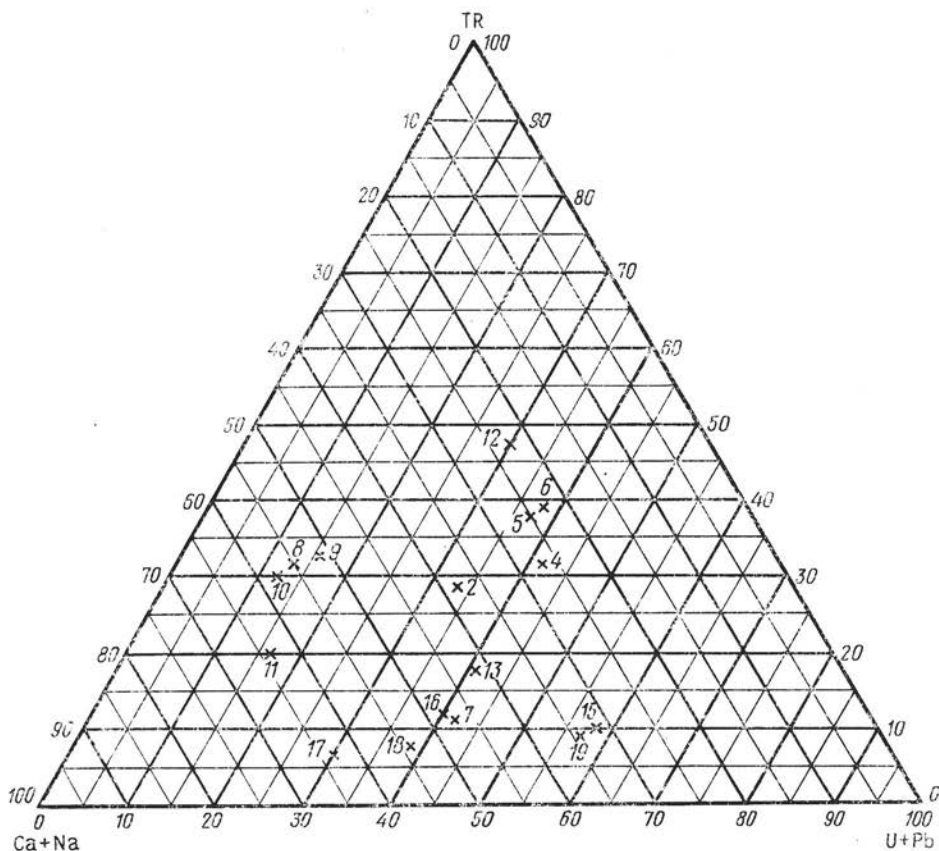


Рис. 30. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы А в самирезитах (в атомн. %). Номера анализов соответствуют табл. 25.

К структурному типу самирезита на основании рентгенометрических данных следует отнести некоторые бетафиты, которые до сих пор рассматривались в группе пирохлора, поэтому, естественно, интересно выяснить: каковы же соотношения самирезитов и собственно бетафитов по химическому составу? Сопоставление анализов самирезитов и бетафитов по группе В показывает, что соотношения ниобия, титана и тантала для них чрезвычайно близки. Однако у самирезитов намечается тенденция к обогащению ниобием, а у бетафитов — титаном. Так, около 50% самирезитов содержат титан в количестве менее 10 вес. %, в то время как около 75% анализов бетафитов показывают содержания  $TiO_2$  выше 10 вес. %, при этом половина бетафитов имеют  $TiO_2 > 15\%$ . Как

## Содержание свинца и цинка, %

Элементы	Вмещающие породы		Рудное тело		
	гранит	рибекит	рибекит	ильменит	самирезит
Аляскитовые граниты					
Pb	0,01	—	—	0,01	0,15
Zn	0,005	—	—	0,01	—
Биотит-рибекитовые граниты					
Pb	0,008	0,01—0,03	0,01—0,1	0,01	4,15
Zn	0,005	0,03—0,1	1—3	~1,00	—

среди самирезитов, так и среди бетафитов отмечаются различия, обогащенные танталом.

Анализ состава рассматриваемых минералов по группе А показывает, что самирезиты относятся в основном к группе бескальциевых минералов ( $\text{CaO} < 5\%$ ), а в бетафитах бедные кальцием различия составляют около 40%. Причем среди самирезитов не встречаются богатые CaO члены. Минерал обычно обогащен редкоземельными элементами. Бетафиты характеризуются широким диапазоном содержания CaO и представлены преимущественно урановыми разновидностями (70%).

Как видно из приведенных данных, химический состав самирезита не может служить основанием для отнесения их к данному структурному типу. По-видимому, «неопределенность» состава этих минералов объясняется их «вторичным» происхождением и, очевидно, в какой-то мере определяется составом того минерала, по которому он развивается.

Наблюдающиеся колебания в содержании отдельных компонентов при общей близости химического состава самирезитов на базе единой структуры свидетельствуют, с одной стороны, о постоянстве этой структуры, а с другой, о возможности широкого изоморфизма элементов.

## Состав редкоземельных элементов

Редкие земли в самирезитах характеризуются значительным постоянством. Большая часть анализов отличается комплексным составом редких земель с преимущественным преобладанием редкоземельных окислов цериевой группы и собственно иттрия. При этом помимо иттрия минералы характеризуются либо Ce—Nd максимумом при  $\text{Ce} > \text{Nd}$ , либо Sm—Gd (при  $\text{Gd} \geq \text{Sm}$ ). Однако известны самирезиты, в которых редкоземельные элементы представлены либо только церием, либо только иттрием, либо двумя этими элементами одновременно.

Обращает на себя внимание резко различный состав редких земель в самирезитах из Бурпалинского массива, взятых из разных рудных тел. По-видимому, это связано с различным составом вмещающих пород.

Значительная пестрота состава редких земель в самирезитах в какой-то мере является результатом их различного генезиса и в основном определяется, очевидно, «вторичным» характером этих минералов.

### Пересчет химических анализов

Пересчет химических анализов самирезитов представляет определенные трудности, поскольку минералы обладают сложным составом и содержат элементы переменной валентности. Валентное состояние железа и урана, встречающихся в минерале в значительных количествах, определить не всегда удается. Это обстоятельство влияет на соотношение катионов между группами А и В и на количество кислорода в формуле.

Произведенные пересчеты всех имеющихся анализов, без учета воды, показывают соотношение между катионами и анионами, близкое 3:6 (5,7—6,6). При этом не в одном анализе не получено соотношений 3:8, что требуется формулой  $UTa_2O_8$ , с которым самирезит имеет структурное родство. Очевидно, основной причиной этого является специфика состава рассматриваемых минералов.

Анализ химического состава этих минералов свидетельствует о широком изоморфизме элементов как среди катионов группы В, так особенно в группе крупных катионов. В составе катионов группы В пятивалентные катионы, т. е. катионы высшей валентности на  $\frac{1}{3}$  или на  $\frac{1}{4}$  часть замещены четырехвалентными и даже трехвалентными катионами. Иногда же соотношение  $V^{5+} : (V^{4+} + V^{3+})$  доходит до 1:1.

В группе крупных катионов отмечается еще большее разнообразие. Наряду с шестивалентным ураном обычно присутствуют четырехвалентный уран, редкие земли, кальций, свинец, натрий и др.

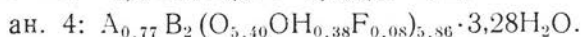
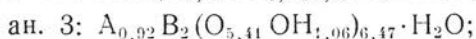
На долю катионов пониженной валентности приходится больше  $\frac{3}{4}$  состава всех крупных катионов. Преимущественное развитие в составе катионов группы А имеют редкие земли, кальций и свинец. При этом трехвалентные катионы (TR) слагают от 15—25 до 30—50% состава крупных катионов. Значительная доля участия в составе группы А падает на двухвалентные катионы (Са и Pb), которые встречаются в большинстве анализов (80% от общего числа) в количестве 35—55%, достигая иногда 60—65%.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что общая валентность катионов в группе В и особенно в группе А является заниженной относительно формулы  $UTa_2O_8$ . Средняя валентность крупных катионов близка к трем (от 2,4 до 3,45), а в группе В составляет 4,5.

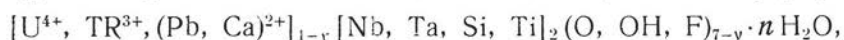
Существенное значение при расчете анализов имеет также вода, присутствующая в этом минерале в значительном количестве — обычно более 10 вес. % (лишь в отдельных анализах 5,0—8,0% и менее). Очевидно, вода в этих минералах выполняет различные функции. Судя по анализам самирезитов Сибири (ан. 2, 3, 4, табл. 25), в составе воды определенная роль принадлежит и гидроксильной группе. Наряду с ней присутствует молекулярная вода, которая, по всей видимости, не однотипна. Здесь есть адсорбированная вода и вода, связанная с метамиктным состоянием вещества. К сожалению, приходится констатировать, что при химическом анализе разные типы воды различаются плохо и

нет полной уверенности в правильности их определения. В большинстве же анализов вообще дается лишь общее содержание воды.

В качестве примера произведен пересчет анализов 2, 3 и 4 (табл. 25), для которых получены следующие схематические формулы:



Исходя из этого, для самирезитов, очевидно, можно предложить следующую типовую формулу:  $\text{A}_{1-x}\text{B}_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{7-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Но так как в природных соединениях группа А представлена  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{TR}^{3+}$ ,  $(\text{Pb}, \text{Ca})^{2+}$ , а в группе В кроме Nb имеются еще Ti и Si, то приходим к формуле



где  $y$  от 0 до 1.

Естественно, выведенная формула применима лишь в тех случаях, когда мы имеем дело с мономинеральной пробой, т. е. с полным замещением исходного первичного тантало-ниобата самирезитом; если же по данным рентгенометрических исследований, при рекристаллизации вещества собственная фаза самирезита сопровождается кубической фазой или рутилом, то расчет химического анализа производить только на формулу самирезита не рекомендуется.

### Классификация

Минералы структурного типа самирезита при общей близости химического состава на базе единой структуры характеризуются колебаниями в содержании отдельных компонентов, что обусловлено в значительной мере вторичным характером этих минералов (псевдоморфозы по более ранним тантало-ниобатам) и связано с различными условиями их образования. Анализ химического состава рассматриваемых минералов, несмотря на указанные трудности, все же позволяет произвести их классификацию.

В основу классификации рассматриваемых минералов целесообразно положить содержание титана. Тогда можно среди них выделить две группы: бедные титаном ( $\text{TiO}_2 < 10\%$ ) и обогащенные титаном ( $\text{TiO}_2 > 20\%$ ). В первой группе при этом обособляются минералы, содержащие свинец ( $\text{PbO} 4,0\text{—}20,0\%$ ), и минералы практически бессвинцовые ( $\text{PbO}$  не более  $1,5\text{—}2,0\%$ ). И те и другие являются урано-редкоземельными разновидностями, в которых уран и редкие земли присутствуют примерно в равных соотношениях — в количестве  $9\text{—}15\%$ . Свинцовые разновидности представлены самирезитом, плюмбониобитом и плюмбобетафитом. Поскольку впервые этот минерал вошел в минералогическую практику под названием самирезита, то следует это название сохранить, а плюмбониобит и плюмбобетафит считать синонимом самирезита. Среди самирезитов следует различать урановые самирезиты. Бессвинцовые, бедные титаном разновидности представлены образцами. Нам кажется целесообразным сохранить это название, но при этом следует помнить, что они не относятся к структурному типу пи-

рохлора, как это было сделано А. П. Калитой (1957 г.). В обручевитах обычно присутствует пятиокись тантала, содержание которой иногда достигает 12,5%. Бломстрандит следует считать танталовой разновидностью самирезита.

Минералы структурного типа самирезита, обогащенные титаном, включают в основном «бетафиты» и бломстрандит. Последнее название относится к разновидности, богатой танталом (ниобий и тантал присутствуют в равных количествах). Это название также известно в минералогической литературе, поэтому для этих минералов его можно оставить; но при этом разности, бедные танталом, называть титан-бломстрандитом. Все титановые разновидности являются существенно урановыми и не содержат свинца. Редкие земли в них имеют весьма подчиненное развитие.

### Физические свойства

Минералы структурного типа самирезита представляют собой продукты изменения более ранних тантало-ниобатов, по которым они обычно развиваются в виде псевдоморфоз. В силу специфики условий образования и особенностей состава первичных продуктов эти минералы характеризуются значительным непостоянством физических свойств.

Как видно из табл. 27, выделенные нами разновидности самирезитов не обладают индивидуальными свойствами, поэтому ниже дана характеристика физических свойств, в целом, для всего типа.

Минералы, как правило, рентгеноаморфны, характеризуются отсутствием спайности и раковистым изломом. Обычно весьма хрупкие. Встречается либо в виде одиночных кристаллов, либо в виде сплошных агрегатов неправильной формы.

О морфологии кристаллов самирезита судить очень трудно, поскольку те кристаллы, в виде которых он встречен, не являются его собственными формами, а представляют собой псевдоморфозы по кубическим тантало-ниобатам группы пирохлора. Чаще всего самирезит встречается в виде кристаллов, имеющих форму октаэдров. Иногда дает сростки из двух и более индивидов (рис. 31). Поскольку сам самирезит гексагонален, описанная форма кристаллов свидетельствует о вторичном происхождении минерала.

Окраска самирезита колеблется в широком диапазоне коричневого цвета от светлых янтарно-желтых тонов до шоколадных и темно-красных и бурых, переходящих в черный. Иногда отмечается зеленоватый оттенок. Светлые разности просвечивают; темные непрозрачны. Иногда характерен фарфоровидный облик минерала. Твердость минералов, измеренная на приборе ПМТ-3, колеблется от 135 до 524 кг/мм<sup>2</sup>, что соответствует твердости по шкале Мооса 3,6—5,7. Самирезиты характеризуются переменной плотностью (от 3,33 до 5,24 г/см<sup>3</sup>). Диэлектрическая проницаемость 4,74—6,63. Удельная магнитная восприимчивость (5,96—15,4) · 10<sup>-6</sup> см<sup>3</sup>/г; рН суспензии 5,5—7,2.

Минералы являются значительно радиоактивными. Радиоактивное вещество распределено в минералах обычно равномерно, что подтверждается равномерным характером треков.

Оптические свойства самирезитов также непостоянны: минералы в проходящем свете всегда изотропны, обычно трещиноваты, мономинеральны, но иногда содержат тончайшую насыщенную вкрапленность

Физические свойства минералов структурного типа самирезита

Свойства минералов	амирезит	Урановый самирезит	Обручевит	Бломстрандит	Титан-бломстрандит
Сингония	Гексагональная	Гексагональная	Гексагональная	Гексагональная	—
Параметры элементарной ячейки, Å: $a$ $c$	— —	6,432 4,042	6,340—6,354 3,995—4,075	6,370 4,003	— —
Характер выделений	Неправильные кристаллы, октаэдр	Октаэдрические кристаллы	Неправильные выделения	Неправильные выделения	Неправильные выделения, октаэдрические кристаллы
Слайность	Нет	Нет	Нет	—	—
Излом	Раковистый	Полураковистый	Раковистый	Раковистый	Раковистый
Твердость по Моосу	5—5,5	4,0—4,5	4,5—5,0	4,0—5,5	—
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,06—4,81	3,76—5,24	3,33—4,24	4,213—4,74	3,66—4,21
Цвет	Буровато-черный, темно-зеленовато-бурый, темно-бурый, светло-зеленовато-бурый, светло-бурый, светло-желтый	Желтый, янтарно-желтый	Шоколадный до черно-бурого, красно-бурый, бурый до светло-буро	Бурый, зеленовато-желтый, желтый	Темно-зеленый до черного, зеленый, желто-зеленый, желтый, ярко-желтый
Блеск	Стекло-желтый блестящий до алмазного, смоляной 5,96	Стекло-бурый, матовый	Стекло-бурый, до алмазного 8,76—15,4	Стекло-бурый	Стекло-бурый, смоляной
Удельная магнитная восприимчивость $\mu \cdot 10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	5,70—5,96	5,86	4,74 5,19 до 6,16—6,63 5,5—7,2	6,41	—
Диэлектрическая проницаемость	—	5,5	Метамиктный	6,2—6,3	—
рН суспензии	Метамиктный	Бесцветный, бурый (мутный)	Метамиктный Бесцветный до светло-золотистого и золотистого бурый	Метамиктный Буровато-зеленый	Метамиктный
Агрегатное состояние	Бесцветный, светло-бурый, коричневый	Бурый (мутный)	до светло-золотистого и золотистого бурый	Буровато-зеленый	—
Цвет в проходящем свете	2,035—2,06	1,89—1,96	1,825—2,075	2,27	1,9—2,0; 2,08—2,10; 2,30
Показатель преломления					



анатаза, за счет чего становятся мутными; также имеют включения ильменита. Цвет минерала в проходящем свете колеблется от бесцветного и светло-золотистого до темно-бурого; темноокрашенные разности обычно непрозрачны до полупрозрачных, светлые — прозрачные.

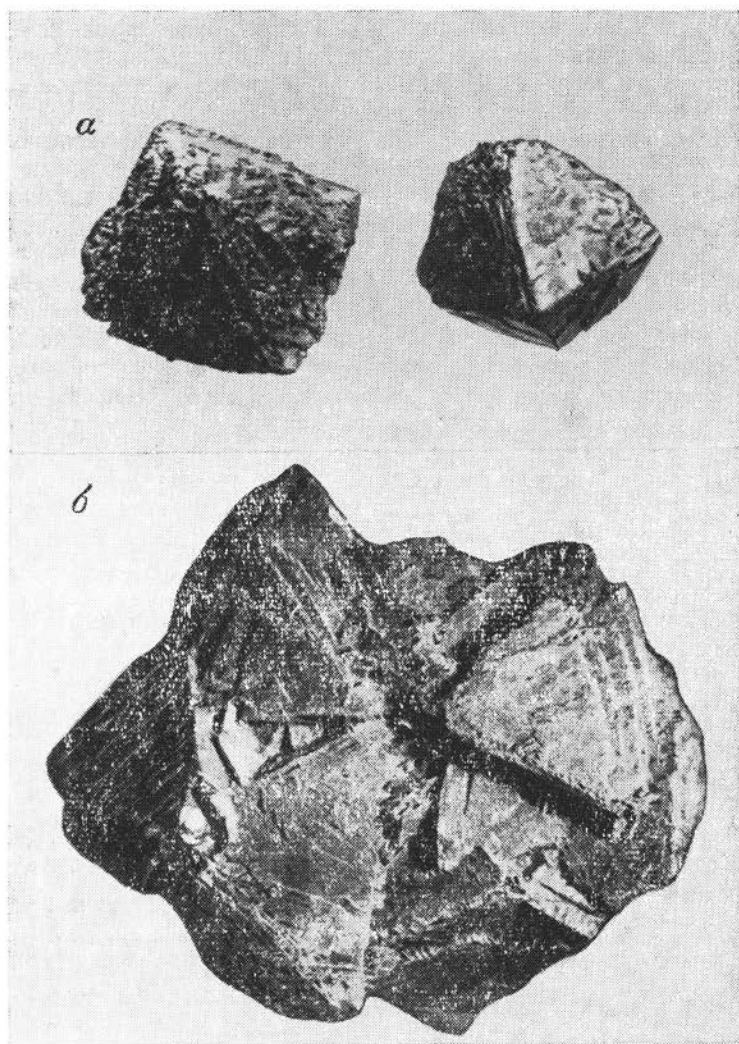


Рис. 31. Октаэдрические (а) и многогранные (б) кристаллы самарезита. Увел. 2. Фото Г. П. Луговского

Окраска самарезита в шлифах однородная или неравномерная, характеризуется пятнистостью или зональностью. Показатель преломления, измеренный в серо-селеновых сплавах, варьирует от 1,825 до 2,30 (чаще до 2,10).

В отраженном свете мономинеральные выделения однородны, с равномерно проявленными трещинками, иногда выполненными нерудными минералами. В ассоциации с самирезитом отмечаются ильменит и колумбит, которые весьма резко отличаются от него по отражательной способности. Полируется самирезит хорошо.

Помимо мономинеральных агрегатов имеются выделения самирезита, характеризующиеся неоднородным строением за счет тончайшей вкрапленности анатаза (отражательная способность анатаза выше, чем у самирезита), что создает тонкий узор из двух компонентов, отличающихся по отражательной способности.

**Поведение при нагревании.** В настоящее время для самирезитов накоплены данные, характеризующие их поведение при нагревании. С одной стороны, это изменение фазового состава при прокаливании, а с другой — термографическая характеристика — кривые нагревания и кривые обезвоживания минералов.

Термическая характеристика. На кривых нагревания отчетливо проявлен экзотермический эффект, связанный с переходом вещества из метамиктного состояния в кристаллическое. Максимум температуры рекристаллизации самирезитов устойчив и колеблется от 660 до 700°С. Эндотермические эффекты на кривых нагревания проявлены неодинаково. Есть кривые, которые имеют два резко выраженных прогиба, один с максимумом при 180—200°С и другой при 425—460°С. При этом первый прогиб всегда более глубокий и проявляется в более широком температурном интервале. На других кривых нагревания проявлен только первый эндотермический эффект (180—230°С), который также представлен интенсивным прогибом. В области температур порядка 400—500°С кривая имеет сглаженный характер.

Наконец, кривые третьего типа имеют лишь слабо выраженные эндотермические эффекты либо в области около 200°С, либо около 450°С, а иногда в последнем случае фиксируется даже небольшой экзоэффект. Оба эндотермических эффекта связаны с выделением воды, которая присутствует в этих минералах в значительных количествах. Однако эта вода имеет различную природу, а потому с каждой реакцией связан определенный тип воды. Низкотемпературная вода с максимумом эндотермического эффекта при 180—230°С скорее всего является адсорбированной. Количество воды этого типа, судя по кривым нагревания, резко колеблется. Эндотермический эффект, проявляющийся в температурном интервале от 400 до 500°С с максимумом около 450°С, также связан с выделением воды, но эта вода имеет специфический характер: полное удаление ее происходит к моменту рекристаллизации минерала. Она ближе всего к структурной воде. Ее следует рассматривать как воду метамиктных минералов, удаление которой способствует упорядочению первичной структуры минерала, без ее разрушения.

На кривых нагревания, снятых до температуры 1200°С, имеется эндотермический эффект с максимумом прогиба при 1000—1150°С. Эта реакция, связанная с выделением высокотемпературной воды, весьма специфична. У минерала, прокаленного выше температуры этого эндотермического эффекта (при 1200°С), происходит разрушение структуры, что позволяет связать данную реакцию с наличием в минерале гидроксильной группы. Последнее подтверждается результатами исследований минерала в ИК-спектре.

Кривые обезвоживания самирезитов также фиксируют два типа молекулярной воды (высокотемпературная вода на этих кривых не отмечается, так как она удаляется выше  $1000^{\circ}\text{C}$ ). Выделение воды происходит скачкообразно в течение короткого температурного интервала. Потери в весе наиболее интенсивно проявляются при низких температурах (до  $200^{\circ}\text{C}$ ), составляя около 45% общей потери в весе (адсорбированная вода).

Фазовый состав продуктов прокаливания самирезитов. Самостоятельная фаза самирезита характерна для более низких температур  $500\text{--}700^{\circ}\text{C}$ . В области температур  $700\text{--}900^{\circ}\text{C}$  типичен двухфазный состав, где фаза самирезита сочетается либо с кубической фазой, либо с рутилом. При этом состав самирезит + куб. фаза проявляется при более низких температурах, чем состав самирезит + рутил. Начиная с  $900^{\circ}\text{C}$  обычно в продуктах прокаливания фиксируется трехфазный состав. При температуре  $1200^{\circ}\text{C}$  преобладает фаза рутила.

Таким образом, очевидно, структура самирезита устойчива лишь в области низких температур (до  $700\text{--}750^{\circ}\text{C}$ ) и по мере повышения температуры претерпевает преобразование.

#### IV. СЛОИСТЫЕ ТИТАНО-ТАНТАЛО-НИОБАТЫ

Группа слоистых кристаллических структур тантало-ниобатов многочисленна, разнообразна и объединяет несколько структурных типов и их разновидностей, отвечающих различным структурным формулам (колумбит-танталита, иксиолита, воджинита, самарскита, торолита, стибиоколумбита, ферсмит-эвксенита). Характерной особенностью практически всех перечисленных минералов является величина ионного радиуса катионов А, который несколько больше, чем у островных или «групповых» структур, но меньше ионов А каркасных минералов. Исключение представляет структурный тип ферсмита с кальцием в роли иона А. Ниже рассмотрены уже установленные структурные типы слоистых титано-тантало-ниобатов.

##### *СТРУКТУРНЫЙ ТИП КОЛУМБИТ-ТАНТАЛИТА*

Минералы структурного типа колумбит-танталита, имеющие в общем виде формулу  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ , представляют собой изоморфный ряд от ниобиевых членов к танталовым и характеризуются переменными соотношениями железа и марганца. В настоящее время установлены разновидности, имеющие в своем составе заметные количества магния и титана. Помимо данных по исследованию природных минералов этого типа, в настоящее время накоплен значительный материал по характеристике искусственных соединений с подобной структурой.

В структурном типе колумбита в настоящее время рассматриваются следующие разновидности: железистый (ферро) колумбит, манганоколумбит, магноколумбит, титаноколумбит, манганотанталит, железистый (ферро) танталит.

##### **Кристаллическая структура**

Структурный тип колумбит-танталита отвечает соединениям  $\text{AB}_2\text{O}_6$ , где А представлено Fe, Mn, Co, Ni, Mg, Zn (с  $r_i$  от 0,66 до 0,80); В—Nb, Ta, Ti ( $r_i$  0,68—0,69). Соизмеримость ионов приводит к идентично-

сти их координационных полиэдров и А и В находятся в октаэдрическом окружении ионов кислорода (коорд. число 6). Кристаллическая структура построена слоями А- и В-октаэдров при соотношении А- и В-слоев, равном 1:2. Одноименные по заселению октаэдры в слое соединены посредством общего ребра в цепочки, связанные через общие вершины, разноименные октаэдры смежных слоев — через общие вершины. Один слой А-октаэдров соседствует с двух сторон со слоями

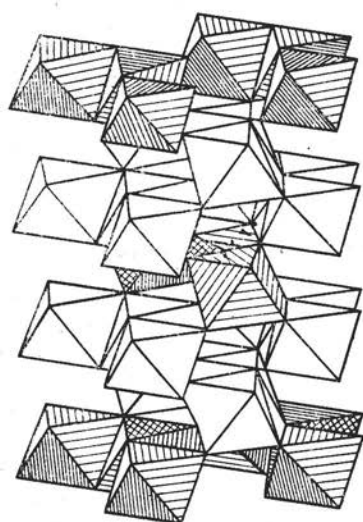


Рис. 32. Кристаллическая структура колумбита

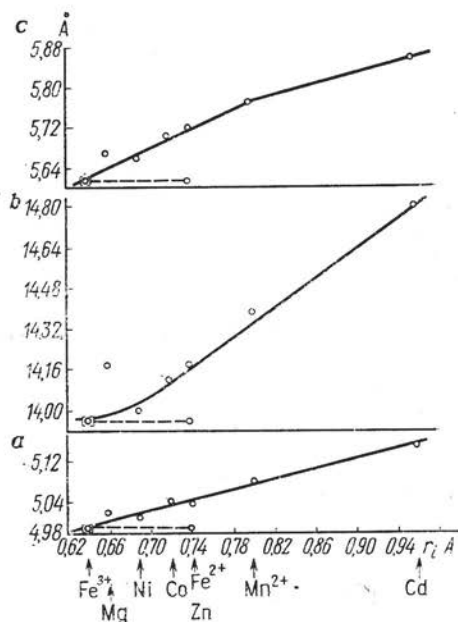


Рис. 33. Зависимость параметров элементарной ячейки (a, b, c) синтетических соединений со структурой колумбита от величины ионного радиуса катионов группы А (построена по литературным данным)

В-октаэдров, образуя пакет ВАВ, который и является строительной единицей структуры, повторяясь в направлении оси  $b$  с некоторым смещением слоев в плоскости  $XZ$ , так что по оси  $b$  в элементарной ячейке укладывается два пакета ВАВ. Кристаллическая структура колумбита представлена на рис. 32.

Элементарная ячейка ромбическая, пространственная группа  $R3m$ . Размеры элементарной ячейки определяются главным образом составом слоя А. Синтетические соединения со структурой типа колумбит-танталита как крайние члены возможных изоморфных серий характеризуются переменными размерами элементарных ячеек.

Зависимость размеров элементарной ячейки от величины ионного радиуса катионов группы А представлена графически на рис. 33. Обнаруживается отклонение этой зависимости от прямолинейной, особенно резкое в случае Fe-членов серии. Оно может быть обусловлено либо изменением характера связи (увеличение степени ее ковалентности, что

сокращает межзатомные расстояния), либо меньшим действительным ионным радиусом  $A$ , что будет иметь место при частичном или полном окислении  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  и даст сокращение линейных параметров ячейки за счет меньшего ионного радиуса  $Fe^{3+}$ . Но в последнем случае тогда необходимо допустить и неверность формулы соединения  $FeNb_2O_6$ .

А. И. Комков (1968 г.) считает, что приведенные К. Брандт для Fe-ниобата параметры относятся к соединению  $Fe^{3+}NbO_4$  со структурой вольфрамитового типа. Если на графики нанести точки, соответствующие параметрам К. Брандт против  $r_i=0,64$  ( $Fe^{3+}$ ) (а не 0,74 для  $Fe^{2+}$ ), то они естественно «вписываются» в установленную зависимость, что доказывает окисную форму железа в соединении К. Брандт. Размеры элементарной ячейки  $Fe^{2+}Nb_2O_6$ , по данным А. И. Комкова (1968 г.):  $a=14,275$ ;  $b=5,730$ ;  $c=5,050$  Å, нанесенные на эти же графики, не нарушают тогда уже почти прямолинейной зависимости параметров синтетических соединений со структурой колумбита от величины ионного радиуса катиона  $A$ .

Некоторые имеющиеся все же отклонения зависимости параметров элементарной ячейки синтетических колумбит-танталитов от величины ионного радиуса  $A$  позволяют говорить об определенных искажениях в структуре. Вероятно, эта же причина определяет трудности оценки размеров элементарной ячейки колумбит-танталитов по их порошкограммам: большой разброс значений  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , определенных по различным отражениям, не позволяет повысить точность определений выше нескольких тысячных долей ангстрема для  $a$  и  $c$ , а для  $b$  — нескольких сотых долей. Этот факт может свидетельствовать о более низкой реальной симметрии соединений со структурой типа колумбит-танталита, чем принято.

Обращает на себя внимание ограниченное число танталитов со структурой рассматриваемого типа, требующее для своего образования иона  $A$  не менее чем  $Mn$  или  $Zn$ , в то время как пределы изменений  $A$  для ниобатов в этом структурном типе значительно шире (от  $Mg$  до  $Fe^{2+}$ ).

При синтезах колумбитов и танталитов в системах  $Nb_2O_5-Fe_2O_3$  и  $Ta_2O_5-Fe_2O_3$  также четко выявляются особенности поведения ниобия и тантала. Если в первой системе прокаливание ведет к образованию Fe-колумбита или  $FeNbO_4$  (вольфрамитовый тип), то во втором — только к соединению  $FeTaO_4$  с разупорядоченной структурой тапиолита (рутила). По данным Р. Рота и Дж. Уоринга (1964)  $FeNbO_4(Fe^{3+})$  триморфно: структура вольфрамита  $\rightarrow$  иксиолита  $\rightarrow$  рутила  $\rightarrow$  (последний около  $1400^\circ C$ ); при этом структура типа колумбита рассматривается как более низкотемпературная, рутила — более высокотемпературная, для  $FeTaO_4$  или  $FeTa_2O_6$  известны только рутиловая и трирутиловая структуры. Эти факты находят отражение в особенностях состава природных образований.

На примере синтетических колумбитов (С. А. Горжевская, Грекулова, Г. А. Сидоренко, 1967 г.) показана допустимость замещения  $Nb$  на  $Fe^{3+}$  с разупорядочением структуры, что некоторыми исследователями рассматривается как растворение  $FeNbO_4$  в  $FeNb_2O_6$ . Возможность разупорядочения в рассматриваемом структурном типе становится очевидной после разбора следующего типа, производного по колумбиту и определенного на минерале иксиолите.

Привлечение в сферу исследований большого количества всесторонне изученных и химически охарактеризованных природных минералов структурного типа колумбит-танталита (порядка 65 образцов) позволило выявить некоторые, ранее не отмеченные, особенности строения этой интересной группы минералов. Исследования показали, что лишь незначительный процент изученных образцов дает четкую дифракционную картину на всех углах отражения. Преобладают образцы с диффузными неразрешенными на  $\alpha$ -дублет рефlekсами, что уже само по себе является свидетельством несовершенства их структуры.

Индицирование дебаеграмм выявляет следующие особенности их кристаллического строения.

1. Дифракционные картины отдельных образцов содержат лишь отражения с  $K=3n$ , т. е. могут быть проиндицированы в параметрах иксиолитовой ячейки (Nickel *е. а.*, 1963), которую отличает от колумбитовой в три раза меньший параметр  $b$ . Этот факт является свидетельством разупорядочения в расселении катионов А и В по октаэдрическим полиэдрам.

2. Ряд образцов содержит отражения 100, 011, 101, запрещенные пространственной группой  $P_{321}$ , приписываемой обычно колумбит-танталитам, что свидетельствует о более низкой истинной симметрии их элементарной ячейки.

3. Некоторые образцы близки по набору межплоскостных расстояний к воджиниту, т. е. имеют симметрию уже настолько сниженную, что выходят за пределы ромбической сингонии.

4. Дифракционная картина разупорядоченного колумбит-танталита практически аналогична картине иксиолита, а моноклинной разновидности — картине воджинита, поэтому для диагностики собственно иксиолита и воджинита необходима информация о содержании в минерале Sn.

5. Параметры элементарных ячеек не остаются постоянными и изменяются с изменением состава минералов, и прежде всего с соотношением в нем марганца и железа.

Остановимся на каждой из указанных особенностей.

Е. Никель (Nickel *е. а.*, 1963<sub>1</sub>) описывает иксиолит как минерал, структура которого является производной по колумбитовой. Пространственная группа сохраняется, но исчезает последовательность АВВАВВ слоев октаэдров, все слои становятся равноценными по статистическому заселению ионами А и В. Период повторяемости равен двум (А, В) слоям вместо двух пакетов по три слоя (ВАВ) в колумбите, что имеет своим следствием период идентичности  $b$  в три раза меньший. Неотъемлемой частью иксиолита является олово. Однако Е. Никель замечает, что удалось синтезировать  $FeNb_2O_6$  в иксиолитовой структуре и без олова. Это позволяет считать структуру типа иксиолита разупорядоченной формой структуры колумбит-танталита.

Структура иксиолита реализуется в целом ряде природных колумбитов (табл. 28, обр. 2, 3, 5, 8) и танталитов (табл. 28, обр. 27—30, 34), которые имеют четко выраженный неупорядоченный характер; их дифракционные картины индицируются в параметрах иксиолитовой структуры, что прежде всего ведет к исчезновению обычно довольно

интенсивного отражения 020 ( $d=7,0 \text{ \AA}$ ). Последнее является почти диагностическим признаком разупорядоченности. Иногда это отражение может быть значительно ослаблено. Причинами ослабления могут быть частичная разупорядоченность в структуре и состав минерала. О влиянии последнего свидетельствует тот факт, что  $I_{020}=f(\text{Ta})$ ,  $I_{020}$  танталита  $>I_{020}$  колумбита. Разупорядоченность полная или частичная является вероятной причиной несовершенства кристаллической структуры природных колумбит-танталитов, следствием чего и является их нечеткая дифракционная картина.

Прокаливание при  $1200^\circ\text{C}$  упорядоченных колумбит-танталитов не изменяет их дифракционной картины, значений  $d$ , параметров ячеек, интенсивности отражений. В тех же условиях в образцах разупорядоченных происходят радикальные изменения: изменяется дифракционная картина в целом ( $d$ ,  $I$ ) и размеры элементарной ячейки, структура упорядочивается — появляется или усиливается отражение, соответствующее  $d_{020}=7, \text{ \AA}$ .

Для колумбитов и танталитов принята пространственная группа  $P_{321}$ . Однако их дифракционные картины содержат ряд отражений, не допускаемых законом погасания этой группы, что с еще большей достоверностью свидетельствует о снижении симметрии в расположении ионов в структуре минералов. Некоторые образцы танталитов (24, 31, 35) и колумбита (11) дают отражение с  $d \approx 5,3$ , которому могут быть приписаны индексы 110 ( $d$  расчет для  $\text{FeNb}_2\text{O}_6=5,32$ ); обр. 4—5,33 (1) и 4,94 (3) — последнее отражение может рассматриваться как 011 (4,80 расчет.); в обр. колумбита (6) и танталита (28) также появляются отражения с  $d=4,89$  и  $3,90$ ; последнему можно приписать  $hkl$  101 ( $d$  расчет=3,80). Проявленные отражения допускают как возможную пространственную группу  $P_{321}$ , которую уже предлагал Е. Никель. Но и в этом случае одно из трех указанных отражений будет недопустимым.

Выше отмечено снижение сингонии отдельных объектов до моноклинной в естественном состоянии или после прокаливания при  $1200^\circ\text{C}$ . Анализ кристаллохимических формул этих образцов позволяет отметить, что снижение сингонии связано с высоким содержанием трехвалентного железа в группе А при преобладании тантала в группе В. Последнее подтверждается данными А. Тернока (1966 г.), которым получено соединение моноклинной сингонии воджинитового типа, имеющего состав  $\text{Mn}_{2-2w}\text{Fe}_{3w}^{3+}\text{Ta}_{4w}$  с  $0,08 < w < 0,29$ .

Параметры элементарных ячеек природных колумбит-танталитов значительно изменяются от образца к образцу (табл. 28). Пределы колебаний значений наиболее велики у параметра  $b$  и составляют  $0,4 \text{ \AA}$ , в то время как  $a$  и  $c$  изменяются не более чем на  $0,12$  и  $0,10 \text{ \AA}$  соответственно, что вполне понятно в данной структуре, где связь в направлении  $b$  менее прочна (через поделенные ионы кислорода вершин октаэдрических полиэдров).

Отношения ионных радиусов  $r_iA/r_iB$  и для колумбитов, и для танталитов близки к 1, но больше у танталитов; среднее значение отношения  $r_iA/r_iB$  для первых равно 1,09; для вторых 1,13, что связано в манганотанталитах с невысоким содержанием железа ( $r_i\text{Mn}^{2+}=0,80 \text{ \AA}$ ;  $r_i\text{Fe}^{2+}=0,74 \text{ \AA}$ ).

Параметры природных колумбитов и танталитов, Å

Номера образцов	Параметры элементарной ячейки			$r_i A_{\text{ср}}$	$r_i B_{\text{ср}}$	$r_i A/r_i B$	$r_i B/r_i A$	Порядок в структуре	Отношение Fe/Mn
	a	b	c						
1	5,095	14,12	5,697	0,692	0,684	1,012	0,988	у	4,46
2	5,096	14,24	5,719	0,753	0,688	1,094	0,914	н/у	1,38
3	5,100	14,24	5,726	0,761	0,704	1,081	0,925	н/у	1,26
4	5,079	14,36	5,733	0,769	0,689	1,116	0,896	у	0,76
5	5,094	14,25	5,724	0,755	0,687	1,099	0,910	н/у	1,68
6	5,066	14,31	5,723	0,752	0,690	1,090	0,918	у	1,66
7	5,081	14,26	5,719	0,742	0,689	1,086	0,921	у	2,73
8	5,103	14,26	5,726	0,762	0,688	1,08	0,903	н/у	1,22
9	5,054	14,37	5,726	0,765	0,689	1,110	0,901	у	0,83
10	5,095	14,39	5,781	0,782	0,688	1,137	0,880	—	0,20
11	5,009	14,08	5,683	0,669	0,689	0,974	1,027	у	2,92
12	5,057	14,31	5,726	0,765	0,687	1,114	0,989	у	1,29
13**	5,094	14,39	5,750	0,773	0,687	1,125	0,889	у	0,81
14**	5,087	14,39	5,753	0,777	0,686	1,133	0,883	у	0,62
15**	5,107	14,35	5,718	0,812	0,685	1,185	0,844	у	0,85
16**	5,066	14,26	5,717	0,755	0,688	1,097	0,911	у	2,93
17**	5,09*	14,25*	5,73*	0,755	0,689	1,096	0,913	—	3,00
18**	5,092	14,24	5,762	0,765	0,689	1,110	0,901	у	1,44
19**	5,10*	14,23*	5,74*	0,767	0,688	1,115	0,897	—	1,20
20**	5,103	14,42	5,751	0,793	0,687	1,154	0,866	у	0,14
21**	5,09*	14,25*	5,72*	0,796	0,687	1,159	0,863	—	0,08
22**	5,133	14,31	5,738	0,783	0,703	1,114	0,898	у	0,40
23**	5,115	14,30	5,732	0,799	0,686	1,165	0,859	у	0,03
24	5,084	14,41	5,731	0,784	0,685	1,145	0,874	у	0,008
25	5,091	14,29	5,711	0,729	0,683	1,067	0,937	у/м	1,56
26	5,08	14,05	5,709	0,769	0,683	1,126	0,888	у	0,45
27	5,125	14,21	5,721	0,780	0,684	1,140	0,877	н/у	0,43
28	5,097	14,17	5,712	0,754	0,685	1,101	0,908	у	1,65
29	5,069	14,39	5,707	0,797	0,682	1,169	0,856	у	0,04
30	5,096	14,41	5,761	0,779	0,701	1,111	0,900	н/у	0,52
31	5,075	14,41	5,752	0,803	0,695	1,155	0,866	у	0,006
32	5,070	14,89	5,755	0,785	0,685	1,146	0,873	у	0,11
33	5,10	14,45	5,76	0,798	0,685	1,165	0,858	у	0,008
34	5,112	14,29	5,745	0,793	0,681	1,172	0,853	н/у	0,05
35	5,088	14,42	5,758	0,080	0,680	1,176	0,850	у	0,05
36	5,097	14,41	5,755	0,777	0,685	1,134	0,882	у	0,70
37**	5,081	14,36	5,762	0,750	0,684	1,096	0,912	м	0,46
38**	5,10*	14,24*	5,74*	0,772	0,683	1,130	0,885	у	0,91
39**	5,10*	14,24*	5,73*	0,774	0,684	1,132	0,884	у	0,75

\* Параметры получены от Л. С. Солнцевой

\*\* Валентность железа не определялась.

Примечание. В таблице даны сокращения: у — упорядоченная, н/у — неупорядоченная в естественном состоянии, м — моноклинная.

Значения средних ионных радиусов В изменяются чрезвычайно слабо ( $\pm 0,01$ ), в то время как А колеблется в пределах 0,15 Å.

Естественно ожидать корреляцию  $r_i A$  с параметрами элементарной ячейки колумбит-танталитов, как отмечено выше для синтетических объектов. Поэтому были рассчитаны, исходя из кристаллохимических



формул и величин ионных радиусов по Л. Аренсу, величины средних ионных радиусов, занимающих позицию А в каждом из исследованных образцов. Эти величины, отражающие состав минерала, сопоставлялись с параметрами  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , что для наглядности представлено графически (рис. 34).

Обращает на себя внимание следующее:

1) колумбиты выявляют более четкую зависимость параметров от состава, чем танталиты;

2) наибольшие изменения претерпевают параметры  $b$  и  $V$  (последнее более четко);

3) изменение  $a$  и  $c$  (параметры, связанные с межатомными расстояниями в слое) с составом может быть прослежено главным образом для колумбитов;

4) наиболее четко выявляется зависимость  $b = f(r_i A)$ . Интересно, что от прямой зависимости отклоняется ряд образцов (колумбиты — табл. 28, обр. 2, 5, 3, 8, и танталит — обр. 27), которые являются разупорядоченными, это позволяет считать для них средний ионный радиус и по А и по В  $[r_i (A+B)]_2$ . При такой оценке ионного радиуса «точка» этих образцов практически ложатся на прямую зависимость, что лишний раз указывает на статистическое размещение всех катионов по октаэдрическим позициям.

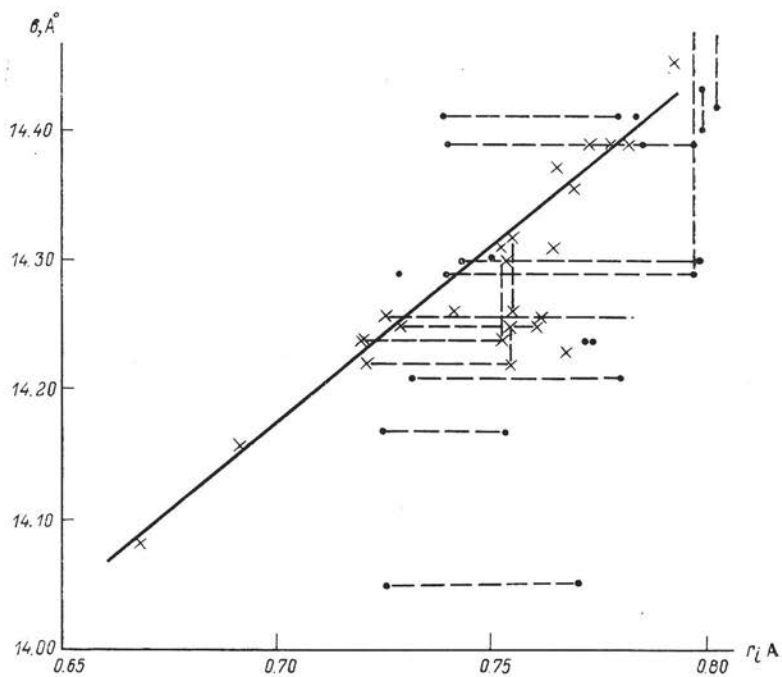
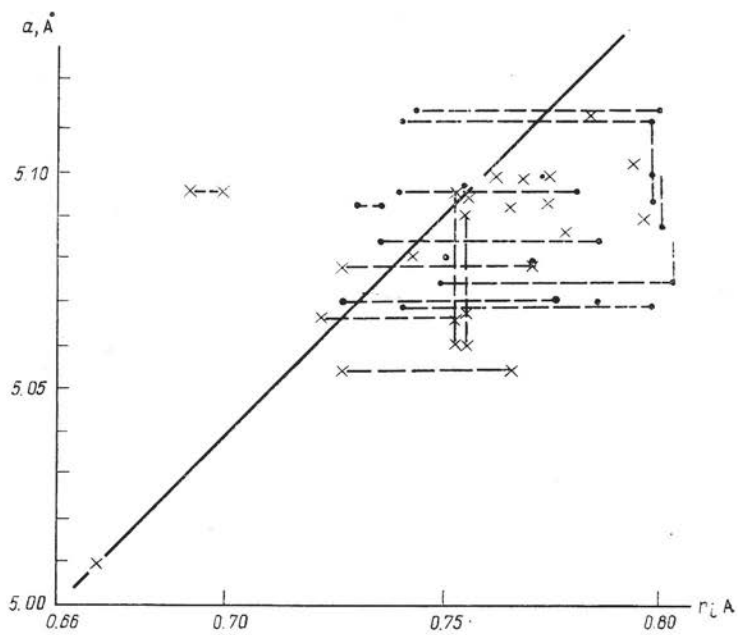
Разупорядоченное расселение А- и В-ионов по октаэдрам, и без этого сильно искаженным, ведет к еще большим нарушениям правильности структуры, следствием чего является не только диффузность отражений рентгенограмм, но некоторое снижение реальной симметрии. Доказательством последнего служит невозможность точного определения параметров элементарной ячейки природных образований по принятым  $hkl$ -отражениям в связи с большим разбросом значений, особенно  $b$ , найденных по различным отражениям.

Как указывалось, прокаливание «разупорядоченных» образцов приводит к определенным структурным изменениям, при которых структура упорядочивается, а параметры становятся иными. Эти параметры прокаленных образцов ложатся на прямые зависимости, что позволяет с определенной долей достоверности говорить об изменении параметров колумбит-танталитов при прокаливании не только за счет изменения валентности отдельных компонентов, но и за счет упорядочения в расположении катионов в кристаллической структуре минерала. Некоторым подтверждением этого вывода является следующий факт: прокаливание упорядоченных колумбит-танталитов не изменяет их параметров, в то время как параметр  $b$  разупорядоченных проб увеличивается.

Причина отклонения от прямой зависимости «параметр» —  $f(r_i A)$  для большей части танталитов не совсем ясна.

Структурное упорядочение при прокаливании колумбит-танталитов позволяет предположительно связать причину возникновения разупорядоченных разностей с определенным составом минералов, а именно с соотношением железо:марганец и ниобий:тантал в структуре минерала.

Характерные наборы межплоскостных расстояний упорядоченного колумбита и моноклинного танталита даны в табл. 29 в сопоставлении с ксиолитом и воджинитом.



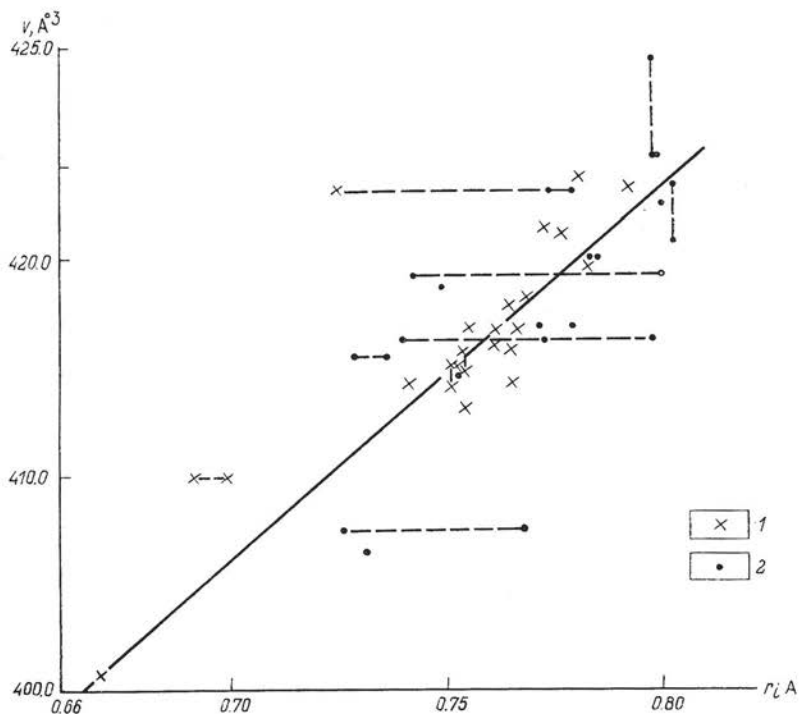
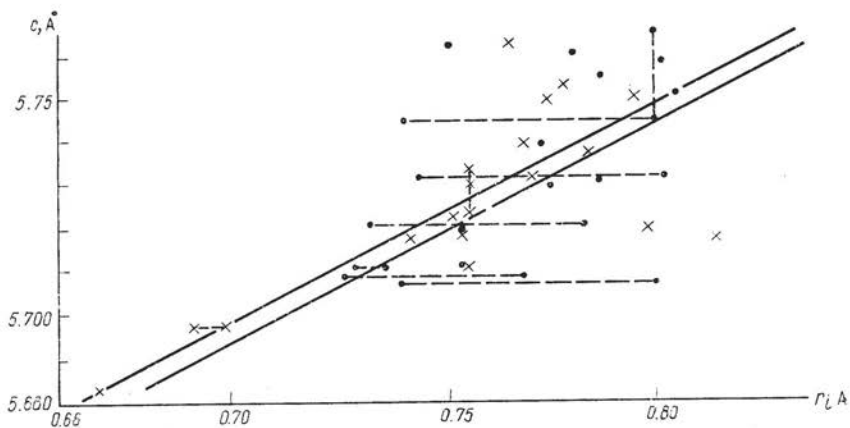


Рис. 34. Зависимость параметров решетки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) и объема ( $v$ ) колумбит-танталитов от ионного радиуса катионов группы А; линии соединяют две точки, отвечающие  $r_iA$  и среднему ионному радиусу  $(A+2B)/3$ .  
 1 — колумбит; 2 — танталит

**Значения межплоскостных расстояний минералов  
серии колумбит-танталит-иксиолит-воджинит**

Колумбит (обр. 911) упорядоченный ромбический			Танталит (обр. 897) моноклинный			Иксиолит* (В. А. Хвостова, 1963 г.)			Воджинит (Nickel e. a., 1963)		
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
022	7,101	4	110	7,11	3	—	—	—	110	7,22	11
001	5,61	1	020	5,668	3	—	—	—	020	5,71	4
110	4,71	4	200	4,713	3	—	—	—	200	4,76	11
									$\bar{1}11$	4,21	2
									111	4,16	3
101	3,74	4	021	3,790	4	—	—	—	021	3,81	10
111	3,652	6	220	3,645	7	220	3,63	3	220	3,67	70
									130	3,60	2
131	2,977	10	$\bar{2}21$	2,978	10	—	—	—	$\bar{2}21$	3,00	100
			221	2,943	8	221	2,96	10	221	2,95	70
002	2,867	4	040	2,862	4	—	—	—	040	2,87	25
141	2,747	2	—	—	—	—	—	—	$\bar{3}11$	2,66	1
200	2,563	4	311	2,598	1	—	—	—	311	2,60	1
	2,548	4	002	2,548	5	—	—	—	002	2,55	21
102	2,498	5	041	2,496	7	401	2,48	3	041	2,50	29
									240		
									330	2,45	1
060	2,389	4	112	2,396	3	—	—	—	112	2,40	10
			400	2,367	4	040	2,36	2	400	2,38	10
230	2,256	2	022	2,258	2	—	—	—	$02\bar{2}$	2,268	4
042	2,211	4	241	2,198	5	—	—	—	241	2,20	8
231	2,095	5	—	—	—	222	2,10	2,5	$22\bar{2}$	2,113	8
142	2,047	2	222	2,076	4	—	—	—	222	2,077	8
			$\bar{4}21$	2,000	2	—	—	—	$\bar{4}21$	2,030	1
									421	2,004	2
			$3\bar{1}2$	1,978	1	—	—	—	—	—	—
									$\bar{3}12$	1,966	1
									312	1,933	1
			042	1,905	7	402	1,907	2	042	1,906	11
062	1,835	5	—	1,839	1	—	—	—	—	—	—
			410	1,829	4	—	—	—	410	1,831	14
232	1,802	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Отражения могут быть проиндексированы в параметрах:  $a=5,731$ ;  $b=4,742$  и  $c=5,152$  Å (Nickel e. a., 1963).

Колумбит (обр. 911) упорядоченный ромбический			Танталит (обр. 897) моноклинный			Иксиолит* (В. А. Хвостова, 1963 г.)			Воджинит (Nickel e. a., 1963)		
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
			$\bar{2}42$	1,782	4	—	—	—	$\bar{2}42$	1,780	1
									$\bar{1}32$		
033	1,776	6	260	1,772	7	—	—	—	260	1,774	27
			$\bar{4}02$	1,758	4	422	1,758	3	$\bar{4}02$	1,760	13
260	1,743	6	332	1,744	4	—	—	—	332	1,747	1
162	1,725	7	$\bar{4}41$	1,733	8	—	—	—	$\bar{4}41$	1,733	
			402	1,714	7	441	1,713	7	402	1,715	—
133	1,681	2									
350	1,605	2									
331	1,551	3	—	1,554	6	—					
190	1,543	4	—	—	—	223	1,545	3			
262	1,493	4	—	1,491	4						
191	1,474	5		1,478	7						
233	1,459	6	—	1,461	9	403	1,459	4,5			
				1,453	4						
004	1,435	3	—	1,429	2						
				1,400	2						
360	1,381	5	—	1,380	7	801	1,376	2,5			
				1,353	1						
				1,345	1						
				1,384	1						
				1,327	4						
				1,304	1						
	1,279	2	—	1,277	4						
	1,258	1	—	1,259	3						
362	1,251	5	—	1,249	3	443	1,247	2,5			
				1,238	3						
				1,232	4						
333	1,222	4	—	1,222	5	462	1,213	2,5			
				1,202	5						
0—12—0	1,196	7	—	1,193	5						
				1,192	6	083	1,187	3			
				1,168	1						
				1,151	2						

\* Отражения могут быть проиндцированы в параметрах:  $a=5,731$ ;  $b=4,742$  и  $c=5,152 \text{ \AA}$  (Nickel e. a., 1963.).

Колумбит (обр. 911) упорядоченный ромбический			Танталит (обр. 897) моноклинный			Икснолит* (В. А. Хвостова, 1963 г.)			Воджинит (Nickel e. a., 1963)		
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
	1,142	6	—	1,138	1	424	1,184	2,5			
	1,129	3	—	1,130	4						
	1,125	3	—	1,125	1						
	1,117	3	—	1,118	3						
				1,115	1						
	1,110	2	—	1,110	7						
142	1,106	8	—	1,038	7	662	1,099	2,5			
314	1,093	4	—	1,090	6	—	—	—			
	1,082	4	—	—	—	463	1,077	1			
				1,073	6						
				1,057	1						
	1,049	3									
	1,044	2	—	1 042	5						
	1,036	4	—	1,035	6	—	1,036	2			
	1,024	4	—	1,025	3						
	1,015	3	—	1,022	2						
	0,999	7	—	1,003	5						
				0,993	5						
	0,986	2	—	0,991	5						
				0,982	6						
						—	0,898	2			
							0,887	2			
<i>a</i>	5,120	—	—	9,443	—	—	14,38	—	—	9,52	
<i>b</i>	14,392	—	—	11,477	—	—	9,50	—	—	11,47	
<i>c</i>	5,798	—	—	5,091	—	—	5,09	—	—	5,10	
$\beta$	—	—	—	90°49'						91°18°	

\* Отражения могут быть проиндцированы в параметрах:  $a=5.731$ ;  $b=4.742$  и  $c=5.152$  Å (Nickel e. a., 1963).

### Химический состав

В настоящее время опубликовано около 250 анализов минералов структурного типа колумбит-танталита, но из них лишь около  $1/3$  имеют точную рентгенометрическую диагностику. В настоящей работе приведены только такие анализы (табл. 30, 31, 32).

Химический состав колумбит-танталитов определяется соотношением ниобия и тантала, а также железа и марганца и валентными состоя-

Химический состав колумбитов, вес. %

Номера анализов	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	TR	H <sub>2</sub> O	Местонахождение
<b>Колумбиты</b>															
1	64,0	8,0	—	—	—	—	—	—	17,5	5,7	—	—	—	—	—
2	64,7	11,8	1,34	2,10	—	—	—	—	12,21	5,23	—	—	—	—	КНР
3	67,4	9,95	0,48	1,86	—	—	—	—	10,11	7,20	—	—	—	—	СССР
4	63,0	10,5	0,96	—	—	—	—	—	11,3	8,0	—	—	—	—	—
5	59,0	15,0	—	—	—	—	—	—	12,6	10,4	—	—	—	—	СССР
6	63,4	14,1	0,60	2,02	—	—	—	—	6,65	10,41	—	—	—	—	СССР
7	45,0	31,0	1,36	—	—	—	—	—	9,4	11,4	—	—	—	—	СССР
8	62,5	13,8	0,59	1,11	—	—	—	—	7,03	10,77	—	—	—	—	СССР
9	43,5	37,2	0,64	—	—	—	—	—	7,1	11,4	—	—	—	—	—
10	45,5	31,2	0,40	—	—	—	—	—	2,4	17,2	—	—	—	—	—
11	38,0	30,0	—	—	—	—	—	—	1,5	16,9	—	—	—	—	—
12	52,4	15,3	0,80	5,5	0,30	<3,0	0,50	—	—	14,0	0,10	0,20	—	—	СССР
13	37,5	35,3	0,26	0,74	0,30	<3,0	0,46	—	—	16,5	0,10	0,20	—	—	—
14	49,0	25,8	—	—	—	—	—	—	16,3	5,6	—	—	—	—	—
15	63,02	14,08	0,25	2,36	0,12	0,72	Нет	—	8,62	10,00	0,10	0,33	—	—	СССР
16	48,80	26,00	1,50	—	—	—	0,25	—	18,77	3,54	—	—	—	—	—
17	75,82	2,16	0,77	—	—	0,25	—	—	19,50	1,24	—	0,12	—	—	СССР, Приазовье
<b>Магноколумбиты</b>															
18	70,59	10,45	4,61	0,30	1,12	0,46	—	0,86	2,21	0,17	9,00	—	—	—	СССР, Памир
19	49,7	30,70	4,43	6,93	—	—	—	—	—	2,36	6,37	—	—	—	—
20	68,27	16,20	1,40	—	—	—	—	—	4,55	0,18	9,40	—	—	—	—
<b>Титаноколумбиты</b>															
21	62,44	1,70	10,57	—	1,40	1,10	—	—	9,17	10,60	0,48	Не обн.	1,89	0,69	СССР, Сибирь
22	59,39	2,50	12,82	—	0,91	0,77	—	—	17,47	2,05	1,41	1,15	1,74	—	—
23	27,39	30,21	11,30	13,27	—	—	—	—	4,29	3,93	—	—	—	—	—

Примечание. Ан. 1, 4, 5, 7, 9–11, 14 — по данным Л. С. Солнцева; ан. 15–17 — по данным В. А. Хвостовой и др. (1969); ан. 18 — по данным В. В. Матнас и др. (1963); ан. 20 — по данным П. Г. Недашковского и др. (1967); ан. 21 — по данным Е. В. Свешниковой и др. (1965); ан. 22 — по данным Е. Е. Ськова и др. (1964).

Химический состав танталитов, рес. %

Номера анализов	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	TR	H <sub>2</sub> O	SnO <sub>2</sub> (спектр)	Местонахождение
1	32,8	46,2	1,13	1,76	—	—	—	—	8,58	6,25	—	—	—	—	0,01	КНР
2	31,0	43,0	1,40	—	—	—	—	—	9,4	10,0	—	—	—	—	Не обн.	Неизвестно
3	14,0	59,0	—	—	—	—	—	—	6,5	7,1	—	—	—	—	—	"
4	24,0	46,5	—	—	—	—	—	—	7,3	9,7	—	—	—	—	—	"
5	30,3	52,7	0,40	6,97	—	—	—	—	—	9,93	Не обн.	Следы	—	—	—	СССР, Памир
6	29,3	55,4	Следы	1,60	—	—	—	—	—	13,74	Не обн.	Не обн.	—	—	0,01	"
7	0,71	83,39	Не обн.	0,74	—	0,10	—	—	Не обн.	14,74	"	"	0,011	0,10	Не обн.	КНР, Монгольский Алтай
8	37,1	39,7	0,28	0,40	—	—	—	—	Не обн.	15,19	—	—	—	—	0,01	СССР, Калба
9	30,4	46,4	0,15	1,35	—	—	—	—	1,52	13,27	—	—	—	—	0,1	"
10	28,0	50,6	0,11	0,12	—	—	—	—	—	16,11	—	—	—	—	0,03	"
11	28,24	53,53	0,10	0,10	0,26	0,86	0,32	0,09	—	15,45	0,1	0,32	—	0,70	—	"
12	25,3	51,4	0,12	0,65	1,0	<3,0	—	—	—	17,0	0,10	0,20	—	—	0,1	"
13	19,5	50,5	1,6	3,7	0,30	<3,0	—	—	—	11,5	0,10	0,20	—	—	0,1	"
14	25,7	48,7	0,10	0,10	0,30	<3,0	—	—	—	17,5	0,10	0,20	—	—	0,1	"
15	19,9	52,8	0,10	0,30	0,30	<3,0	—	—	—	17,5	0,20	0,20	—	—	0,1	"
16	27,3	48,8	0,17	0,42	0,30	3,0	0,20	—	—	19,0	0,10	0,20	—	—	—	"
17	27,1	49,4	0,48	8,6	0,30	<3,0	0,51	—	—	11,0	0,03	0,10	—	—	—	"
18	18,6	54,0	0,32	0,10	0,30	<3,0	—	—	—	18,0	0,03	0,10	—	—	—	"
19	34,6	36,0	0,47	0,50	0,30	<3,0	—	—	—	18,5	0,03	0,10	—	—	0,1	"
20	32,3	40,0	0,26	0,10	0,30	<3,0	—	—	—	17,0	0,01	0,10	—	—	0,1	"
21	31,0	39,5	1,30	—	—	—	—	—	5,5	13,5	—	—	—	—	—	"
22	29,8	43,3	0,30	0,31	0,30	<3,0	—	—	—	18,0	0,03	0,10	—	—	0,06	"
23	22,2	56,7	0,10	0,10	0,30	<3,0	—	—	—	19,0	0,10	0,20	—	—	0,06	"
24	27,20	35,50	0,25	—	0,30	1,12	—	—	1,20	15,07	0,15	0,88	—	—	—	СССР, Средняя Азия

Примечание. Ан. 2, 3, 4 и 21 — по данным Л. С. Солнцева; ан. 24 — по данным В. А. Хвостовой и др. (1969).



## Химический состав неупорядоченных колумбитов и танталитов, вес. %

Номера анализов	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	FeO	MnO	SnO <sub>2</sub> (спектр)	Местонахождение
<b>Неупорядоченные колумбиты</b>										
1	45,1	31,5	1,29	1,77	—	—	9,95	6,97	0,01	СССР, Калба
2	57,3	18,9	1,86	2,96	—	—	8,56	8,31	Нет	СССР
3	49,5	26,0	1,28	0,47	—	—	9,98	8,09	Нет	КНР
4	65,5	10,0	1,20	1,40	—	—	9,61	8,74	0,01	СССР, европ. часть
5	56,3	21,2	1,01	1,16	—	—	9,14	8,42	0,003—0,01	КНР
6	52,5	23,9	0,48	1,63	—	—	1,43	15,10	—	СССР, Забайкалье
7	62,28	15,29	0,68	—	—	0,30	5,70	14,09	—	СССР, Калба
8	58,19	17,94	1,64	—	0,47	0,44	10,23	11,38	—	" "
9	52,54	25,15	0,80	—	—	0,39	7,56	12,47	—	" "
10	53,46	21,66	2,37	—	—	0,45	11,09	11,00	—	" "
<b>Неупорядоченные танталиты</b>										
11	22,71	57,18	1,13	0,57	—	—	4,62	9,90	—	СССР, европ. часть
12	21,0	51,0	1,30	0,66	—	—	3,81	10,42	0,3	То же
13	27,5	46,0	0,22	0,20	—	—	0,60	15,32	0,03—0,1	СССР, Калба
14	15,42	68,93	—	—	—	0,48	1,05	13,82	—	Австралия, Гринбуш
15	14,5	74,1	—	—	—	—	5,9	5,5	—	Танзания, Руанда
16	13,25	66,65	1,94	—	—	0,59	8,30	9,22	—	СССР, Калба
17	17,27	63,54	—	0,60	—	—	6,38	11,01	—	КНР, Монгольский Алтай

Примечание. Ан. 7—10, 16 и 17 — по данным В. А. Хвостовой и др. (1969); ан. 14 — по данным К. Никеля и др. (Nickel e. a., 1963); ан. 15 — по данным Е. Бюрке и др. (Burke e. a., 1970).

ниями последних. По соотношению пятиоксида ниобия и тантала устанавливается широкий ряд минералов с содержанием Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от 78,0 до 2,25% при увеличении Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от 0 до 85%. Суммарное содержание этих компонентов составляет 64,14—85,80%. Соотношение ниобия и тантала позволяет выделить два ряда: колумбита и танталита. При этом условной границей минералов можно признать соотношение Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, близкое к единице, что практически соответствует содержанию Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> около 40%. Таким образом, среди минералов данного структурного типа следует выделять колумбиты с содержанием Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 40% и танталиты, в которых количество Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> выше 40%. Можно произвести и более дробное разделение этих минералов, как предлагают В. В. Матиас (устное сообщение), С. И. Лебедева (1961 г.) и др.

Если по содержанию пятиоксида тантала минералы структурного типа колумбит-танталита разделить на четыре группы, где содержание Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> составляет 0—20; 20—40; 40—60 и более 60%, то соответствующее их распространение в природе будет следующим: 34—19—27 и 20%. Таким образом, колумбиты и танталиты в природе примерно одинаково распространены.

Анализ соотношения главнейших катионов группы В (рис. 35) выявляет важнейшую закономерность колумбит-танталитов, выражающуюся в широком изоморфизме между ниобием и танталом. Из этой же диаграммы следует и другой вывод, который еще раз подчеркивает большее сродство титана с ниобием, чем с танталом; на приведенном

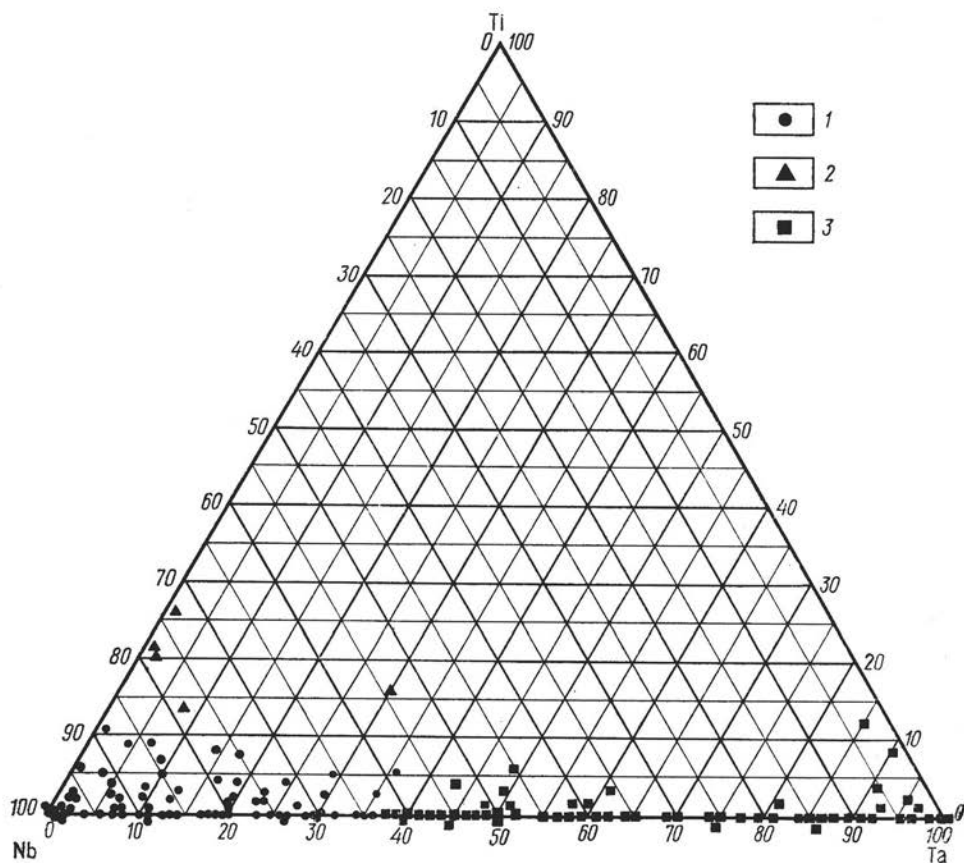


Рис. 35. Диаграмма, отражающая соотношение катионов группы В в колумбит-танталитах (в атомн. %).

1 — колумбит; 2 — титановый колумбит; 3 — танталит

рисунке видно, что имеются колумбиты, значительно обогащенные титаном (до 30 атомн. % Ti), которые описаны в литературе как самостоятельные разновидности под названием титаноколумбитов. Необходимо отметить, что  $TiO_2$  в колумбит-танталитах является постоянной примесью, содержание которой обычно варьирует от следов до 2—3 вес. % и лишь в небольшой части анализов (в 5% от общего числа) превышает 3%, достигая в титаноколумбитах 10,45—12,82%.

Наряду с ниобием и танталом, основными компонентами состава колумбит-танталитов являются марганец и железо, содержание которых варьирует в широких пределах (FeO от 0,01 до 21,55%; MnO от 0,81

до 19,86). Суммарное содержание этих элементов составляет 11,38—24,5%. По мере увеличения в минералах пятиоксида тантала отмечается закономерное снижение суммарного содержания окислов железа и марганца, что находится в полном соответствии с теоретическими расчетами. Среди окислов железа определенная роль принадлежит трехвалентному железу, содержание которого в колумбит-танталитах варьирует от 0,10 до 13,27%. При этом имеются разности с резким преобладанием окисного железа над закисным.

Для выяснения взаимоотношений железа и марганца построены графики (рис. 36), которые показывают, что имеется постепенный переход от существенно железистых разновидностей к существенно марганцевым через переходные разности с содержанием FeO, близким к MnO. На графиках также выявляется закономерное распределение минералов с различным соотношением FeO и MnO в зависимости от соотношения в них тантала и ниобия. Так, для колумбитов весьма характерны разновидности железистого состава и переходные разности с содержанием FeO, близким к MnO, а марганцевые разновидности имеют подчиненное развитие. В танталитах с содержанием Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 40—60% преимущественное развитие имеют марганцевые разновидности и переходные разновидности с FeO, близким к MnO. В танталитах с высоким содержанием Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (более 60%) развиты главным образом марганцевые и железистые разновидности.

Приведенные графики свидетельствуют о проявлении широкого изоморфизма между железом и марганцем в колумбит-танталитах в пределах тех содержаний, которые определяются составом этих минералов.

На этих графиках выявляются закономерно вытянутые зоны в направлении от содержаний MnO 15—20% к FeO 15—20%, в пределах которых располагаются все известные анализы колумбит-танталитов. Лишь в случае танталитов с высоким содержанием Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (>60%) такая зона несколько смещается в сторону более низких содержаний MnO и FeO (10—15 и 13—18% соответственно). Ниже этих зон фиксируются участки с низкими содержаниями железа и марганца (FeO < 8—10% и MnO < 7—9%), где анализы колумбит-танталитов отсутствуют.

Для минералов структурного типа колумбит-танталита в пределах каждого ряда важное значение имеют не абсолютные содержания железа и марганца, а их соотношения и валентные состояния. Нами рекомендуются в качестве характерных следующие параметры: отношение FeO к MnO и соотношение окисного и закисного железа<sup>1</sup>. Эти параметры наряду с содержанием ниобия и тантала оказывают весьма значительное влияние на структурные особенности этих минералов и являются определяющими для их индивидуальной характеристики. Расчетные данные показывают, что отношение FeO:MnO, названное нами коэффициентом железистости, в рассматриваемых минералах колеблется от 0,008 до 25,3. Коэффициент железистости в сочетании с соотношением пятиоксидов ниобия и тантала определяет степень упорядоченности структуры колумбит-танталитов.

<sup>1</sup> Валентное состояние марганца нами не учитывается, поскольку химические анализы этих данных не дают.

Помимо рассмотренных основных компонентов состава колумбит-танталитов, следует отметить наличие  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , редких земель, урана и др. Двуокись олова является постоянной примесью колумбит-танталитов, она зафиксирована в  $\frac{2}{3}$  химических анали-

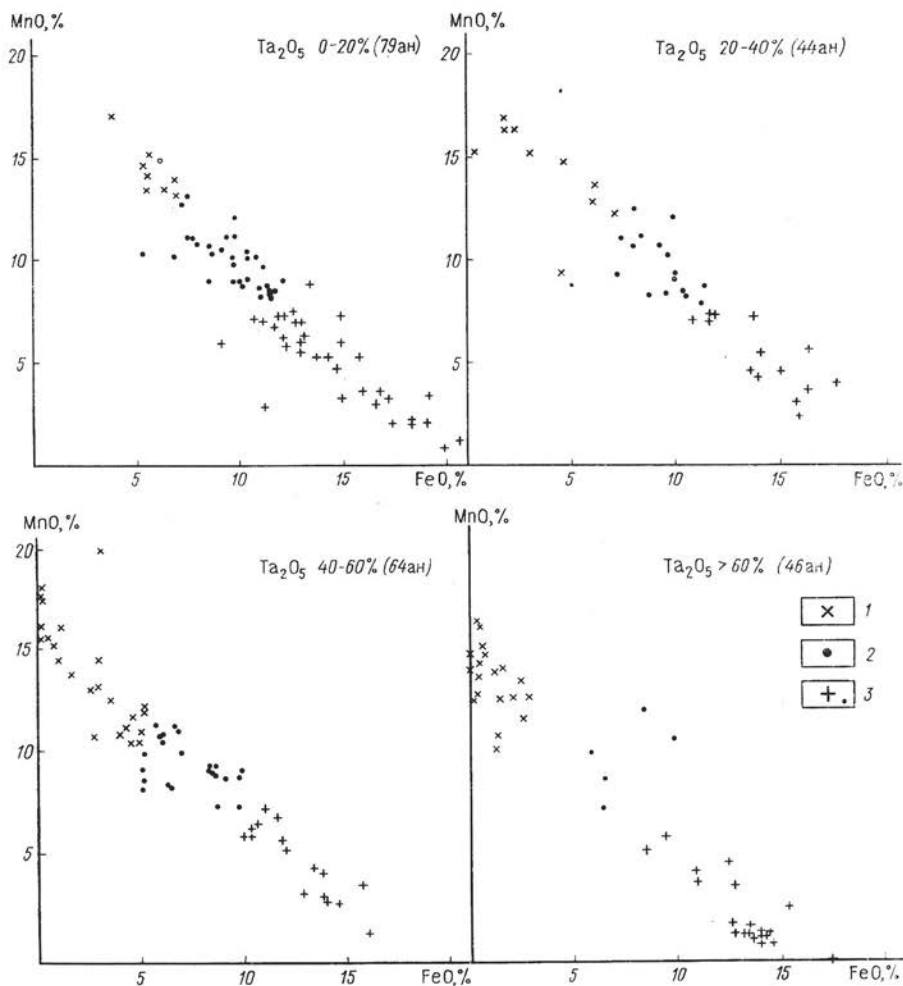


Рис. 36. Соотношение колумбитов и танталитов в зависимости от содержаний железа и марганца, ниобия и тантала.

1 — марганцевые разновидности; 2 — разновидности смешанного состава (железо-марганцевистые); 3 — железистые разновидности

зов. Обычно содержания ее составляют менее 0,5%, реже 1—1,5%, в некоторых анализах до 4,0%, а в единичных случаях зафиксированы содержания 5,3—9,35 и даже 11,2 и 15,1%. Такие высокие содержания олова могут быть обусловлены включениями касситерита, в ассоциации с которым часто встречаются эти минералы, либо эти анализы относятся к иксиолиту или воджиниту. И в том, и в другом случае характер

примеси требует проверки. Более высокие содержания  $\text{SnO}_2$  отмечаются в танталитах и особенно в тех разновидностях, которые более богаты танталом.

Анализы колумбит-танталитов на  $\text{WO}_3$  производились несистематически. Имеющиеся данные позволяют говорить лишь о том, что содержания  $\text{WO}_3$  обычно незначительны (менее 0,5%). В 10 анализах количество  $\text{WO}_3$  составляет 0,75—1,15% и лишь в одном анализе установлено 2,6%. Более систематически примесь  $\text{WO}_3$  фиксируется в колумбитах и очень редко в богатых  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  танталитах. В свое время Х. Бьёрликке (1935 г.) было отмечено наличие 13%  $\text{WO}_3$  в колумбите Ивеланда (Норвегия), что в дальнейшем было принято за ошибку анализа. Однако в процессе изучения тантало-ниобатов нами установлена разновидность вольфрамо-иксиолита с содержанием 37,16%  $\text{WO}_3$ , гомогенность которого не вызывает сомнений. С этой точки зрения, все анализы колумбит-танталитов целесообразно проверить на  $\text{WO}_3$ .

Двуокись циркония в рассматриваемых минералах определена лишь в  $\frac{1}{5}$  части всех имеющихся анализов. Содержание ее обычно менее 0,80% (в двух анализах установлено 1,25 и 1,5%, и в двух — 3,27 и 5,96%, в этих случаях повышенные содержания  $\text{ZrO}_2$  возможно связаны с механической примесью).

Характерной примесью рассматриваемых минералов является окись магния, присутствующая в половине всех имеющихся анализов в количестве до 0,5—0,7%. При этом наличие окиси магния более типично для колумбитов, хотя были указания Дж. Кёнига (1876 г.) на высокие содержания  $\text{MgO}$  (7,7%) и в танталите. Разности, обогащенные окисью магния (6,4—9,4%), описаны под названием магноколумбита (Матиас и др., 1963; Недашковский и др., 1967). Анализ состава катионов группы А показывает, что в этих разностях марганец и железо на  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{5}$  замещены магнием, причем последний, очевидно, более охотно замещает  $\text{Mn}^{2+}$ , чем  $\text{Fe}^{2+}$ , поскольку эти разности обычно бедны марганцем.

Другие примеси в колумбит-танталитах такие, как кальций, редкие земли и уран, присутствуют в количествах, не превышающих 1—2%. Следует отметить, что редкоземельные элементы являются характерной примесью титаноколумбитов, где их содержание составляет 1,7—1,9%.

Содержание урана в колумбитах явилось предметом специальных исследований Е. Н. Хейнриха (1962 г.). Этот исследователь после тщательного изучения радиографий и полированных шлифов, данные которых подтверждены рентгеноструктурным анализом, пришел к выводу, что радиоактивность колумбита обусловлена либо включениями урансодержащих и урановых минералов, либо изоморфным вхождением урана в структуру колумбита. При этом, по его мнению, в колумбиты может изоморфно входить 0,01—1,0%  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Как бы в подтверждение этого О. К. Хаттоном (1959 г.) описан метамиктный колумбит (танталит) с содержанием 0,96%  $\text{UO}_2$  из Австралии.

### Пересчет химических анализов

Пересчет химических анализов минералов структурного типа колумбит-танталита представляет определенные трудности. С одной стороны это обусловлено тем, что в состав рассматриваемых минералов входят элементы переменной валентности, а с другой — на пересчет

анализов оказывают влияние структурные особенности этих минералов, поскольку приходится расчет анализов производить на различные типовые формулы.

До последнего времени было принято считать, что в состав рассматриваемых минералов железо и марганец входят лишь в двухвалентном состоянии, в связи с чем в значительной части анализов эти элементы определены только в виде FeO и MnO. Работами авторов (С. А. Горжевская, Л. А. Грекулова, Г. А. Сидоренко, 1964 г.) и экспериментальными исследованиями Х. Дж. Гольдшмидта (Goldschmidt, 1960) доказано наличие в составе колумбитов существенных количеств Fe<sup>3+</sup>. Вопрос о форме вхождения в их состав марганца остается открытым, так как до сих пор нет химических методов, позволяющих определять валентное состояние этого элемента. Имеющиеся косвенные данные позволяют считать, что в колумбит-танталитах присутствует наряду с Mn<sup>2+</sup> также и Mn<sup>3+</sup>. Помимо Fe<sup>3+</sup> в колумбитах в значительных количествах установлен титан. Наличие перечисленных компонентов, естественно, оказывает существенное влияние на характер формулы минерала.

Проведенные исследования показали, что среди колумбит-танталитов широко развиты разновидности с неупорядоченной структурой иксиолитового типа, который имеет формулу (А, В)<sub>2</sub>О<sub>4</sub>. Исходя из этого, пересчет анализов колумбит-танталитов следует производить не только на формулу, типичную для собственно колумбитов, но также на формулу иксиолита (А, В)<sub>2</sub>О<sub>4</sub> — по результатам рентгеноструктурных исследований.

Пересчет химических анализов на кристаллохимическую формулу типа АВ<sub>2</sub>О<sub>6</sub> дает вполне удовлетворительные результаты. Хорошо рассчитываются те анализы, где в составе минералов присутствуют железо и марганец в двухвалентном состоянии. Отклонения от этой формулы являются результатом вхождения в состав колумбит-танталитов железа (марганца) в трехвалентном состоянии. Присутствие Fe<sup>3+</sup> в колумбитах, естественно, приводит к дефициту катионов в группе А, исходя из схемы изоморфизма 3Fe<sup>2+</sup> → 2Fe<sup>3+</sup>. Количество Fe<sup>3+</sup> в формулах этого типа обычно составляет 0,01—0,13. В пределе имеем колумбит с формулой Fe<sup>3+<sub>0,67</sub></sup>В<sub>2</sub>О<sub>6</sub>, который уже получен экспериментально (Goldschmidt, 1960; С. А. Горжевская, Л. А. Грекулова, Г. А. Сидоренко, 1967 г.).

Иногда отклонения от формулы АВ<sub>2</sub>О<sub>6</sub> обусловлены тем, что в химических анализах не учитывается валентное состояние железа и марганца. В соответствии с данными анализов расчет формул произведен, исходя из двухвалентной формы этих элементов. Однако расчеты показывают, что часть железа (марганца), очевидно, должна иметь окисную форму.

Колумбит-танталиты с неупорядоченной структурой иксиолитового типа хорошо рассчитываются на кристаллохимическую формулу (А, В)<sub>2</sub>О<sub>4</sub>.

### Физические свойства

Минералы структурного типа колумбит-танталита характеризуются широким диапазоном колебаний физических свойств (табл. 33). Исследования рассматриваемых минералов позволили выявить зависи-

мость ряда физических свойств от их химического состава. При этом установлено, что некоторые физические свойства определяются соотношением ниобия и тантала, а другие — соотношениями железа и марганца и их валентным состоянием.

Соотношение  $Nb_2O_5 : Ta_2O_5$  в ряду колумбит — танталит определяет главным образом их плотность и твердость, а от соотношения железа и марганца и их валентности варьируют оптические, магнитные и электрические свойства, а также изменение окраски минералов.

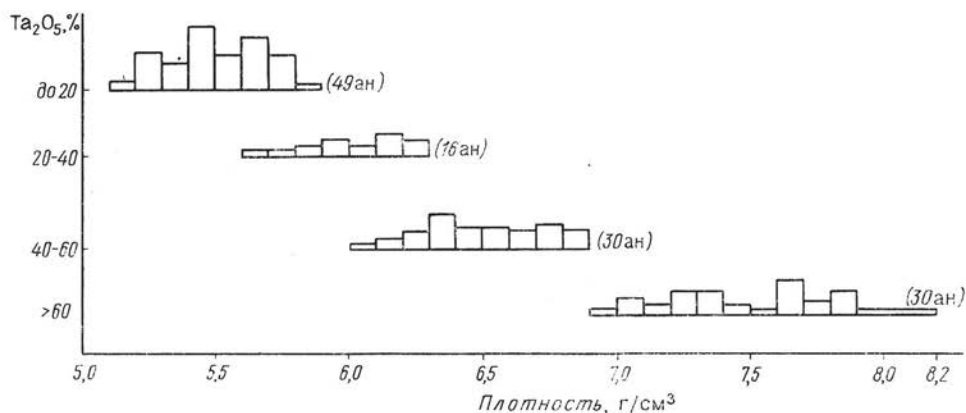


Рис. 37. Гистограмма частоты встречи колумбит-танталитов с различной плотностью

**Плотность.** Колеблется в очень широких пределах — от 5,147 до 8,20 г/см<sup>3</sup>. При этом разновидности, относимые к колумбиту (содержание  $Ta_2O_5 < 40\%$ ), имеют плотность от 5,14 до 6,26 г/см<sup>3</sup>, а танталиты — от 6,082 до 8,20 г/см<sup>3</sup>. Следует отметить, что танталит с плотностью менее 6,20 г/см<sup>3</sup> встречается довольно редко (рис. 37). В области значений плотности 6,20 г/см<sup>3</sup> для минералов данного структурного типа намечается граница между колумбитами и танталитами. При более дробном подразделении колумбит-танталитов устанавливаются следующие градации их по плотности, которые хорошо видны на рис. 37:

до 20 %	$Ta_2O_5$ . . . . .	5,147—5,78	} колумбиты
20—40 %	$Ta_2O_5$ . . . . .	5,75—6,26	
40—60 %	$Ta_2O_5$ . . . . .	6,23—6,88	} танталиты
> 60 %	$Ta_2O_5$ . . . . .	6,95—8,20	

Приведенные цифры указывают на закономерное увеличение плотности по мере увеличения в минералах пятиоксида тантала. Анализ гистограммы свидетельствует о непрерывном линейном нарастании плотности этих минералов, что может быть результатом изоморфизма элементов в ряду колумбит — танталит. При этом в танталите увеличение плотности происходит более интенсивно, чем в колумбите.

Такая зависимость между плотностью рассматриваемых минералов и соотношением в них ниобия и тантала отмечалась и ранее. В 1941 г. И. Берман (Дж. Дэна и др., 1951 г.) предложил следующее соотноше-

## Физические свойства минералов структурного типа колумбита

Свойства минералов	Танталит	Манганотанталит	Колумбит	Манганоколумбит	Магноколумбит	Титано-колумбит	
Параметры элементарной ячейки, $A$ $b$ $c$	5,08—5,125 14,05—14,41 5,709—5,761	5,09—5,115 14,29—14,45 5,707—5,76	5,009—5,103 14,08—14,31 5,683—5,726	5,054—5,092 14,37—14,39 5,723—5,781	5,069—5,02 14,17—14,18 5,65—5,683	5,072—5,075±0,005 14,247—14,316±0,01 5,723—5,744±0,035	
Морфология кристаллов	Таблитчатые (от тонко таблитчатых до толсто таблитчатых, удлиненные по оси $c$ , изредка — по оси $a$ . Также пирамидальные, игольчатые, шестоватые, копьевидные)					Таблитчатая, топоробразного и клиновидного облика	
Двойники	Наиболее обычно по (201); реже по (203), а также по (501)					Двойники с прямыми швами	
Слайность	Ясная по (010) и менее ясная по (100)					2 системы по (010) и (100)	Незаметная
Штриховка	На (100) параллельно (001)					—	—
Излом	Неровный до полураковистого					Неровный (зернист.)	Неровный
Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	От 800 до 1070		О: 240 до 800				
Твердость по Моосу	6,5—7,2		4,3—6,5		5,70	Около 6	
Плотность, г/см <sup>3</sup>	6,08—8,20		5,15—5,26		5,17—5,27	4,88—5,68	
Блеск	Металлический, полуметаллический	Алмазовидный, стеклянный	Металлический	Полуметаллический	Полуметаллический	Жирный до алмазного	



Цвет	Черный, буровато-черный	Черно-бурый, красновато-бурый, бурый, розовый	Черный	Буровато-черный, красновато-бурый	Черный с буроватым оттенком	Черный
Удельная магнитная восприимчивость, $\mu \cdot 10^{-7}$ см <sup>3</sup> /г	24,3—27,1 (26,7)	29,0—31,2	29,5—33,2	34,1—37,2	—	26,3
Диэлектрическая проницаемость	6,08—9,85	4,35—6,09 (9,85—10,30)	(9,4) 10,47—12,86	5,19—8,33 (9,50)	7 97	8,26—9,01
Показатели преломления $n_g$ $n_m$ $n_p$	2,43 2,32 2,26	2,43—2,22 2,29—2,15 2,26—2,14	2,53 — 2,40	— —	$n_g' = 2,40 \pm 0,05$ $n_p = 2,33 \pm 0,05$	$2,058 \pm 0,008$
Цвет в проходящем свете	Темно-красный	Красновато-бурый, лимонный, бесцветный	Непрозрачный	Красно-бурый, бурый	Кирпичный или красно-коричневый, плеохроизм от коричневого до красного	Непрозрачный
Оптический знак	Изменяется с (+) на (-)	—	(-)	—	(-)	(-)
2V	Варирует от 24 до 86°	—	69—86°	54°	80°	69°
Двуупреломление	0,17	0,07—0,17	Очень сильное	—	Высокое	—
Отражательная способность, %	17,6—18,5	17,5—21,6	16,9—22,8	18,3—23,9	—	Анизотропен $R = 16—18\%$ .
$R_p$	15,2—16,8	14,2—17,9	15,5—17,9	16,4—19,5	—	Красновато-бурый и желто-бурый
$\Delta R_{относ.}$	9 (18—20)	17—26	5—13 (21)	10—12 (18)	—	внутренние рефлексы

ние, по которому можно вычислять содержание  $Ta_2O_5$  с точностью до нескольких процентов:

$$Ta_2O_5 = \frac{\text{Уд. вес} - 5,20}{0,03}.$$

А. И. Гинзбургом (1946 г.) и В. И. Кузнецовым (1945 г.) были предложены диаграммы, отражающие зависимость между содержанием  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  и плотностью. Указанные диаграммы позволяют определять по плотности содержание  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  с точностью до  $\pm 5-7\%$ .

Следует подчеркнуть, что соотношение И. Бермана практически не применимо к колумбитам с малыми содержаниями  $Ta_2O_5$  (до 10—15%). Точно так же и диаграммы Гинзбурга—Кузнецова более точны в применении их к минералам среднего ряда с содержанием  $Ta_2O_5$  не ниже 20 и не выше 60%, поскольку для крайних членов как колумбитов, так и танталитов ошибка в определении пятиокиси ниобия (тантала) весьма значительна.

В общем случае марганец и железо вследствие близости атомных весов на плотность колумбит-танталитов влияния не оказывают. Однако учитывая новые данные о наличии в этих минералах железа и марганца в разных валентных состояниях, можно ожидать изменение их плотности в зависимости от соотношения и этих элементов.

Проведенные исследования показали хорошую сходимость расчетных и экспериментальных значений плотности. Сопоставление этих данных показывает, что наблюдающиеся отклонения от экспериментальных значений составляют величину  $\pm 0,1-2$  относит. %. При этом расчетные данные чаще выше полученных экспериментально.

**Твердость** минералов структурного типа колумбит-танталита также определяется в основном соотношениями тантала и ниобия; это минералы средней твердости и твердые. Твердость их колеблется в весьма широком диапазоне: от 240 до 1070 кг/мм<sup>2</sup> (С. И. Лебедева, 1961 г.). При этом по мере возрастания содержания  $Ta_2O_5$ , твердость минералов этого ряда закономерно изменяется от колумбита к танталиту от 240—470 кг/мм<sup>2</sup> (1,5—3,0%  $Ta_2O_5$ ) до 700—1070 кг/мм<sup>2</sup> (70—80%  $Ta_2O_5$ ), что по шкале Мооса соответственно составляет 4,3—5,5 и 6,2—7,2. Более резко изменяется твердость в собственно колумбитах при содержании  $Ta_2O_5 < 40\%$ ; в танталитах изменение твердости происходит более плавно.

На 28 химически охарактеризованных образцах С. И. Лебедевой было проведено массовое измерение микротвердости мелких зерен колумбит-танталитов с последующей обработкой данных двумя способами: 1) среднего арифметического и 2) статистического (наиболее вероятное значение находилось путем построения вариационных кривых). Было установлено, что эти минералы характеризуются анизотропией твердости, причем различная твердость на разных гранях (или в различных сечениях одного кристалла) характерна для всего ряда минералов, а различная твердость по разным кристаллографическим направлениям в одной плоскости минерала наиболее четко проявляется лишь для колумбитов с низкими содержаниями пятиокиси тантала. Так, для колумбитов твердость на плоскостях со спайностью в параллельном направлении выше, чем в перпендикулярном направлении.

При этом абсолютные значения микротвердости минералов по мере увеличения  $Ta_2O_5$  возрастают, а относительная величина анизотропии твердости снижается.

**Цвет** у колумбит-танталитов обычно черный до смоляно-черного. Более светлая окраска обычно наблюдается у марганцовых разновидностей: от темно-красновато-бурой до зеленовато- и светло-бурой и розовой. По мере осветления окраски отмечается увеличение степени прозрачности минералов.

Железистые члены обычно окрашены в черный цвет. Замечено, что при наличии существенных количеств трехвалентного железа, минералы в тонких сколах слабо просвечивают кроваво- или вишнево-красным цветом. Более резко меняется окраска марганцовых разновидностей. Так, в одном случае образцы окрашены в светло-розовый цвет, а в других имеют черную окраску. После прокаливания до  $1200^\circ C$  последние изменяют окраску до светло-буровато-розовой. Очевидно, в этом случае марганец присутствует в обеих валентных формах, что и придает минералу даже при условии отсутствия железа черную окраску. Светло-розовая и светло-бурая окраска танталитов скорее всего обусловлена двухвалентным марганцем, поскольку известно, что при прокаливании  $Mn^{3+}$  восстанавливается до  $Mn^{2+}$ , а двухвалентный марганец как симметрично построенный ион является бесцветным.

В образце манганотанталита с несколько повышенным содержанием железа (2,87, в том числе 1,52% FeO) окраска при прокаливании изменяется слабо (от черно-бурой в естественном состоянии до буро-красной после прокаливании). Густая красная окраска, видимо, присуща иону трехвалентного железа.

Таким образом, окраска колумбит-танталитов в основном обусловлена железом и  $Mn^{3+}$ , так как пятиокиси ниобия (тантала) бесцветны.

**ИК-спектры поглощения минералов.** По данным Л. С. Солнцевой (1971 г.), все исследованные образцы имеют основные интенсивные полосы поглощения в области  $750-200\text{ см}^{-1}$ , а также узкие полосы поглощения  $840-860$ ,  $1100-1110$ ,  $1170-1190\text{ см}^{-1}$ .

Положение максимумов полос поглощения, их относительная интенсивность и количество изменяются от образца к образцу, как и общий вид спектра. Одни образцы имеют ИК-спектр с узкими четко выявленными максимумами на фоне общего поглощения в области  $750-200\text{ см}^{-1}$ , у других эти максимумы выявлены слабо — полоса поглощения «размыта», у третьих — узкие максимумы совсем не проявляются. Последнее обычно считают характерными для ИК-спектров веществ с «разупорядоченной» кристаллической структурой.

ИК-спектры образцов с содержанием  $\frac{Ta_2O_5}{Nb_2O_5} > 1,5$  отличаются от спектров других членов: у них имеется дополнительная полоса поглощения в области  $450\text{ см}^{-1}$ , полоса в области  $375\text{ см}^{-1}$  смещается в сторону увеличения волнового числа, полоса  $\sim 350\text{ см}^{-1}$  — более узкая. Следовательно, танталовые члены изоморфного ряда отличаются по их спектрам от ниобиевых членов.

По характеру спектра (количеству и положению максимумов полос поглощения) исследованные минералы могут быть разделены на 4 группы: I группа — марганцевые (табл. 28, обр. 21, 20, 10) и сильно «железистые» колумбиты (обр. 19, 18, 17, 16; 2 при  $1200^\circ C$ ); II —

железисто-марганцевые колумбит-танталиты (обр. 13, 14, 15, 22, при  $1200^{\circ}\text{C}$ ); III — железисто-марганцевые танталит-колумбиты (обр. 37, 38, 27, 26 при  $1200^{\circ}\text{C}$ ); IV — марганцевые танталиты (обр. 35, 29, 31, 33, 34, 24).

Каждая группа имеет свои характерные особенности спектра. Например, железисто-марганцевые танталиты имеют полосу поглощения  $328\text{ см}^{-1}$ , не характерную для других разновидностей, а марганцевые танталиты имеют дополнительную полосу поглощения в области  $450\text{ см}^{-1}$ . По-видимому, кристаллическая решетка различных по химическому составу групп исследованных минералов имеет различную симметрию.

Наиболее существенно увеличивается число полос поглощения в ИК-спектрах некоторых марганцевых танталитов (см. табл. 28, обр. 35 и 39), а положение полос существенно изменяется в спектрах обр. 37 и 38, что, по-видимому, соответствует снижению симметрии их кристаллической решетки. Обр. 2, 27, 5, 30, 3 имеют две широкие «размытые» полосы поглощения, что свидетельствует о разупорядоченности их кристаллической структуры. Но и среди минералов с «упорядоченной» структурой, т. е. тех, у которых проявляются узкие полосы на фоне общего поглощения, четкость проявления этих полос, оцененная визуально, различна. Наиболее «упорядочены» структуры марганцевых колумбитов, содержащих мало тантала, и марганцевых танталитов, содержащих мало ниобия. Марганцевые и сильно железистые колумбиты (см. табл. 28, обр. 16, 17, 7) имеют узкие максимумы поглощения; при приблизительно равных количествах железа и марганца  $\text{FeO/MnO} = 1,22-1,38$  в образцах их ИК-спектры имеют «размытые» полосы поглощения.

Иными словами, наиболее «упорядоченные» структуры имеют разновидности минералов с преобладающим содержанием двух катионов, например, железа и ниобия; марганца и тантала. Наиболее разупорядоченные структуры встречаются среди минералов, имеющих в своем составе одновременно три или четыре катиона — Fe, Mn, Ta, Nb в сравнимых количествах. Прокаливание до  $1200^{\circ}\text{C}$  с последующей закалкой образцов с разупорядоченной структурой приводит к их упорядочению, причем степень их «упорядочения» соответствует их химическому составу, т. е. «степени упорядоченности» образцов с близким составом.

**Магнитные свойства.** Согласно современным представлениям, магнитные свойства минералов определяются совокупностью магнитных свойств входящих в их состав атомов-ионов, главным образом строением их электронных оболочек, характером химической связи и геометрией распределения атомов в кристаллической решетке минералов.

Минералы группы танталит-колумбита характеризуются преобладающим содержанием окислов ниобия и тантала (70—85%) и подчиненным содержанием окислов железа и марганца (до 20%). Последние и ответственны за парамагнетизм этих минералов, поскольку катионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  относятся к группе переходных элементов с достраивающимися внешними оболочками и отчетливо выраженным магнитным моментом.

В ряде работ установлена непосредственная связь между магнитными свойствами минералов и содержанием в них железа, марганца, воды, структурой, наличием элементов-примесей и пр. (В. М. Виноку-

ров, 1959 г.; О. Т. Гребенникова, 1961 г.; Г. И. Круглякова, 1954 г.; В. И. Михеев и др., 1961 г.; А. С. Поваренных, 1957 г.; Е. В. Францесон, 1962 г.). Для колумбитов этот вопрос также обсуждался в литературе (Грекулова, 1963 г., Горжевская и др., 1964 г., 1967 г.).

Удельная магнитная восприимчивость изученных образцов танталит-колумбитов находится в пределах  $(22,1—37,2) \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г (табл. 34),

Таблица 34

Удельная магнитная восприимчивость колумбит-танталитов,  $\mu \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г

Минералы	Пределы колебаний	Среднее
Колумбиты	29,5—33,2	32,2
Титано-колумбиты	26,3	26,3
Манганоколумбиты	34,1—37,2	35,8
Танталиты	24,3—27,1	25,5
Моноклинные танталиты	22,1	22,1
Манганотанталиты	(26,7)	
	29,0—31,2	29,8

что позволяет отнести их к группе парамагнетиков. Эти данные находятся в соответствии с опубликованными ранее магнитными характеристиками колумбита (Гребенникова О. Т., 1961 г.).

Взаимосвязь между величиной магнитной восприимчивости колумбит-танталитов и их химическим составом представляет значительный интерес. Замечено, что между колумбитами и танталитами и их марганцевыми разновидностями наблюдаются небольшие отклонения в величине удельной магнитной восприимчивости, которые позволяют сделать ряд выводов. Данные, приведенные в табл. 34, показывают:

1) магнитная восприимчивость колумбитов в целом выше, чем у танталитов, что является вполне закономерным, поскольку в танталитах общее содержание железа и марганца обычно ниже;

2) в пределах каждого минерального вида у марганцевых разновидностей магнитная восприимчивость выше. Такие же соотношения получены нами для синтетических соединений (Горжевская и др., 1967 г.);

3) у титано-колумбита и танталитов с повышенным содержанием Fe<sup>3+</sup> магнитная восприимчивость значительно снижается.

Авторы попытались проанализировать влияние марганца и железа на магнитные свойства колумбитов и танталитов. Выяснилось, что как для колумбитов, так и для танталитов наблюдается прямая взаимосвязь между величиной удельной магнитной восприимчивости и суммарным содержанием железа и марганца и менее четкая отдельно для обоих этих элементов. При этом влияние каждого из этих элементов более четко проявляется в танталитах.

Зависимости между удельной магнитной восприимчивостью и окисным железом в рассматриваемых минералах установить не удалось.

**Оптические свойства.** Систематического изучения оптических свойств рассматриваемых минералов не производилось. В опубликованных работах имеются общие данные по характеристике минералов в проходящем свете и в отдельных случаях приводятся замеры констант (см. табл. 17).

Анализ литературных материалов и результатов проведенных исследований показывает, что оптические свойства колумбит-танталитов определяются не только соотношением ниобия и тантала, но также зависят от соотношений железа и марганца и их валентных состояний. Если сравнить оптические свойства минералов ниобиевого и танталового рядов, можно заметить, что колумбиты характеризуются большим постоянством свойств, чем танталиты.

В общем случае у колумбитов отмечаются несколько повышенные величины показателей преломления сравнительно с танталитами, а в пределах ниобиевого ряда устанавливается определенная закономерность. Наибольший показатель преломления фиксируется у манганоколумбита, что находится в полном соответствии с данными по отражательной способности этих разновидностей. Манганоколумбиты близки к собственно колумбитам, а у титано-колумбита отмечается резко пониженный показатель преломления. Все разновидности колумбитов имеют отрицательный оптический знак и близкий угол оптических осей ( $2V = 77-86^\circ$ ). Лишь в титано-колумбите и манганоколумбите угол оптических осей снижен соответственно до  $69-54^\circ$ .

В танталовом ряду отмечается большее разнообразие оптических свойств. Наблюдаются более значительные колебания в показателях преломления ( $n_g = 2,22-2,43$ ;  $n_p = 2,14-2,26$ ); при этом  $n_g$  танталитов иногда приближается к  $n_g$  колумбитов, в то время как  $n_p$  всегда ниже, за счет чего двупреломление у танталитов обычно более высокое, чем у колумбитов. На это обращали внимание еще Дж. Дэна и др. (1951 г.).

У танталитов угол оптических осей колеблется и по величине и по оптическому знаку. Угол оптических осей при этом варьирует в очень широких пределах от  $24$  до  $84^\circ$ . У отрицательных разностей колебания в угле оптических осей меньше ( $66-84^\circ$ ), а у положительных более значительны ( $24-76^\circ$ ). Первые ближе по своим значениям к колумбитам. К этой группе относятся собственно танталиты, во вторую группу попадают и манганотанталиты. Связать закономерности в изменении знака и угла оптических осей с составом и другими особенностями минералов пока не удалось.

В проходящем свете колумбиты в большинстве своем непрозрачны, особенно железистые разности колумбитов<sup>1</sup>. Танталиты и манганоколумбиты обычно полупрозрачны, а манганотанталиты — прозрачны. Окраска этих минералов варьирует от темно-красной и красновато-бурой до бурой и золотисто-лимонно-желтой. Некоторые разности бесцветны. Полупрозрачные разности обычно плеохроируют от желтого и лимонно-желтого до темно-красного и бурого. Схема абсорбции у оптически положительных разностей  $n_g > n_p$ , у отрицательных  $n_p > n_g$ .

Погасание прямое. У колумбита и танталита плоскость оптических осей (010) —  $n_p = a$ ;  $n_m = b$ ;  $n_g = c$ .

<sup>1</sup> Для исследования их оптических свойств изготавливались специальные тонкие шлифы, в которых колумбиты достаточно хорошо просвечивают.

Двупреломление очень высокое 0,08—0,17. Заметно выше у манганотанталитов и манганоколумбитов. Отчетливо проявляется спайность (рис. 38), особенно в манганотанталитах.

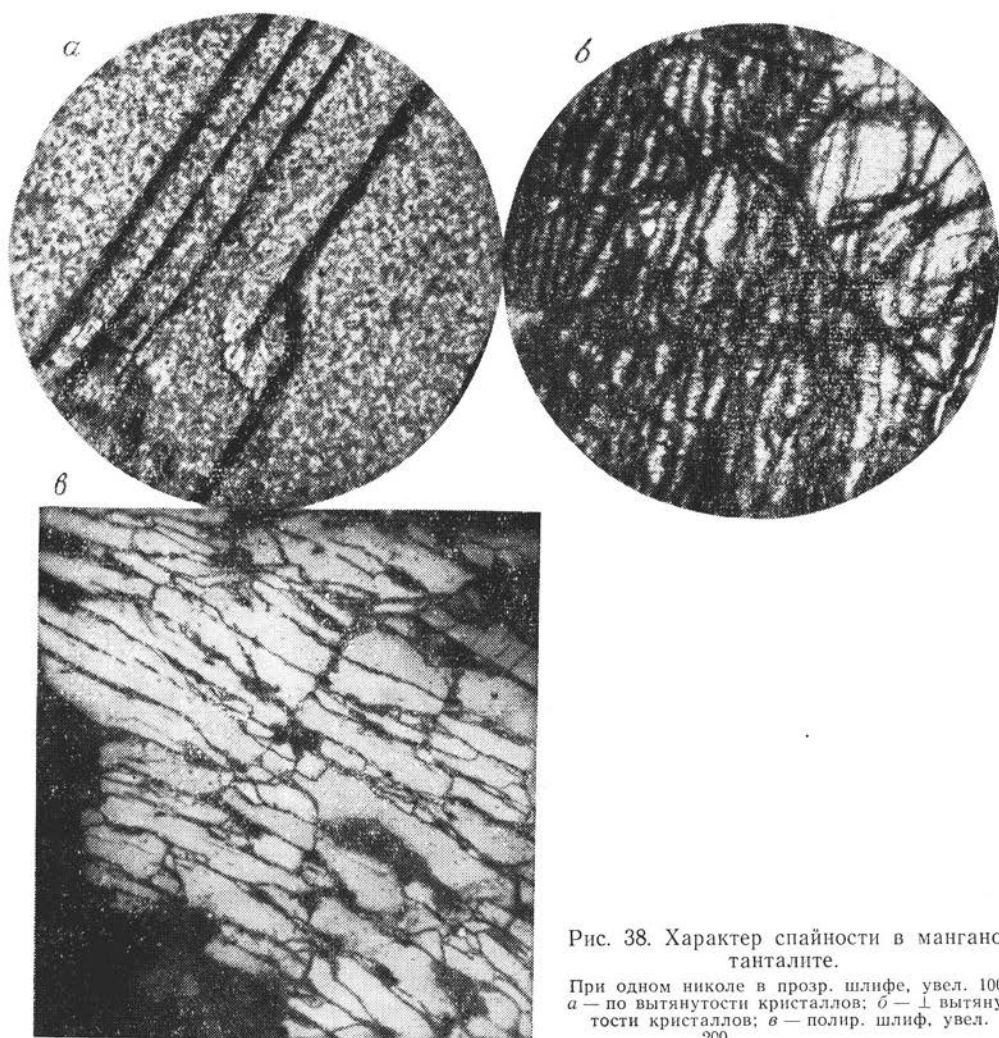


Рис. 38. Характер спайности в манганотанталите.

При одном никеле в прозр. шлифе, увел. 100:  
*a* — по вытянутости кристаллов; *б* —  $\perp$  вытянутости кристаллов; *в* — полир. шлиф, увел. 200

Характеристика оптических свойств рассматриваемых минералов в отраженном свете дана П. Рамдором (1962 г.). Он отмечает, что минералы имеют умеренную отражательную способность, низкое двуотражение в воздухе и иммерсии; окраска их серовато-белая со слабым коричневым оттенком. Эффекты анизотропии при скрещенных николях довольно слабые, в иммерсии отчетливые; угасание прямое. Внутренние

рефлексы красные; в ниобиевых разностях наблюдаются только в иммерсии. В танталовых членах, в особенности в марганцевых разностях, проявляются более отчетливо.

Полируется хорошо. Относительный рельеф очень высокий, примерно такой же, как у полевого шпата.

Для колумбита из Коннектикута (США, Мидлтаун) приведены значения отражательной способности, измеренные с микрофотометр-окуляром для разных длин волн (табл. 35).

Т а б л и ц а 35  
Отражательная способность колумбита  
из Коннектикута, США, %

Среда	Зеленый	Оранжевый	Красный
В воздухе . . . .	15	17	14
В иммерсии . . . .	6	6	5,5

Проведенное изучение танталит-колумбитов в полированных шлифах показало, что отражательная способность этих минералов колеблется в пределах:  $R_g=23,9-13,8$ ;  $R_p=19,5-11,0$ .

По данным авторов (табл. 36) намечается отчетливая тенденция к повышению отражательной способности от танталовых членов к ниобиевым, а в пределах каждой группы — у марганцевых разновидностей.

Т а б л и ц а 36  
Отражательная способность колумбит-танталитов

Минералы	$R_g$		$R_p$		$\Delta R_{\text{относ}}$	
	от — до	среднее	от — до	среднее	от — до	среднее
Колумбит	16,9—22,8	19,4	15,5—17,9	17,9	5—13 (21)	11
Манганоколумбит	18,3—23,9	21,3	16,4 (19—19,5)	18,3	10—12 (18)	13
Танталит	17,6—18,5	18,2	15,2—16,8	15,9	9 (18—20)	15
Монокл. танталит	16,5—19,0	17,8	14,6—16,1	15,3	11—15	13
Манганотанталит	17,5—21,5	18,8	14,2—17,9	15,6	17—26	17

Следует отметить, что в двуотражении этих минералов, хотя четкой разницы между колумбитами и танталитами и не намечается,  $\Delta R_{\text{относ}}$  танталитов варьирует в более широких пределах, чем у колумбитов (9—26 и 5—18 соответственно). Средние же значения  $\Delta R_{\text{относ}}$



танталитов 13—17, а колумбитов — 11—13. Таким образом, проведенные исследования колумбит-танталитов в отраженном свете подтверждают установившиеся представления о том, что с увеличением в минералах  $Ta_2O_5$  показатель преломления (или  $R$ ) уменьшается, а двупределение ( $\Delta R_{относ}$ ) увеличивается. Следует подчеркнуть, что двуотражение рассматриваемых минералов является не столько функцией соотношения Nb и Ta, сколько определяется соотношением Fe и Mn и их валентными формами.

В соответствии с  $\Delta R_{относ}$  находится и эффект анизотропии рассматриваемых минералов. Колумбиты, как правило, слабо анизотропны или анизотропия у них практически незаметна (в этом случае необходимо наблюдать эффект анизотропии при не строго скрещенных николях). Марганцевые их разности обычно ясно и сильно анизотропны.

Танталиты, включая и манганотанталиты, как правило, характеризуются сильной анизотропией. Однако в светлых разностях манганотанталитов эффект анизотропии в значительной мере маскируется внутренними рефлексами, и в этом случае следует лучше наблюдать эффект двуотражения.

Внутренние рефлексы с трудом различаются в колумбитах (обычно около трещинок), отчетливые у танталитов и сильные в марганцевых разновидностях колумбитов и особенно танталитов. Цвет их изменяется от красновато-бурого до бурого и бесцветного. Минералы обычно хорошо полируются. Однако степень полировки на различных гранях минерала неоднородна. Обычно грани перпендикулярные удлинению отполированы несколько хуже — ямчатые и с мелкими выбоинами. В шлифах ясно видна спайность в двух направлениях, которая проявляется либо в виде тонких ровных линий, либо в виде более грубых трещинок. Одна из спайностей — по удлинению.

В собственно колумбитах и танталитах в скрещенных николях нередко выявляется мозаичный агрегат с неровными границами срастания зерен. В минералах рассматриваемого ряда часто отмечаются простые двойники.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что оптические свойства танталит-колумбитов в значительной мере определяются соотношениями железа и марганца и их валентным состоянием.

Эти данные находятся в полном соответствии с исследованиями Р. Хатчинсона (1955 г.), который изучал вращательные свойства этих минералов. Этот исследователь пришел к выводу, что по углу вращения минералы колумбит-танталитового ряда не различаются между собой (угол от  $0,9$  до  $1,5^\circ$  в белом свете). Различия имеются по силе дисперсии (различная интенсивность цветных каемок на поляризационных фигурах). Сила дисперсии варьирует от  $0,2$  до  $0,7^\circ$ . Р. Хатчинсон замечает, что различие является заметным, но не зависит от вариаций пятиокисей ниобия и тантала, а определяется соотношениями марганца и железа. Когда  $FeO : MnO > 1$ , сила дисперсии повышается (от  $0,5$  до  $0,7^\circ$ ), и цвет каемок на поляризационных фигурах в положении  $45^\circ$  является сильным. Когда  $FeO : MnO < 1$ , дисперсия соответственно слабая ( $0,2—0,4^\circ$ ) и цвет каемок на поляризационных фигурах слабый или цветные каемки отсутствуют. Таким образом, по силе дисперсии можно судить, какие образцы обогащены железом, а в каких много марганца.

Г. Тубо (1964 г.) приведены данные (табл. 37) по оптическим свойствам колумбит-танталитов в ближайшей инфракрасной области света (800—1200  $\mu$ ). Двуосные, плеохроируют.

Таблица 37

**Оптические свойства колумбит-танталитов  
в ближайшей инфракрасной области света**

Минералы	$n_g - n_p$	$n$	$2V$
Колумбит	0,1246—0,125		
Танталит	0,114		
Колумбит-танталит	0,134—1,387	2,23 2,11	48°18' 52°28'

**Особенности агрегатного строения.** Изучение минералов в прозрачных шлифах позволило выявить особенности их агрегатного строения. Эти минералы оказываются крайне неоднородными. За счет сочетания различно окрашенных участков (непрозрачных или темноокрашенных с более светлыми) выявляются сростки, двойники, зональное и полосчатое строение кристаллов и пятнистость. Большая неоднородность свойственна танталитам.

В результате проведенных исследований установлено, что обычно мы оперируем усредненными данными как по химическому составу, так и по физическим свойствам. Детальное изучение мономинеральных фракций отдельных образцов позволило выявить в них различие магнитных свойств, диэлектрической проницаемости, плотности и оптических свойств. Это говорит о том, что имеется несколько разновидностей, различающихся по химическому составу, которые выделить практически не представляется возможным.

Подобные выводы о неоднородном строении колумбит-танталитов были получены рядом исследователей, которые занимались структурным травлением минералов изоморфного ряда колумбит—танталит (Г. П. Барсанов, 1945 г., 1957 г.; А. И. Гинзбург, 1946 г.; В. Н. Сергеев, 1958 г.; Н. Е. Сергеева, 1960 г.; В. А. Корнетова, 1961 г. и др.).

Совершенно справедливо отмечается, что степень травления минералов зависит от ориентировки кристаллов. Полученные нами данные позволяют сделать вывод: грани призмы обычно травятся хуже, чем сечения, поперечные к ней. В первом случае более отчетливо проявляется спайность и трещиноватость, а в последних сечениях отмечаются протравленные в разной степени участки.

В общем случае следует также согласиться и с выводом о более легкой степени травления танталитов. Однако нужно подчеркнуть, что марганцевые члены танталового ряда, как и манганоколумбиты, травлению не поддаются. Видимо, большую роль в этом играет марганец.

Не менее детальные исследования в этом направлении проведены Н. Е. Сергеевой (1960 г.), которая пришла к выводу, что наиболее существенное влияние на степень травления оказывают условия кристаллизации колумбит-танталитов, в результате чего могут появляться в их структуре различные дефекты, или неравномерное распределение

в кристаллической решетке колумбит-танталита изоморфных примесей (Sn, Ti и др.). Неравномерным распределением примесей могут быть объяснены и характерные для колумбит-танталита зонарные структуры. Однако этот автор не отрицает и того, что неравномерное травление колумбит-танталитов обуславливается химическим составом и зависит также от ориентировки кристаллов.

Минералы весьма устойчивы к действию кислот и щелочей.

Перед паяльной трубкой не изменяются. В пламени вольтовой дуги колумбит горит ярким молочно-белым пламенем (в отличие от голубого у вольфрамита). После сгорания железа и марганца остается серебристый королек металлического ниобия, горящий продолжительное время. На катоде — белый налет (Г. Г. Воробьев, 1955 г.).

**Поведение при нагревании.** При нагревании отмечается изменение плотности, диэлектрической проницаемости и окраски. Колумбиты и танталиты железистого и марганцево-железистого состава при прокаливании до 1000—1200°С обычно сохраняют черную окраску. Марганцевые разновидности темно-бурого и черно-бурого цвета в связи с восстановлением  $Mn^{3+}$  до  $Mn^{2+}$  приобретают при этом светло-розовую, оранжево-бурую и светло-табачную окраску.

Прокаленные до 900°С неупорядоченные колумбиты и танталиты приобретают упорядоченную структуру колумбита. Соответственно изменяется их ИК-спектр. При прокаливании до 1400°С образцы колумбитов расплавились, а плавления танталита при этой температуре не наблюдалось.

### СТРУКТУРНЫЙ ТИП ИКСИОЛИТА

Структурный тип иксиолита следует рассматривать как разупорядоченный вариант структуры колумбит-танталита. К этому типу помимо собственно иксиолита как оловосодержащего тантало-ниобата относятся разупорядоченные разновидности танталит-колумбита, вольфрамоиксиолит и скандиевый иксиолит.

### Кристаллическая структура

Кристаллическая структура иксиолита скорее производна, чем индивидуальна. По данным Е. Никеля и др. (Nickel *et al.*, 1963<sub>1</sub>), структура иксиолита может рассматриваться как разупорядоченная форма структуры колумбита, в которой по всем слоям октаэдров статистически расцелены и ионы А, и ионы В, что нарушает «колумбитовую» периодичность слоев по оси *b*. Более того, полная аналогия пакетов теперь уже (АВ) ... (АВ) ... с отсутствием смещений в плоскости *XZ* сокращает период *b* в три раза. Кристаллохимическую формулу иксиолита Е. Никель дает как  $(Ta, Fe, Sn, Nb, Mn)_2O_4$ , не разделяя А и В или  $(A, B)_3O_6$ .

По Е. Никелю определенную роль в разупорядочении структуры играет олово, всегда содержащееся в иксиолите, которое как фактор первой значимости выступает в образовании следующего структурного типа — воджинита. Однако удалось синтезировать соединение со структурой иксиолита и без олова.

Иксиолит имеет ромбическую элементарную ячейку с параметрами  $a=5,73$ ;  $b=4,74$ ;  $c=5,16$  Å, при пространственной группе *Pbn*.

## Рентгенометрические исследования

При описании собственно колумбит-танталитов (см. табл. 28) были отмечены разности, симметрия которых остается ромбической, колумбитовой, но размеры элементарной ячейки по оси  $b$  могут быть приняты для полного индицирования в три раза меньшими. Такие колумбит-танталиты рассматривались как разупорядоченные. В какой-то мере диагностическим для них является отсутствие отражения с межплоскостным расстоянием около  $7 \text{ \AA}$  и обеднение дифракционной картины за счет исчезновения ряда относительно слабых рефлексов в сравнении с колумбит-танталитом. Переход от колумбита к иксиолиту, который можно рассматривать как явление разупорядочения в расселении катионов по октаэдрам кислородной упаковки, находит свое отражение и в ИК-спектрах поглощения — теряется их четкость, полосы «размазываются».

Явление разупорядочения или «иксиолитизации» связано с объектами вполне определенного состава и определяется соотношением в минерале железа и марганца, а также ниобия и тантала. Преобладание одного из компонентов стимулирует упорядочение структуры. Усложнение состава группы А переводит минерал в разряд неупорядоченных. Примером последнего являются вольфрамоиксиолит или олово и скандийсодержащие формы. Однако такого рода изоморфные примеси не являются непременным условием иксиолитизации.

## Химический состав

Химический состав минералов структурного типа иксиолита приведен в табл. 38. Иксиолиты представляют собой оловосодержащие танталовые минералы, среди которых в настоящее время ниобиевых разновидностей не установлено. Содержание  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в них не превышает 12,8% при содержании  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  60—70%. Около 25% состава этих минералов приходится на  $\text{SnO}_2$  (5,2—12,8%),  $\text{FeO}$  (3,3—9,8%) и  $\text{MnO}$  (4,3—9,9%). Рассматриваемые минералы характеризуются переменными соотношениями железа и марганца.

Весьма необычна новая разновидность иксиолита, названная нами вольфрамоиксиолитом, в составе которой установлено 37,16%  $\text{WO}_3$ . Рассматриваемый минерал интересен тем, что в нем вольфрама больше, чем сумма ниобия, тантала и титана. Наличие такого высокого содержания вольфрама в тантало-ниобатах до сих пор еще никем не отмечалось. Вторая особенность состава вольфрамоиксиолита — наличие в нем 5,25%  $\text{UO}_2$ . Однако гомогенность вольфрамоиксиолита с точки зрения распределения в нем урана подтверждена радиографией. При этом радиоактивное вещество распределено в минерале равномерно, что подтверждается однородным характером распределения треков радиоактивных элементов по площади зерен минерала.

Не менее интересна разновидность иксиолитов, обогащенная скандием. Скандиевый иксиолит установлен в Мозамбике и на о-ве Мадагаскар и почти одновременно в 1969 г. описан Л. Ф. Борисенко и О. Кюрингом. В отличие от собственно иксиолитов скандиевая разновидность характеризуется повышенными содержаниями ниобия при отношении  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 1 : 1,4—2,0$ ; в одном случае установлена существенно

Химический состав икснолитов, вес. %

Номера аналитов	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	FeO	H <sub>2</sub> O	и	Местонахо- ждение	
<b>Икснолит</b>																					
1	10,50	61,47	0,38	0,16	0,12	0,60	12,27	0,30	—	0,11	—	0,24	—	—	—	5,40	8,08	—	—	Норвегия, Скогбеле	
2	72,51	—	—	—	—	—	12,79	—	—	—	—	—	—	—	—	7,32	7,38	—	—	То же	
3	75,71	—	—	—	—	—	9,67	—	—	—	—	—	—	—	—	4,32	9,80	—	—	"	
4	76,81	—	—	—	—	—	9,14	—	—	0,41	—	—	—	—	—	4,27	9,49	—	—	"	
5	12,80	60,00	2,35	0,90	0,75	—	9,30	—	—	0,24	—	—	—	—	0,30	9,35	3,70	—	—	СССР	
6	9,16	66,33	1,61	—	—	—	9,35	—	—	—	—	—	—	—	—	9,90	3,29	—	—	"	
7	11,57	57,26	2,29	—	—	—	5,20	—	—	—	—	—	—	—	—	9,26	5,24	—	—	"	
8	5,90	72,16	2,19	—	—	—	6,42	—	—	—	—	—	—	—	—	7,07	6,51	—	—	"	
9	11,43	60,00	Не опр.	—	—	—	5,32	—	—	—	—	—	—	—	—	Не опр.	Не опр.	—	—	"	
<b>Вольфрамоикснолит</b>																					
10	24,82	7,80	0,26	—	—	2,74	—	37,16	—	0,57	0,16	5,25	0,46	—	0,21	7,44	10,09	2,98	0,04	Неизвестно	
<b>Скандиевый икснолит</b>																					
11	23,25	38,77	5,42	—	Не обн.	3,30	3,80	—	10,82	Не обн.	1,30	—	—	5,04	Не обн.	1,70	6,30	Не обн.	—	Мозамбик	
12	25,83	36,97	9,25	1,23	—	—	6,30	—	5,76	—	—	—	—	6,00	—	1,86	6,46	0,31	—	"	
13	22,00	37,4	7,9	—	—	—	2,6	—	—	—	—	—	—	6,1	—	1,6	14,2	—	—	Нер. ост.	
14	24,74	38,68	9,32	—	—	—	6,30	—	5,65	—	Нет	—	—	7,50	—	1,75	6,16	—	—	Мозамбик	
15	63,28	5,82	6,51	—	—	—	0,20	—	1,32	—	2,12	—	—	2,10	—	9,65	6,84	—	—	О-в Мада- гаскар	
16	21,77	45,02	8,23	—	—	—	3,08	—	8,29	—	Нет	—	—	5,10	—	1,51	5,77	—	—	То же	

Примечание. Ан. 1—4 — по данным К. Никеля и др. (Nickel e. a., 1963); ан. 5—9 — по данным В. А. Хвостовой и др. (1969); ан. 11—13 — по данным Л. Ф. Борисенко (1969); ан. 14—16 — по данным О. Кюринг и др. (Kjorring e. a., 1969).

ниобиевая разновидность (ан. 15, табл. 38). Характерной особенностью состава скандиевых иксиолитов является содержание  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в количестве от 2,10 до 7,5%, а также наличие  $\text{SnO}_2$  от 2,6 до 6,3% (лишь в ниобиевом члене количество  $\text{SnO}_2$  резко снижается до 0,2%) и постоянное присутствие значительных количеств окисного железа наряду с закисной его формой (ан. 11—15, табл. 38).

Ранее считалось, что для структурного мотива иксиолита непрерывным условием является наличие  $\text{SnO}_2$ . После работ Х. Нильсона (1956 г.), Х. Шроке (1966 г.), Р. Рота и др. (1964 г.) установлены неупорядоченные структуры для членов, богатых железом и не содержащих олова.

Последние данные подтвердились настоящими исследованиями на природных минералах структурного типа колумбит-танталита, что уже было подробно рассмотрено. Очевидно, структура иксиолитового типа является гораздо более общей для  $(\text{A}, \text{B})_2\text{O}_4$  структурного типа, чем это представляли до сих пор.

### Пересчет химических анализов

Химические анализы иксиолитов хорошо рассчитываются на структурную формулу типа  $(\text{A}, \text{B})_2\text{O}_4$ . Определенные затруднения были с расчетом формулы вольфрамоиксиолита. При этом пришлось учесть наличие в нем включений ильменита и микроклина, от которых нельзя было избавиться при отборке минерала для анализа. К сожалению, при химическом анализе не была определена кремнекислота; однако точное соответствие атомных количеств  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  явилось косвенным указанием на то, что эти компоненты принадлежат микроклину. В связи с этим примесь микроклина была учтена путем исключения соответствующих количеств калия, натрия и алюминия. Примесь ильменита исключалась в соответствии с количественными подсчетами этого минерала в шлифе. Помимо этого, пересчет анализа осложнялся еще и тем, что в минерале присутствуют элементы переменной валентности (Fe, Mn, U), степень окисления которых в данном сочетании определить не представилось возможным. В связи с этим целесообразно дать два варианта расчета:

1) подсчитать, что Fe, Mn, U находятся в низшей валентности;

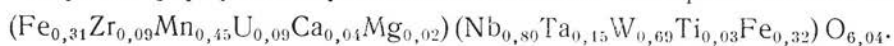
2) принять, что эти элементы (Fe, Mn, U) находятся в высшей степени окисления. Произведенные расчеты показывают, что соотношения атомных количеств катионов и анионов близко 1:2. При этом во втором варианте отмечается дефицит катионов, а при условии наличия  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  (первый вариант) получаются соотношения компонентов, близкие к стехиометрическим.

Присутствие в вольфрамоиксиолите марганца, железа и урана в низшей валентности находится в полном соответствии с его кривой нагревания, которая фиксирует интенсивное окисление этих элементов, начиная с 200°С. Поскольку вольфрамоиксиолит является совершенно необычной новой разновидностью, расчет коэффициентов для его формулы производился по кислороду в двух вариантах: для колумбита (первый) и вольфрамита (второй).

Колумбит и вольфрамит, характеризующиеся общим соотношением катионов и анионов  $(\text{A}+\text{B}):0=1:2$ , различаются количественными со-

отношениями слоев октаэдров А и В. Так, в колумбите  $A:B=1:2$ , а в вольфрамите  $1:1$ . Для иксиолита со статистическим расселением А и В катионов по всем октаэдрическим позициям можно говорить лишь об  $(A+B):O$ .

Вариант формулы колумбита для данного минерала имеет вид:



Но при такой формуле мы приходим к рентгеновской плотности  $\rho=5,02$ , что находится в противоречии с имеющимися данными.

Вариант формулы вольфрамитового АВО<sub>4</sub>, требующий чередования октаэдров А и В по слоям в отношении  $1:1$  в данном случае неприем-



Рис. 39. Вольфрамоксиолит с микроклином, развивающимся по спайности. Прозр. шлиф, при одном николе, увел. 160

лем, поскольку при этом выявляется полная неупорядоченность в размещении катионов по октаэдрам. Такая значительная разупорядоченность минерала более соответствует формуле иксиолита при  $Z=2$ :



Приведенные данные показывают, что изучаемый минерал вполне индивидуален и в соответствии с составом и структурой назван вольфрамоксиолитом.

Особое внимание при изучении вольфрамоксиолита было обращено на степень однородности минерала. Присутствие значительных количеств урана позволяло предположить наличие включений собственных минералов урана, а высокие содержание ниобия, и вольфрама в одной пробе, естественно, наводят на мысль об одновременном присутствии в ней двух минералов, а именно колумбита и вольфрамитового.

Микроскопические исследования в проходящем и отраженном свете показали наличие в вольфрамоксиолите вростков микроклина (рис. 39) и ильменита, а включения вольфрамитового и уранинита при этом

## Физические свойства икснолитов

Свойства минералов	Икснолит	Вольфраомикснолит	Скандиевый икснолит
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	
Параметры элементарной ячейки, Å:			
<i>a</i>	5,70—5,753	4,740	4,702—4,741
<i>b</i>	4,712—4,76	5,72	5,668—5,722
<i>c</i>	5,10—5,163	5,06	5,091—5,123
Простр. группа	$D^{11}_{2h} — Pcam$	$C^{12}_{2h} — P^2/c$	$D^{11}_{2h} — Pbcn$
Морфология кристаллов	Призматич. удлиненные по оси <i>c</i>	Призматические; тонкозернистый агрегат	Округлые образования. Зерна в виде полусфер со сложной скульптурой
Двойники	Полисинтетические (наблюдались в шлифах)	—	—
Спайность	Не отмечается	Ясная спайность в двух направлениях (наблюдается в шлифах)	—
Излом	Полураковистый до неровного	Неровный зернистый	Неровный
Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	860—947	412	579—708
Плотность, г/см <sup>3</sup>	6,90—7,36	6,55	5,6 (выч. 6,09)
Блеск	Полуматовый до смоляного	Металловидный (матовый)	Матовый
Цвет	Черно-серый до стально-серого	Черный с сероватым оттенком	Серовато-черный
Агрегатное состояние	Кристаллический	Кристаллический	Кристаллический
pH суспензии	—	6,6—6,8	—
Удельная магнитная восприимчивость, $\mu \cdot 10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	—	24,6	—
Диэлектрическая проницаемость	—	12,75	—
Показатели преломления	$n_g=2,20$ $n_p=2,15$	—	—
Цвет в проходящем свете	Желтоватый, плеохроирует	Непрозрачный	—
Оптический знак	(+)	—	—
В отраженном свете	Серый $R_g=14$ $R_p=13,3$ (выч.) внутр. рефлексы желтые до темно-красных	Бесцветный (серый) $R=18\%$ (анизотр.) $\Delta R_{\text{относ}}$ — очень слабое; внутренние рефлексы не заметны	—



не обнаружены. Отсутствие включений уранинита подтверждено и радиографией, которая, как показано выше, свидетельствует о вхождении урана в состав минерала.

Профилирование зерна вольфрамооксидита по 8 точкам в интервале 6 мм полуколичественным микроспектральным точечным анализом (аналитик Ю. Косовец) показало, что содержание вольфрама и ниобия во всех исследованных точках зерен практически одинаковое (отношение интенсивности почернения линий вольфрама к ниобию колеблется от 0,86 до 0,95, что практически находится в пределах точности анализа). При этом оказались незначительными колебания и в соотношениях интенсивности почернения линий циркония к сумме вольфрама и ниобия, что является доказательством изоморфного вхождения циркония в состав минерала. В соотношении интенсивностей почернения линий титана к сумме вольфрама и ниобия отмечаются резкие колебания. Эти данные показывают, что вольфрамооксидит представляет собой однородный минерал с постоянными соотношениями вольфрама и ниобия, в котором присутствует изоморфная примесь циркония и наблюдаются механические включения титановых минералов (в данном случае они диагностированы оптически и рентгенометрически как ильменит).

### Физические свойства

При изучении физических свойств рассматриваемых минералов в первую очередь было обращено внимание на степень однородности вольфрамооксидита. Для этой цели минерал был исследован методом контактной микрорентгенографии и под электронным микроскопом. Метод контактной микрорентгенографии подтверждает однородность вольфрамооксидита, показав равномерный характер поглощения рентгеновых лучей. Минерал отличается значительным поглощением (коэффициент массового поглощения 105,86) по сравнению с колумбитами.

Реплика вольфрамооксидита, полученная под электронным микроскопом (микроскоп марки УЭМВ-100 Å; аналитик В. Т. Дубинчук) при увеличении в 30 000 раз с самооттением под углом 35°, также показала однородный характер минерала, выявив сколы в двух направлениях, которые, очевидно, обусловлены спайностью. Физические свойства минералов структурного типа оксидита даны в табл. 39.

### СТРУКТУРНЫЙ ТИП ВОДЖИНИТА

Структуру типа воджинита помимо самого воджинита имеет моноклинный танталит.

### Кристаллическая структура

Кристаллическая структура воджинита — олово-марганцевого танталита — является представителем структур, производных по типу колумбит-танталита, симметрия которого снижена до моноклинной. Особенность воджинита — высокое содержание олова (до 12%), что естественно считать причиной своеобразного «воджинитового» упорядочения в размещении катионов по октаэдрам, своеобразной упаковки ВАВ-пакетов, приводящих к моноклинной элементарной ячейке.

ке с параметрами:  $a=9,52$ ;  $b=11,47$ ;  $c=5,10$  Å;  $\beta=91^\circ 18'$  при пространственной группе  $C2/c$  или  $Cc$  (Nickel e. a., 1963<sub>2</sub>). Структура (как и колумбитовая) построена слоями октаэдров, заселенных ионами А и В, однако сопоставление параметров элементарных ячеек воджинита, колумбита и иксиолита позволяет говорить о «воджинитовой» упорядоченности не только в размещении катионов по слоям и упаковке самих слоев, но и об определенной упорядоченности в слое, в плоскости  $ac$  (табл. 40).

Таблица 40

Сопоставление параметров элементарной ячейки иксиолита, колумбита и воджинита (Nickel e. a., 1963) и моноклинного танталита

Параметры	Иксиолит	Колумбит	Воджинит	Моноклинный танталит
$a$ , Å	5,73	5,73	9,52	5,091
$b$ , Å	4,74	14,24	(5,73×2) 11,47	11,479
$c$ , Å	5,16	5,08	5,10	9,486
$\beta$	90°	90°	91°18'	90°46'
$v$ , Å <sup>3</sup>	140	414	557	554
Пространственная группа	$Pban$	$Pcan$	$C2/c$ или $Cc$	

Вышеизложенное позволяет говорить о существовании трех полиморфных модификаций соединений, структуры которых относятся к семейству «колумбитовых», но различаются порядком в размещении ионов по слоям: от разупорядоченного иксиолита через упорядоченный по слоям колумбит до упорядоченного в слое воджинита.

### Рентгенометрические исследования

В процессе изучения большого числа природных колумбит-танталитов с обычной структурой, порошкограмма которых индицируется в ромбической сингонии, были обнаружены разновидности, на порошкограмме которых характер расщеплений отражений свидетельствовал о снижении симметрии их кристаллической структуры.

Среди структур, производных по колумбит-танталитовой, известна структура воджинита моноклинная:  $a_{\text{водж}} = \frac{2}{3}b_{\text{кол}}$ ;  $c_{\text{водж}} = c_{\text{кол}}$ ;  $b_{\text{водж}} = 2a_{\text{кол}}$ ;  $\beta$ . Однако воджинит является оловосодержащей, производной из колумбит-танталитового мотива. Вместе с тем, А. Терноком (1966 г.) получено соединение состава  $(Mn_{0,8}Fe_{0,2})Ta_2O_6$ , которое также дает дебаеграмму, характерную для воджинита. Таким образом, олово не является обязательным компонентом воджинитового мотива структуры. В связи с этим моноклинный танталит можно рассматривать как разновидность воджинита. Е. Никель и др. (Nickel e. a., 1963<sub>2</sub>) высказали предположение, что причиной моноклинности может быть наличие окисного железа. Эти данные подтвердились проведенными исследованиями. Уже в настоящее время нами установлены моноклинные танталиты,

которые характеризуются либо преобладанием  $\text{Fe}^{3+}$  над  $\text{Fe}^{2+}$ , либо сопоставимыми их количествами в присутствии марганца. Размер элементарной ячейки моноклинного танталита (обр. 897):  $a=9,436$ ;  $b=11,479$ ;  $c=5,091 \text{ \AA}$ ;  $\beta=90^\circ 46'$ .

К моноклинным танталитам следует отнести танталит из Руанды, большая часть олова которого присутствует в нем в виде касситерита, но структура его воджинитовая.

В 1946 г. А. Мак-Грегором (1946 г.) был описан моноклинный марганцевый танталит из Бикиты (Южная Родезия), который также теперь можно рассматривать в структурном ряду воджинита.

### Химический состав

При рассмотрении химического состава минералов воджинитового типа следует иметь в виду две группы минералов: собственно воджиниты и моноклинные танталиты, каждая из которых имеет ряд особенностей. Обе группы минералов представляют собой танталовые члены, в которых пятиокись ниобия не превышает 12,5—15% и лишь в одном моноклинном танталите составляет 23,6% (табл. 41).

Основными компонентами воджинита являются пятиокись тантала и ниобия (слагающие в сумме 70—78% их состава) и олово и марганец, присутствующие в количестве 9—13%. Постоянно присутствует железо в количестве до 8—9%, валентное состояние которого в большинстве анализов не расшифровано. В небольших количествах отмечается  $\text{TiO}_2$  (0,5—2,4%). Таким образом, воджиниты по существу являются танталатами олова с варьирующими соотношениями железа и марганца. Однако чаще всего это марганцевые разности.

Моноклинные танталиты в отличие от воджинитов характеризуются практически отсутствием  $\text{SnO}_2$ , роль которого в этих минералах выполняет железо, преимущественно в трехвалентной форме. Содержание  $\text{MnO}$  колеблется от 5 до 10,95%, а окислов железа от 0,7 до 9,4%. Среди моноклинных танталитов преимущественно развиты либо марганцевые разновидности с  $\text{FeO}/\text{MnO}=0,45\text{—}0,70$ , либо разности смешанного состава с  $\text{FeO}/\text{MnO} 1,11\text{—}1,56$ .

Очевидно, искажение колумбитовой структуры до моноклинной, как было выше подчеркнуто, связано в одном случае с оловом, а в другом с окисным железом.

### Пересчет химических анализов

Химические анализы воджинитов и моноклинных танталитов рассчитываются на формулу  $(A, B)_2\text{O}_4$ .

### Физические свойства

Физические свойства рассматриваемых минералов сведены в табл. 42. Они мало чем отличаются от физических свойств минералов структурного типа колумбит-танталита. Надежное отличие их — рентгенометрические данные.

Несомненный интерес представляет поведение рассматриваемых минералов при прокаливании. Имеющиеся материалы свидетельствуют

Химический состав минералов структурного типа воджинита, вес. %

Номера анализов	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiK <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TR	UO <sub>3</sub>	MgO	MnO	Fe	H <sub>2</sub> O	Местонахождение	
1	7,63	70,49	—	—	—	—	—	8,92	0,42	—	—	—	—	0,37	10,87	1,34	0,18	Зал. Австралия, Воджина	
2	1,35	70,05	2,39	—	—	0,60	—	13,20	—	—	—	—	—	—	9,04	1,87	—	Канада, Берик- Лэйк	
3	12,50	62,53	0,50	0,57	—	0,20	He обн.	9,06	0,18	—	—	0,17	0,03	He обн.	13,06	—	0,10	СССР	
4	7,09	67,50	0,81	2,54	—	—	—	10,26	—	—	—	—	—	—	10,91	0,76	—	"	
5	5,65	71,13	0,43	3,95	—	0,43	—	9,43	—	—	—	—	—	—	8,20	—	0,35	"	
6	9	65	2	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	5	8	—	Финляндия	
7	16	90	3	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	2	6	—	"	
8	13	61	4	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	2	7	—	"	
9	12,8	59,4	0,1	—	—	—	1,5	13,1	—	—	—	—	—	—	3,5	9,1	—	Бразилия	
10	3,5	68,4	0,1	—	—	—	1,5	13,1	—	—	—	—	—	—	7,2	4,8	—	"	
11	7,7	68,0	2,3	—	—	—	—	8,6	—	—	—	—	—	—	6,0	6,7	—	Уганда	
<b>Моноклинический танталит</b>																			
12	5,04	71,1	Следы	Следы	1,05	7,20	—	2,54	1,34	0,48	0,20	—	—	0,24	10,0	0,69	0,48	Южная Родезия, Бикига	
13	14,0	57,8	2,13	1,78	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,76	2,21	—	СССР	
14	23,63	57,95	—	5,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,95	—	—	"	
15	14,5	62,2	0,21	5,77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,02	3,66	—	"	
16	11,4	71,1	0,09	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,72	0,25	—	"	

Примечание. Ан. 1, 2 — по данным К. Никела и др. (Nickel и др., 1963); ан. 3 — по данным В. В. Матюса (1961); ан. 4, 5 — по данным В. А. Хвостовой и др. (1966, 1969); ан. 6–10 — по данным Е. Бюрке (Burke, 1970); ан. 11 — по данным О. Кюоринга (Kuoringa и др., 1969); ан. 12 — по данным Мак-Грегора (1946 г.).

## Физические свойства минералов структурного типа воджинита

Свойства минералов	Воджинит	Оловотанталит (сп. воджинита)	Моноклинный танталит
Сингония	Моноклиная	Моноклиная или ромбическая	Моноклиная
Параметры элементарной ячейки, А:			
<i>a</i>	9,46—9,522	9,50	9,436—9,443
<i>b</i>	11,423—11,50	11,50	11,474—11,479
<i>c</i>	5,095—5,14	5,14	5,091
$\beta$	90°30'—91°18'		90°46'—90°49'
Пространственная группа	$C_{2h}^2 - C2/c$	—	—
Морфология кристаллов	Груботаблитчатые	Изометрические, блочного строения	Призматические; удлинены по оси <i>b</i> . Иногда уплощены по (100)
Двойники	Иногда двойники простые и полисинтетические	Двойники установлены в шлифах	—
Спайность	Несовершенная	Заметна только в шлифах по двум плоскостям	Неясная
Излом	—	—	Занозистый
Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	766—1080	600	—
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,18—7,81	7,4	7,0—7,20
Блеск	Металлоидный (жирный)	Стекланный до жирного	Металлоидный
Цвет	Красновато-бурый до черного	Темно-коричневый до черного	Темно-бурый до черного
Агрегатное состояние	Кристаллический	Кристаллический	Кристаллический
Диэлектрическая проницаемость	"	4,84	6,08—6,46
Показатель преломления	—	$n_g=2,28$ $n_p=2,19$	2,10—2,40
Цвет в проходящем свете и плеохроизм	Плеохроизм от темно-желтого до красновато-коричневого и темно-красного	Плеохроизм от желтого до светлого; красновато-коричневый	Темно-красный и золотисто-бурый; слабый в тех же тонах
Оптический знак	Двуосный	Двуосный (+)	Двуосный (—)(+)
2 <i>V</i>	—	30—40°	66—68°
Двупреломление	—	0,09	0,07
В отраженном свете	Серовато-белый. Слабо двуотражает. Анизотропный. Красные и оранжево-красные внутренние рефлексы, $R \sim 20$ . Иногда sdвойникован	Серовато-белый. $R_g=15,9$ ; $R_p=14,8$ ; $\Delta R_{\text{относ.}}$ заметное. Сильноанизотропный. Внутренние рефлексы желто-бурые	Серовато-белый. $R_g=16,5-19$ ; $R_p=14,5-16,0$ . Слабодвуотражает. Сильноанизотропный. Внутренние рефлексы красные и бурые

о том, что эти минералы в процессе прокаливании изменяют свои физические свойства: плотность, диэлектрическую проницаемость, окраску. Особенно резко изменяется окраска в манганотанталитах, где, очевидно, марганец присутствует в двух валентных формах. В этом случае черный цвет минерала становится светло-буровато-красным и ярко-розовым, что можно связать с восстановлением марганца до  $Mn^{2+}$ .

Наибольший интерес, с нашей точки зрения, представляют при прокаливании структурные преобразования этих минералов. Существенное значение на характер преобразований оказывает состав минералов. Так, при прокаливании колумбиты и танталиты структурных преобразований не претерпевают. При этом у них лишь несколько изменяются параметры элементарной ячейки. Наиболее существенно изменяется параметр  $b$ , в направлении которого идет чередование слоев АВВ...АВВ. Причем в марганцевых членах этот параметр обычно увеличивается, что связано с восстановлением марганца. Точно так же не меняются структурные особенности моноклинных танталитов и воджинитов.

Прокаливание неупорядоченных разновидностей существенно меняет картину. Так, иксиолиты после прокаливании приобретают структуру воджинита (В. А. Хвостова и др., 1970 г.), а неупорядоченные колумбиты и танталиты приобретают соответственно структуру упорядоченного колумбита и танталита. Скандиевый иксиолит и вольфрамоиксиолит после прокаливании имеют структуру вольфрамита. Таким образом, иксиолит можно рассматривать как метастабильную неупорядоченную разновидность воджинита, а неупорядоченные колумбиты (танталиты) — суть метастабильная фаза колумбита (танталита).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что олово в структуре рассматриваемых минералов играет специфическую роль. Следовательно, имея результаты рентгенометрических исследований образцов в естественном состоянии и прокаленных при температуре 1100—1200°С, можно с уверенностью различать оловосодержащие иксиолиты и неупорядоченные колумбит-танталиты.

Кроме того, структурные особенности этих минералов несут генетическую информацию.

### Классификация

В основу классификации минералов структурного типа колумбит-танталита и родственных с ними минералов следует положить структурные особенности и химический состав. Как показали проведенные рентгенометрические исследования, среди рассматриваемых минералов помимо разновидностей с типичной колумбит-танталитовой структурой установлены разновидности с неупорядоченной структурой типа иксиолита, а также разновидности, обладающие сингонией, сниженной до моноклинной, — тип воджинита.

Преобладающее развитие среди них имеют колумбиты и танталиты с присущей им классической структурой, описанной Дж. Штурдивантом (1930).

В последнее время круг минералов, родственных колумбит-танталиту, значительно расширился. В составе этих минералов установлены такие специфические катионы, как олово, скандий, вольфрам, магний, титан, которые в рассматриваемом ряду создали большое многообразие

минеральных разновидностей, в связи с чем назрел вопрос об их систематике и уточнении названий всех разновидностей этой группы минералов.

В первую очередь нужно оговориться, что иксиолитом и воджинитом, очевидно, целесообразно называть оловосодержащие разновидности, как это было принято первоначально, выделив их в самостоятельные минеральные виды. При этом к иксиолиту следует относить разновидности ромбической сингонии, с неупорядоченной структурой, а к воджиниту — моноклинные разновидности. Безоловянные члены следует назы-

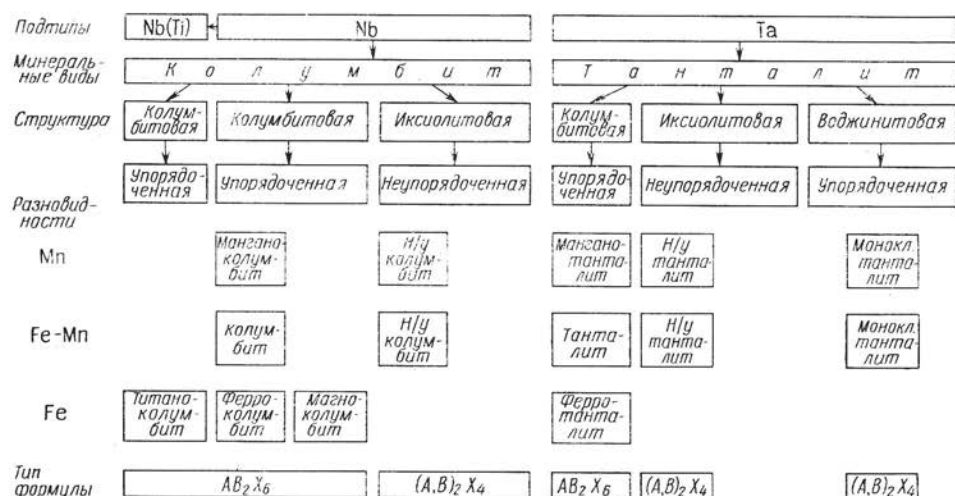


Рис. 40. Схема классификации минералов структурного типа колумбита

вать неупорядоченным колумбитом, неупорядоченным танталитом и моноклинным танталитом, считая их разновидностями колумбита и танталита.

В результате всестороннего изучения рассматриваемых минералов удалось установить, что решающее значение на формирование структуры оказывают особенности состава. При этом выяснено: на структурные особенности, помимо соотношения ниобия к танталу, весьма чутко «реагирует» коэффициент железистости этих минералов, соотношение окисного и закисного железа и наличие таких катионов, как олово, вольфрам и скандий. Следует учитывать совокупность всех этих факторов.

При классификации минералов структурного типа колумбита в первую очередь следует исходить из того, что необходимо различать ниобиевый и танталовый ряд, выделив соответственно колумбит и танталит, границей которых следует считать отношение  $Nb_2O_5 : Ta_2O_5$ , равное 1 : 1. В пределах каждого минерального вида нами выделяются отдельные разновидности, на основании структурных особенностей минералов; детализация минеральных разновидностей производится в соответствии с составом (рис. 40).

Так, среди колумбитов известны собственно колумбиты с упорядоченной структурой, которые характеризуются формулой типа  $AB_2X_6$ .

и разновидности с иксиолитовой (неупорядоченной) структурой, которые отвечают формуле  $(A, B)_2X_4$ .

Весьма примечательно, что неупорядоченные колумбиты имеют строго определенный состав. На графике (рис. 41), который отражает соотношения в рассматриваемых минералах ниобия к танталу и железа к марганцу, неупорядоченные колумбиты располагаются в пределах соотношения  $Nb_2O_5/Ta_2O_5$  1,5—4,0 и характеризуются коэффициентом железистости 0,20—1,68 (наиболее типичны значения 1,0—1,7).

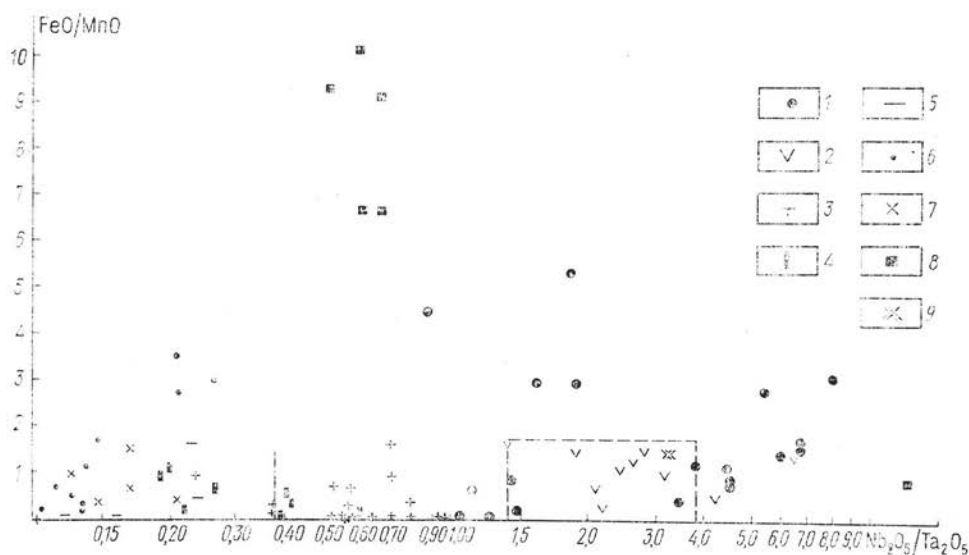


Рис. 41. Распределение минералов структурного типа колумбит-танталита в зависимости от соотношения ниобия и тантала, железа и марганца.

1 — упорядоченный колумбит; 2 — неупорядоченный колумбит; 3 — упорядоченный танталит; 4 — неупорядоченный танталит; 5 — моноклинный танталит; 6 — воджинит; 7 — иксиолит; 8 — скандиевый иксиолит; 9 — вольфрамоксиолит

При более высоком коэффициенте железистости (обычно  $>3,0$ ) колумбиты уже имеют упорядоченную структуру. Собственно колумбитовой структурой обладают минералы с соотношением  $Nb_2O_5/Ta_2O_5$  1—1,5 (манганоколумбиты) и более 4,0 (железистые члены); к упорядоченным колумбитам относятся магно- и титаноколумбиты.

Танталиты характеризуются более сложным строением. Среди них выделяются: 1) собственно танталиты с упорядоченной структурой типа  $AB_2X_6$  от существенно марганцевых до железистых членов; 2) разновидности, обладающие неупорядоченной структурой типа иксиолита с формулой  $(A, B)_2X_4$  (неупорядоченные танталиты) и 3) разновидности с упорядоченной структурой воджинитового типа (моноклинные танталиты), отвечающие типу  $AB_2X_6$ .

Если обратиться к графику (см. рис. 41), то выяснится очень интересная закономерность. Танталиты с классической колумбитовой структурой располагаются в пределах отношений значений ниобия к танталу от 0,4 до 1,0. При этом следует заметить, что значительная часть этих минералов имеет существенно марганцевый состав ( $FeO/MnO$  — от 0,005 до 0,05),



а коэффициент железистости  $\frac{1}{3}$  минералов изменяется от 0,33 до 0,94 и лишь в одном случае равен 1,65.

Необходимо подчеркнуть, что манганотанталиты, имея структуру колумбита, отличаются сниженной симметрией в пределах ромбической сингонии. Это фиксируется более отчетливо на их ИК-спектрах. В зоне  $Nb_2O_5/Ta_2O_5$  от 0 до 0,4 находятся неупорядоченные танталиты и иксиолиты, а также моноклинные танталиты и воджиниты. Иксиолиты характеризуются наличием в своем составе таких катионов, как олово, вольфрам и скандий, которые и определяют название выделенных среди них разновидностей. Воджинитовую структуру имеют собственно воджиниты (оловосодержащие разности) и моноклинные танталиты (безоловянные разновидности).

Таким образом, для ниобиевого ряда характерны лишь ромбические разновидности, не содержащие в своем составе олова, в то время как среди танталовых членов установлены как ромбические, так и моноклинные разновидности. Причем и те и другие встречаются как оловосодержащие, так и безоловянные. Следовательно, оловосодержащие разности и разности моноклинной сингонии характерны для танталовых членов. И в то же время существование иксиолитовой и воджинитовой структур не является привилегией оловосодержащих разновидностей минералов.

Существенное влияние на структурные особенности этих минералов оказывает трехвалентное железо. При этом установлено, что значительные количества окисного железа в танталитах приводят к снижению их сингонии до моноклинной, что и сближает их с воджинитом. Колумбиты же с трехвалентным железом имеют чаще неупорядоченную структуру типа иксиолита.

Анализ химического состава и структурных особенностей этой сложной группы минералов позволяет уточнить наши представления о характере изоморфизма основных компонентов. Химические анализы минералов показывают наличие в них широкого изоморфизма между ниобием и танталом. Однако изоморфизм этих элементов при определенных соотношениях пятиоксида ниобия к пятиокиси тантала сопровождается структурными преобразованиями рассматриваемых минералов. Эти полиморфные превращения, сопровождающиеся разупорядочиванием катионов или снижением симметрии, приводят к образованию структуры иксиолита и воджинита. Следует подчеркнуть, что помимо ниобия и тантала, немалая роль в этом принадлежит соотношению железа и марганца, а также наличию окисного железа, олова, скандия и вольфрама.

Выделение указанных разновидностей минералов структурного типа колумбит-танталита может быть произведено лишь после детальных исследований, но несмотря на это такое расчленение минералов представляет собой не только научно интересный факт, но также имеет и практическое значение, поскольку помогает решать ряд важных геохимических и генетических вопросов, а также имеет значение при процессах обогащения руд.

#### **СТРУКТУРНЫЙ ТИП САМАРСКИТА**

К структурному типу самарскита относят следующие минералы: самарскит, кальциосамарскит, хлопинит, ишикаваит, фитингофит, пискит.

Дж. Мурдохом (1951 г.) был описан самарскитоподобный минерал нуевит (Калифорния), который при более детальном изучении оказался самарскитом (ишикаванитом). Хлопинит отнесен к данному структурному типу Г. П. Барсановым (1949 г.) на основании идентичности его дебаеграммы с самарскитом. Т. Каваи (1960 г.), исследуя ишикаванит из Ишикавы (Япония), установил, что он также имеет дебаеграмму, аналогичную самарскиту. Фитингофит отнесен в эту группу минералов условно, на основании близости его химического состава.

В литературе имеются также указания, что к структурному типу самарскита следует отнести минерал пискит (В. Боушка, 1957 г.), соотношения которого с самарскитом неясны. Плюмбониобит в настоящее время рассматривается нами как разновидность самирезита, который является продуктом изменения более ранних тантало-ниобатов. Продуктами изменения самарскитов следует рассматривать ампангабит, приазовит и адельфолит.

В литературе указываются роджерсит и гидросамарскит, которые, по-видимому, также следует считать продуктами изменения самарскита. Оннеродит представляет собой механическую смесь колумбита и самарскита (эпитаксиальное срастание колумбита и самарскита).

### Кристаллическая структура

Кристаллическая структура самарскита, истинный состав которого с большим трудом укладывается в простую схематическую формулу  $AWO_4$ , является, по данным А. И. Комкова (1965 г.), производной по вольфрамитовой с углом моноклинности, практически равным  $90^\circ$ , пространственной группе  $P2/c$  и размерах элементарной ячейки:  $a=4,82$ ;  $b=5,68$ ;  $c=5,15$  Å. Монокристалльные исследования кристаллической структуры самарскита не проводились, так как минерал встречается только в метамиктном состоянии, и структурные характеристики получены из порошкограмм прокаленного минерала путем сопоставления с синтетическим соединением  $ScNbO_4$ . Если принять подобие строения самарскита и вольфрамита, то структура минерала сложена слоями А- и В-октаэдров (при сильном искажении октаэдров А), при чередовании слоев в соотношении 1:1 и вязи одноименных октаэдров в слое через общие ребра, разноименных — через общие вершины. На рис. 42 представлена структура аналога самарскита  $NiWO_4$ , по данным Р. Киллинга (1957 г.). Подобная же структура отмечена К. Келлером (1962 г.) у  $ScNbO_4$  ( $a=4,818$ ;  $b=5,665$ ;  $c=5,101$  Å и  $\beta 88^\circ 25'$ ). А. И. Комков (1965 г.), сравнивая состав самарскита и фергусонита, отмечает, что структура последнего, производная по шеелитовой, характерна для тантало-ниобатов с большими ионами А, в то время как производная по вольфрамиту кристаллическая структура самарскита типична для тантало-ниобатов с меньшими по размеру ионами А. Логично сопоставление слоистой структуры самарскита со структурой колумбит-танталита, также слоистой по своему характеру и также имеющей в своем составе относительно небольшие ионы группы Fe. Именно сходство структурных мотивов и в некоторой степени составов обуславливает широко распространенное под названием оннеродит закономерное срастание самарски-

та с колумбит-танталитом. Следует, однако, отметить, что ионный радиус  $A$  в самарските далеко не так мал, как в колумбит-танталитах, и  $Fe^{2+}$  не является основным компонентом  $A$ -составляющей, а  $Y$ -,  $TR$ - и  $U$ -ионы, достаточно большие для того, чтобы объяснить образование самарскита малой величиной ионного радиуса  $A$ .

Скорее значительной величиной  $r_i A$  для структуры типа вольфрамит можно объяснить неустойчивость кристаллической структуры самарскита, его постоянно встречаемую метамиктность. Обращает на себя внимание и следующее положение: структуру самарскита можно назвать «однопакетной» (АВ АВ АВ...) в сравнении с двойным пакетом (ВАВ ВАВ...) колумбит-танталита; при переходе от структуры последнего к иксиолиту имеет место разупорядочение  $A$ - и  $B$ -ионов по слоям, что можно рассматривать как переход к однопакетной структуре со смешанными АВ-слоями. Сравнение параметров самарскита и иксиолита также свидетельствует об определенном структурном сходстве этих минералов: самарскит  $a = 4,82$ ;  $b = 5,68$ ;  $c = 5,15$  Å; иксиолит  $c = 4,74$ ;  $b = 5,73$ ;  $a = 5,15$  Å.

По данным А. И. Комкова (1966 г.), высокотемпературное прокаливание изменяет угол моноклинности  $\beta$  элементарной ячейки минерала до  $86^\circ 30'$ , что сопровождается разрушением его и образованием при температуре  $650-850^\circ C$  ниобатов урана, а при  $900-1000^\circ C$  имеет место полный распад на три фазы: ромбическую типа  $FeNbO_4$ , моноклинную фергусонитовую и ромбическую типа  $U_3O_8 \cdot 1,5 Nb_2O_5$ . По данным других авторов (Горжевская, Сидоренко, 1964), высокотемпературное прокаливание дает вторую высокотемпературную полиморфную модификацию самарскита (что собственно не противоречит данным А. И. Комкова, фиксирующего моноклинный самарскит), иногда сопровождающуюся кубической фазой типа пироклора. Дифракционная картина самарскита, прокаленного и при  $700^\circ C$  (низкотемпературная модификация), и при  $900^\circ C$  (высокотемпературная модификация), сравнительно постоянны, что позволяет использовать и ту, и другую для диагностики минерала.

Кристаллическую структуру самарскита имеют хлопинит (титан-самарскит), ампангабит, приазовит.

А. И. Комков (1966 г.), фиксируя самарскит с углом моноклинности в  $90^\circ$  и с углом в  $86^\circ 30'$ , указывает тем самым на полиморфизм минерала (табл. 43).

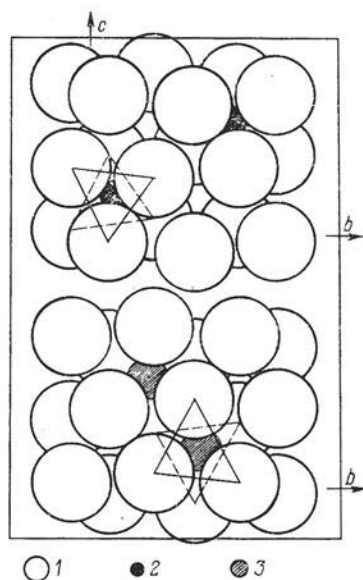


Рис. 42. Проекция структуры  $NiWO_4$  на (100).

1 — кислород; 2 — вольфрам; 3 — никель; вверх — слой, центрированный в плоскости при  $x=1/2$ . По Р. Киллингу (1957 г.)

Параметры элементарных ячеек соединений  
со структурой вольфрамита, Å

Соединения	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$
InNbO <sub>4</sub>	4,837	5,773	5,145	88°51'
InTaO <sub>4</sub>	4,829	5,778	6,160	88°37'
ScNbO <sub>4</sub>	4,818	5,665	5,101	88°25'
ScTaO <sub>4</sub>	4,809	5,670	5,118	88°20'
FeNbO <sub>4</sub>	4,647	5,617	4,997	90°

### Рентгенометрические исследования

Рентгенографическое изучение самарскитов проводилось Дж. Мурдохом (1951 г.) и И. Берманом (1955 г.). Дж. Мурдох приводит значения межплоскостных расстояний прокаленного образца самарскита (в естественном состоянии метамиктного), описанного ранее под названием нуевита. И. Берман отмечает, что все самарскиты метамиктны и характер продуктов их рекристаллизации в значительной степени зависит от условий нагревания. Нагревание до 1000°С на воздухе дает хорошо воспроизводимую картину, которая пригодна для идентификации; при 1200°С образец начинает плавиться.

Большое по количеству изученного материала исследование проведено Л. ван-Вамбеком (1960 г.) на образцах ампангабеита и самарскита. Сопоставив физические свойства и значения межплоскостных расстояний 28 образцов, он приходит к выводу об идентичности ампангабеита и самарскита.

Проведенные нами исследования показали, что собственно самарскиты, хлопинит и кальциосамарскит в естественном состоянии метамиктны. Однако образцы нередко показывают дифракционную картину различной интенсивности, которая обуславливается в ряде случаев примесью колумбит-танталита, находящегося в теснейшем прорастании с самарскитом (оннеродит), а в отдельных случаях — примесью высокодисперсной кубической фазы с размером элементарной ячейки  $a_0 = 5,35 \pm 0,02$  Å, что позволяет утверждать наличие примеси сильно окисленной урановой смолки.

Прокаливание минералов вызывает восстановление ими кристаллического строения. При этом по характеру рекристаллизации при прокаливании отчетливо намечаются две группы: 1) самарскита и хлопинита и 2) кальциосамарскита. В первом случае при прокаливании самарскита и хлопинита в начале рекристаллизации минерала появляется первая «низкотемпературная» модификация самарскита, которая характеризуется своеобразным набором значений межплоскостных расстояний (табл. 44), а общий вид дебаеграммы имеет определенное сходство со структурным типом ферсмита и колумбита, что позволяет предполагать структурное родство минералов, основными элементами мотива которых являются слои (Nb, Ta, Ti)-октаэдров. Катионный состав группы А обуславливает определенные структурные различия этих минералов.

Начальной температурой выделений этой низкотемпературной фазы

**Значения межплоскостных расстояний  
прокаленных образцов самарскита**

Низкотемпературного при 900° С			Высокотемпературного			
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	при 1200° С		при 1000° С	
			<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>
040	3,66	6	3,97	4	3,99	6
200	2,97	10	3,53	4	3,55	5
210	2,81	5	3,42	2	3,43	1
201	2,58	6			3,29	1
230	2,48	4	3,20	3	3,18	3
032	2,41	4	3,11	9	3,10	6
042	2,19	3			3,03	2
320 <sub>3</sub>	(2,09)	2	2,94	5	2,95	5
062 <sub>3</sub>	(2,01)	2	2,89	10	2,90	10
320	1,894	7			2,77	2
062	1,825	8	2,71	3	2,74	4
113	1,734	7	2,63	2	2,64	1
162	1,729	2	2,57	1	2,58	1
133	1,657	3	2,49	6	2,50	7
233	1,486	3	2,43	3	2,44	2
440	1,356	6	2,31	2	2,31	1
442	1,219	1	2,21	1	2,21	1
234	1,209	1	2,14	3	2,15	3
244	1,180	3	2,09	1	2,07	1
264	1,108	2	2,04	3	2,04	4
443	1,094	2	1,995	1	2,00	2
			—		—	
			1,897	7	1,905	8
			—		1,877	6
			—		—	8
			1,851	6	1,856	8
			1,820	3	1,825	1
			1,778	3	1,785	2
			1,745	1	—	—
			1,729	4	1,729	4
			1,696	6	1,703	6
			1,680	6	1,677	6
			1,645	2	1,645	1
			1,629	3	1,630	2
			1,553	8	1,571	8
			1,507	7	1,508	6
			1,474	1	1,492	1
			1,451	2	1,448	1
			1,429	9	1,423	8
			—		—	—
			1,344	5	1,344	5
			1,320	1	1,309	1
			1,283	2	1,281	2
			1,260	2	1,253	1
			1,237	1	—	—
			1,219	7	1,222	7
			1,194	7	1,195	3
			1,166	6	1,166	5
			1,153	2	—	—
			1,141	3	—	—
			1,114	6	1,111	6
			1,104	4	1,104	3

Низкотемпературного, при 900° С			Высокотемпературного			
			при 1200° С		при 1000° С	
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
			1,090	2	1,086	3
			1,076	7	1,076	7
			1,066	3	—	—
			1,058	6	1,051	1
			—	—	—	—
			1,023	4	1,023	1
			1,017	5	1,015	3
			1,006	2	—	—
			0,997	1	1,000	6
			0,989	2	0,985	1

является 700° С; прокаливание при 600° С дает картину, аналогичную исходному образцу, т. е. или рентгеноаморфного вещества или примесей минералов, находящихся совместно с самарскитом. Образец, прокаленный до 700° С, показывает картину низкотемпературной фазы, сначала высокодисперсной, затем (при 800°) хорошо раскристаллизованной. Для отдельных образцов температура начала кристаллизации поднимается до 800—900° С. За хорошей раскристаллизацией низкотемпературной фазы следует некоторое ее изменение: расширение 1-го сильного отражения ( $d/n \sim 2,98$ ), общая диффузность отражений, а затем расщепление 1-го сильного отражения на два самостоятельных. Такой характер изменения дифракционной картины свидетельствует о начале постепенного перехода в фазу с иной кристаллической структурой, более низкой по симметрии.

Прокаливание до 900—1000° С приводит к завершению кристаллизации второй высокотемпературной модификации минерала. Прокаливание при 1200° С сохраняет эту фазу или несколько ослабляет дифракционную картину, что может быть связано с близостью к температуре плавления минерала.

Переход от низкотемпературной к высокотемпературной фазе постепенный; одновременное существование двух фаз не наблюдалось; появлению большего числа отражений высокотемпературной фазы предшествует расширение отражений предыдущей фазы и их постепенное расщепление.

Структура высокотемпературной фазы самарскита чрезвычайно устойчива по числу и положению отражений в интервале температур 900—1100° С, при некоторых вариациях относительной интенсивности нескольких отражений. Указанное изменение относительной интенсивности некоторых отражений связано с изменениями состава минералов, однако в данном случае пока не удалось связать рентгеновские константы с химическим составом.

Значения  $d/n$ , приводимые для самарскита И. Берманом (1955 г.), относятся к высокотемпературной, наиболее стабильной, фазе.

Собственно самарскит является, пожалуй, единственным из наиболее распространенных тантало-ниобатов, который еще не встречен в кристаллическом состоянии и идентифицируется только по продук-

там его прокаливания<sup>1</sup>. В связи с этим до настоящего времени отсутствует характеристика его кристаллической структуры. Основываясь на широко распространенных закономерно ориентированных сростках самарскита с колумбитом, можно предполагать структурное родство этих минералов. Достоверно известно для самарскита лишь отношение осей: 0,5456 : 1 : 0,5177 (данные гониометрических измерений), которые значительно отличаются от отношений, свойственных колумбиту: 0,4023 : 1 : 0,3580. Однако отношение осей, вычисленное для низкотемпературной фазы самарскита, очень близко к данным колумбита 0,406 : 1 : 0,382.

Рентгеноструктурное исследование прокаленных кальциосамарскитов выявляет появление кубической фазы с размерами элементарной ячейки от 10,27 до 10,31 (10,36) Å, которая сосуществует с высокотемпературной модификацией самарскита. Образование низкотемпературной фазы самарскита не наблюдается. Полное восстановление структуры монофазного самарскита без кубической фазы не достигается, что позволяет считать кальциосамарскит в какой-то мере измененным самарскитом.

Полиморфные превращения самарскитов обуславливают разнообразие дифракционных картин, осложняя тем самым диагностику этих минералов. Последнее усугубляется еще и тем, что температура рекристаллизации, полиморфных превращений и плавления непостоянна и зависит, по-видимому, от степени метамиктности минерала, его состава, а также ряда других причин. Серьезной помехой при диагностике самарскита является частая примесь в образцах колумбит-танталита (оннеродит), маскирующего появление низкотемпературной модификации самарскита.

Таким образом, нагревание минералов структурного типа самарскита в одних случаях приводит к восстановлению первоначальной структуры минерала, последовательно претерпевшего полиморфные превращения (самарскит, хлопнит), а в других случаях (кальциосамарскит) нагревание приводит к измененной структуре с иной дифракционной картиной и иным фазовым составом. Наличие у самарскита двух полиморфных модификаций и кристаллизация в отдельных случаях кубической фазы привели И. Бермана (1955 г.) к неправильному выводу о непостоянстве дифракционной картины самарскита.

Указанное обстоятельство значительно осложняет диагностику этих минералов рентгеноструктурным методом. Однако стабильность дифракционных картин каждой полиморфной модификации при определенной температуре прокаливания исследуемых минералов позволяет определять их не менее надежно, чем прочие метамиктные тантало-ниобаты.

### Химический состав

В настоящее время известно около 40 химических анализов минералов структурного типа самарскита, которые позволяют понять состав различных их разновидностей. Степень изученности этих разновидностей

<sup>1</sup> В работе И. Д. Беляевой и Н. М. Попова (1968 г.) указывается, что при исследовании самарскита в сверхвысоковольтном микроскопе-электронографе методом дифракции электронов установлено до 15% кристаллической фазы, которая представляет собой смесь колумбита и самарскита.

неодинакова. Большинство анализов приходится на собственно самарскиты и их кальциевую разновидность, а также на ишикаваниты. Остальные минералы охарактеризованы только единичными анализами.

Рассматриваемые минералы представляют собой тантало-ниобаты с незначительным содержанием титана (не более 3,2%  $\text{TiO}_2$ ). Лишь

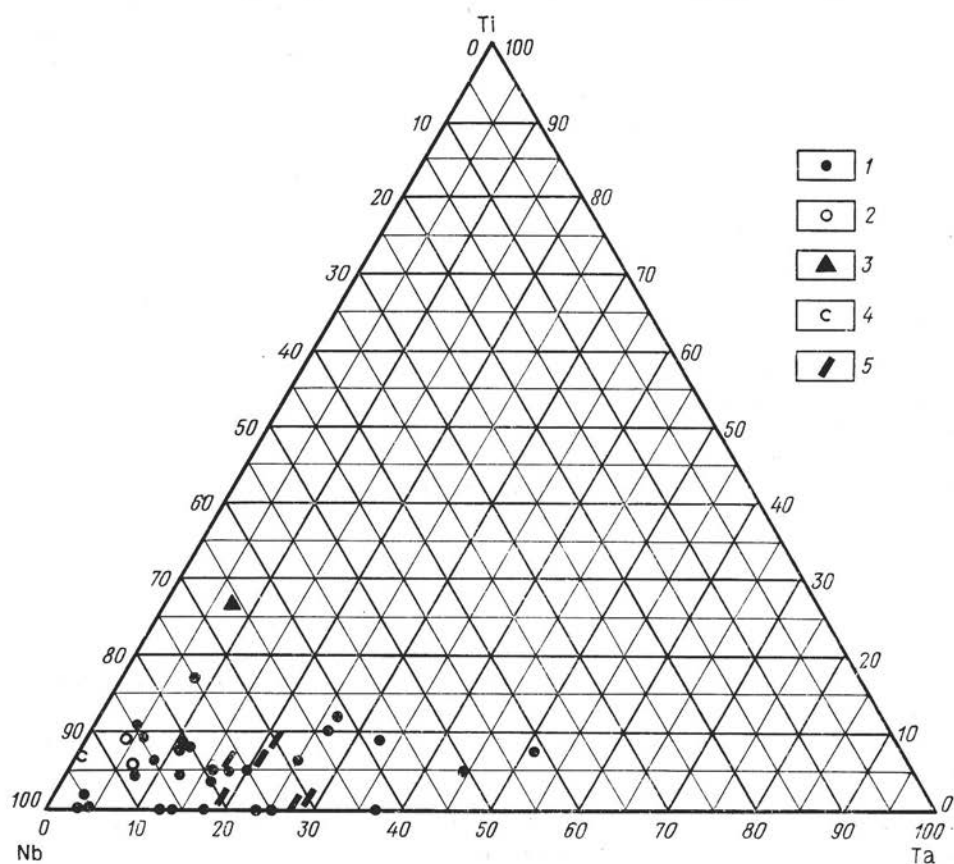


Рис. 43. Диаграмма, отражающая соотношение катионов группы В в минералах структурного типа самарскита (в атомн. %).

1 — самарскит; 2 — кальциосамарскит; 3 — хлопинит; 4 — фитингофит; 5 — ишикаванит

в хлопините устанавливаются повышенные содержания двуокси титана (до 10%). Содержания тантала и ниобия в этих минералах варьируют в весьма широких пределах. Так, количество  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  колеблется от 18,40 до 51%, а  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  от 1,8 до 37,9%. Обычно более высокие содержания тантала отмечаются в ишикаванитах и самарскитах. Характерной примесью в этих минералах является двуокись олова (до 1,5%). В кальциосамарскитах постоянно присутствуют кремнезем (0,6—2,8) и окись алюминия (0,16—0,65%, иногда до 4,7%).

В диаграмме, отражающей соотношения ведущих катионов группы В (ниобий — тантал — титан), минералы структурного типа самарскита занимают узкое поле, ограниченное линией в 15 атомн. % титана (лишь



хлопинит содержит несколько больше 25 атомн. % этого элемента). Из диаграммы (рис. 43) следует, что минералы характеризуются резким преобладанием ниобия над танталом. Обычно содержания ниобия составляют более 60 атомн. % катионов группы В и лишь в единичных анализах 40—50 атомн. %. Количество тантала обычно не превышает

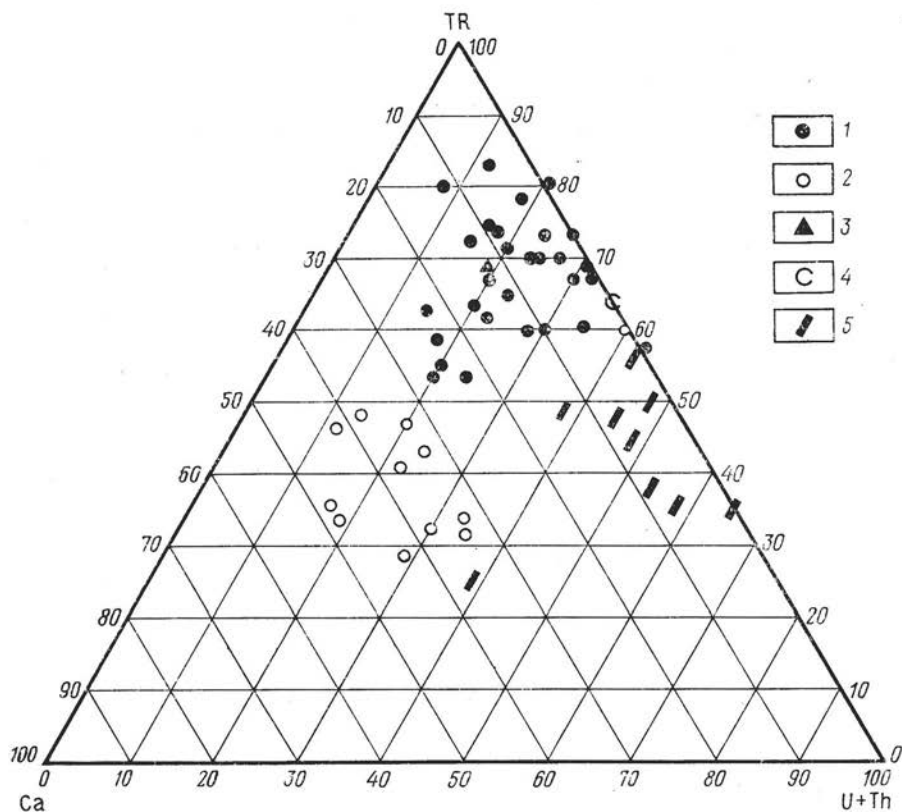


Рис. 44. Диаграмма, отражающая соотношение катионов группы А в минералах структурного типа самарскита (в атомн. %).

1 — самарскит; 2 — кальциосамарскит; 3 — хлопинит; 4 — фитингофит; 5 — ишиквант

40 и редко достигает 50 атомн. %. Существенно ниобиевым членом является фитингофит.

Для рассматриваемых минералов характерно повышенное содержание в них железа (обычно более 7,5%) и урана (от 7,0 до 24,60%). В значительных количествах присутствуют и редкоземельные элементы (от 9 до 23%, иногда 5—8%). Торий отмечается не во всех анализах и не превышает 3,6%. Лишь в одном анализе самарскита отмечено 6,26% ThO<sub>2</sub>. Постоянно в этих минералах встречается окись кальция, повышенные содержания которой характерны для кальциосамарскитов (1,5—7,5%).

В данных минералах постоянно присутствуют окислы марганца (до 2,4%), окись магния (до 1,13%), окись свинца (до 2%); отдельные разновидности различаются и по степени гидратации, при этом слабо

гидратированы самарскит и ишикаваит (до 1,8% воды). Несколько большее количество воды (2,94%) содержит хлопинит и еще более гидратированы кальциосамарскиты (2,5—6,45%).

На диаграмме (рис. 44) состава главнейших катионов группы А (кальций — редкие земли — уран + торий) отчетливо видно, что минералы характеризуются значительными колебаниями этих компонентов. При этом среди них выделяется три группы:

а) бедные кальцием, но богатые редкоземельными окислами (самарскит, хлопинит и фитингофит);

б) бедные кальцием, но обогащенные ураном (ишикаваит).

В этих минералах содержание кальция не превышает 12 атомн. % катионов группы А. К ишикаваитам относятся урановые разности с содержанием урана от 35 до 65 атомн. % и количеством редкоземельных окислов не более 60%. В самарскитах и хлопинитах содержание редких земель обычно выше 60 атомн. %, а содержание урана не превышает 35%;

в) минералы, обогащенные кальцием (кальциосамарскит), с содержанием урана от 12 до 38 атомн. % и количеством редкоземельных элементов в пределах 25—62 атомн. %. Для кальциосамарскитов характерна гидратированность.

### Состав редкоземельных элементов

В настоящее время накоплен значительный материал, позволяющий судить о составе редких земель в самарскитах. Имеется 30 анализов, где произведено разделение редкоземельных окислов (из них 14 выполнено Е. М. Шмелевой из образцов, изучавшихся авторами).

В составе редких земель самарскитов существенную роль играет иттрий. Содержания его колеблются в широких пределах (от 35 до 82,7% от суммы редких земель). При этом варьируют и соотношения между иттрием и прочими редкоземельными элементами. Так, в большей части анализов иттрий резко преобладает как над иттриевыми, так и над цериевыми редкими землями, а сумма иттриевых редких земель в этом случае близка к сумме редких земель цериевой группы. В значительной части анализов наблюдается резко пониженное содержание элементов иттриевой группы (13,4—25,9%) относительно иттрия (35—50%) и редких земель цериевой группы (28,7—51,6%). В единичных анализах самарскитов (в том числе в кальциевом самарските) наблюдается примерно равное содержание иттрия (37,7—50,0%) и иттриевых земель (37,5—41%) и резкое снижение количества редких земель цериевой группы (9—25,8%).

По составу редких земель можно выделить четыре типа самарскита (рис. 45).

1а. Самарскиты с самариево-гадолиниевым диспрозиевым максимумом. Гадолиний существенно преобладает и над самарием и над диспрозием. Особенно четко это проявляется в самарските из Северной Каролины, в котором содержания гадолиния составляют 25,2—34,4% от состава всех редкоземельных окислов. Кривая состава редких земель имеет симметричное строение и обе ветви ее постепенно спускаются от гадолиния к церию и иттербию.

16. Самарскиты с гадолиниево-диспрозиевым максимумом. По составу редких земель эти минералы весьма близки к первому типу. Кривые состава их несколько асимметричны и характеризуются ниспадающими ветвями от гадолиния к церию и от диспрозия к иттербию. К этому типу кривых относится и кривая состава редких земель для хлопинита.

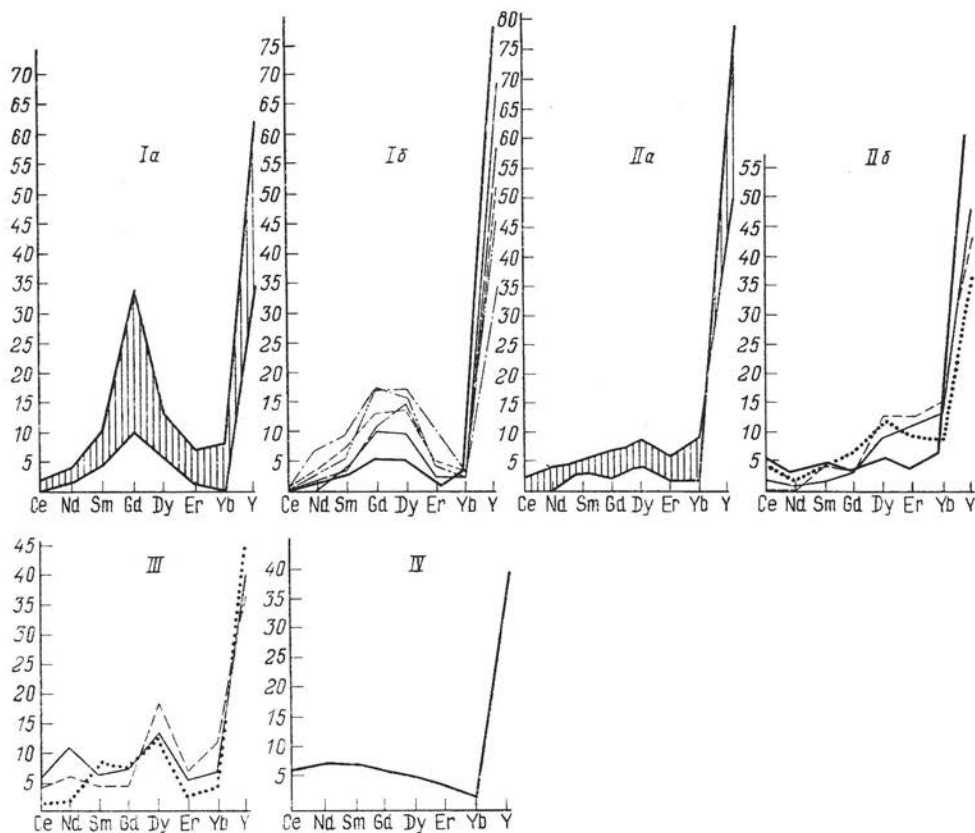


Рис. 45. Распределение четных редкоземельных элементов в минералах структурного типа самарскита (штриховкой показаны пределы колебаний в содержании редких земель).

Ia — самарскит (7 анализов); Ib — самарскит и хлопинит; IIa — самарскит (5 анализов); IIб — кальциосамарскиты; III—IV — измененные самарскиты

IIa и IIб. Самарскит с диспрозиевым максимумом. В некоторых анализах он проявляется отчетливо, так как диспрозий обычно несколько преобладает над эрбием (IIa), а в некоторых случаях (IIб) этот максимум маскируется. Характер кривых этого типа весьма близок к эвксенитам.

III. Самарскит с двумя максимумами на диспрозии и неодимии. Первый максимум проявляется более отчетливо, т. е. у них всегда диспрозий преобладает над неодимием или над самарием.

IV. Самарскит с плавной кривой распределения редкоземельных окислов при преобладании цериевых земель над иттриевыми.

Кривые распределения редких земель Ia и Ib отражают типичный состав редкоземельных окислов самарскитов. Другие типы кривых характеризуют перераспределение редкоземельных окислов в самарскитах в результате более поздних процессов. Так, например, кальциосамарскиты имеют состав редких земель, представленный кривыми типа Ib.

### Пересчет химических анализов

Пересчет химических анализов минералов структурного типа самарскита является особенно сложным, поскольку до сих пор не расшифрована структура минерала, а кроме того, они содержат значительные количества редких земель, состав которых существенно варьирует, в связи с чем совершенно необходимо знать соотношение индивидуальных редкоземельных окислов. Эти минералы содержат в значительном количестве элементы переменной валентности (такие, как железо и уран), степень окисления которых при совместном нахождении установить весьма затруднительно. Поэтому при пересчете анализов самарскитов существенно изменяются соотношения между катионами в группах А и В и между катионами и анионами, и в минералогических справочниках для этих минералов приводятся совершенно различные типовые формулы:  $A_3B_4O_{14}$  (Ф. Махачки, 1932 г.);  $A_2B_5O_{14}$  (Р. Уэллс) и  $AB_2O_6$  (Ч. Пэлач, Г. Берман, К. Фрондель; Дж. Дэна и др., 1951 г.);  $A_4(B_2O_7)_3$  (А. Г. Бетехтин, 1950 г.);  $ABX_4$  (А. И. Комков, 1965 г.).

Основные затруднения при пересчете анализов этих минералов связаны с двояким положением железа в структуре минерала, поскольку окисное железо должно быть отнесено в группу В, а закисное — замещает элементы группы А. Это обстоятельство приводит к тому, что при высоких содержаниях железа (обычно от 7,5 до 14,5%) значительно меняются соотношения между катионами обеих групп, что приводит к существенно различающимся формулам.

Пересчеты химических анализов самарскитов показывают, что железо, по-видимому, входит в состав этих минералов в различной степени окисления, и соотношения между закисным и окисным железом в них весьма непостоянны; в общем случае при явном преобладании окисного железа над закисным в отдельных анализах наблюдается большее количество двухвалентного железа. Степень окисления урана также варьирует. Следует подчеркнуть, что в большей части анализов самарскитов уран находится в высшей форме окисления.

При пересчете анализов на двухвалентное железо формула приближается в общем виде к типу  $A_2B_2O_8(ABO_4)$ , при  $A=1,20-2,61$ ;  $O=6,49-8,48$ . При условии наличия только трехвалентного железа формула минерала более постоянна и близка к  $AB_2O_6$ . При этом  $A=0,40-1,00$ ;  $O=4,97-5,88$ .

Если принимать структуру А. И. Комкова, то надо считать на  $ABO_4$ , а отклонения от этой формулы объяснять сложным гетеровалентным изоморфизмом, при котором теряет смысл А и В. В этом случае допускаются разупорядоченность по слоям, однако своеобразие состава не ведет к иксиолиту, как это наблюдается в случае колумбитов, а дает своеобразную структуру.

## Физические свойства

Диагностика минералов структурного типа самарскита весьма затруднительна. Это обусловлено главным образом тем, что минералы находятся в метамиктном состоянии и в связи с этим имеют большое сходство по физическим свойствам с другими метамиктными минералами (табл. 45).

Минералы находятся в метамиктном состоянии; при нагревании они рекристаллизуются, а при более высоких температурах претерпевают полиморфное превращение. Температура перехода из метамиктного состояния в кристаллическое колеблется от 665 до 730°С. При этой экзотермической реакции самарскит можно отличать от эшинитов, а также от других тантало-ниобатов.

Кристаллы обычно призматические, удлиненные по оси *c* или таблитчатые (ишикаваит).

Большой интерес представляют закономерные сростания самарскита с колумбитом, которые впервые были описаны еще в 1842 г., но в дальнейшем приняты В. К. Брёггером за новый минерал, названный оннеродитом. Позднее он также пришел к выводу, что это не самостоятельный минеральный вид, а сростки самарскита и колумбита. Образование сростков этих минералов обусловлено совпадениями определенных структурных элементов обоих минералов, отвечающих условиям эпитакции. Обычно совпадают направления всех трех кристаллографических осей обоих минералов.

Иногда встречаются своеобразные дендритовидные кристаллы самарскита, нарастающие на биотит (А. Жабин, 1960 г.), а также радиальнолучистые полусферические и сферические агрегаты, интенсивно замещенные альбитом (В. А. Корнетова, 1964 г.).

Спайность отсутствует. Излом раковистый (от мелко раковистого до грубо раковистого). Твердость 5—6,5. Микротвердость 717—897 кг/мм<sup>2</sup>, что соответствует по шкале Мооса 6,3—6,7.

Плотность 5,24—5,89 г/см<sup>3</sup>. У кальциосамарскита за счет большей гидратированности снижается до 4,48—5,25 г/см<sup>3</sup>, у ишикаваита в связи с повышенным содержанием урана повышается до 5,8—6,4 г/см<sup>3</sup>. Цвет черный, бархатно-черный, буровато-черный. Непрозрачен. Блеск стеклянный до смолистого. Удельная магнитная восприимчивость (21,3—33,9) · 10<sup>-6</sup> и в одном случае 45,4 · 10<sup>-6</sup> см<sup>3</sup>/г. Такие колебания удельной магнитной восприимчивости самарскитов находятся в прямой зависимости от их состава и в первую очередь от различного состава редких земель и различной валентности урана. Сильно радиоактивен. В ультрафиолетовых лучах не люминесцирует.

Диэлектрическая проницаемость колеблется в широком диапазоне от 4,75 до 9,5, при этом отчетливо выделяются две группы минералов по значениям этой константы: самарскит, хлопинит, с повышенной диэлектрической проницаемостью (6,35—9,5 и более) и кальциосамарскит с пониженной (4,75—5,86). Высокие значения этой константы у самарскита и хлопинита позволяют отличать их от эшинита и от минералов структурных типов приорита и эвксенита.

Оптические свойства в связи с метамиктностью мало характерны для этих минералов. Показатели преломления колеблются в значительных пределах (от 2,015 до 2,33). Наименьшие значения показателей

## Физические свойства минералов структурного типа самарскита

Свойства минералов	Самарскит	Хлопнит	Кальциосамарскит	Ишикэвтит	Фитингофит
Сингония	Ромбическая	—	—	Ромбическая	—
Морфология кристаллов	Призматический, таблитчатый	—	Четырехгранные призмы	Таблитчатые по (100)	—
Агрегатное состояние	Метамиктный	Метамиктный	Метамиктный	Метамиктный	Метамиктный
Спайность	Отсутствует	—	Нет	—	—
Излом	Раковистый	Раковистый	Раковистый неровный	Раковистый	Раковистый
Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	736—897	717—797	—	—	—
Твердость по Моосу	5—6	6,3—6,5	6,5	5—6,5	5,5—6
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,35—5,89	5,24—5,31	4,48—5,25	5,8—6,4	5,514—5,63
Цвет	Бархатно-черный, буровато-черный	Черный, коричневатый-черный	Буровато-черный, черный	Черный, буровато-черный	Черный
Блеск	Стекланный до смолистого	Стекланный, смолистый	Стекланный (полуметаллический)	Восковой, стекланный	Полуметаллический (?)
Удельная магнитная восприимчивость, $\mu \cdot 10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	21,3—45,4	32,2	24,5	—	—
Диэлектрическая проницаемость	6,35—9,5 и более	7,31—7,34	4,75—5,86	—	—
Экзопик рекристаллизации	665—730°	665—680°	680°	—	—
Цвет в проходящем свете	Черный (непрозрачный), темно-красно-бурый	Темно-красный, светло-коричневатый	Золотистый с красно-бурыми пятнами, бурый	—	—
Показатель преломления (изотропные)	2,10—2,33	2,28—2,10	2,015—2,23	2,23	—
Отражательная способность, %	15,3—16,5	15,9	12,2	—	—

преломления отмечаются у кальциосамарскита; у самарскита и хлопинита примерно одинаковы. Самарскиты, как правило, в проходящем свете непрозрачны и лишь в отдельных участках просвечивают красно-бурым цветом.

Хлопинит слабо прозрачен и обычно окрашен в темно-вишнево-красный цвет. В отличие от эшинита имеет обычно тонкоагрегатное строение. Изотропен вследствие метамиктности.

Кальциосамарскит также изотропен, золотисто-бурый; обычно неоднороден со светло-буро-красными пятнами. В отраженном свете серый. Отражательная способность при  $\lambda=572 \text{ nm}$  колеблется от 12,2 до 16,5%. Изотропен. Внутренние рефлексы заметны с трудом. Буровато-красные; у хлопинита рубиново-красные; у кальциосамарскита бурые (хорошо заметные). Полируются хорошо, но из-за хрупкости содержат выбоинки. Очень часто содержат включения колумбита и жилки ильменита, которые по отражательной способности отчетливо выше самарскита. Часто замещаются вторичными продуктами с пониженной отражательной способностью, которые распределяются крайне неравномерно; иногда создается петельчатый узор.

Термические исследования позволили выявить два различных типа дифференциальных кривых нагревания: с одним и с двумя экзотермическими эффектами. И те и другие кривые нагревания имеют плавный прогиб незначительной величины с максимумом эндотермической реакции от 185 до 215°С, которая обусловлена выделением воды.

Кривые нагревания с одним экзотермическим эффектом (самарскит и хлопинит). На этих кривых нагревания экзотермическая реакция проявлена очень резко в виде узкого высокого пика с максимумом при температуре 665—700°С. Этот главный экзотермический пик осложнен небольшим порожком, который предшествует основному экзотермическому эффекту и фиксируется при температуре 635—655°С. С началом этой экзотермической реакции связана рекристаллизация минерала.

Кривые нагревания с двумя экзотермическими эффектами (самарскит, кальциосамарскит) характеризуются значительно меньшей величиной термических эффектов. Экзотермические реакции проявлены в двух температурных интервалах с максимумами при 450—595 и 675—730°С. При этом первый экзотермический пик всегда по величине больше второго.

Со вторым экзотермическим эффектом связан переход минерала из метамиктного состояния в кристаллическое. На некоторых кривых нагревания второй экзотермический пик осложнен дополнительным прогибом или четко раздваивается на два небольших пика, которые обычно разобщены незначительным температурным интервалом (до 30°). Как видно из сопоставления кривых нагревания первого и второго типа, температура рекристаллизации минералов довольно устойчива.

Рентгеноструктурные исследования образцов, прокаленных до разных температур, показывают, что при температуре 600°С, т. е. после первой экзотермической реакции, самарскит еще рентгеноаморфен.

Наличие первой экзотермической реакции, по-видимому, можно связать с наличием в самарскитах значительных количеств урана. Этот дополнительный экзотермический эффект лежит в пределах температурного интервала, при котором, по данным рентгеноструктурных исследований Г. А. Сидоренко (1958 г.), уранинит переходит в  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Таким об-

разом, эту термическую реакцию, по-видимому, следует связывать с окислением урана. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что температура этой экзотермической реакции неустойчива и колеблется в широких пределах. Разница в температуре максимумов достигает  $150^\circ$ . Указанное обстоятельство позволяет утверждать, что причиной неустойчивости температуры перекристаллизации природных окислов урана в  $U_3O_8$  является различная степень их окисленности в естественном состоянии; чем богаче природный окисел  $U^{6+}$ , тем ниже температура перехода его в  $U_3O_8$  (Г. А. Сидоренко, 1958 г.).

Л. ван-Вамбеке (1960 г.) при изучении самарскита и ампангабеита провел также и термические исследования этих минералов. В его работе приводятся 12 кривых нагревания, из которых 5 относятся к ампангабеиту, а 7 — к самарскиту. Сопоставление указанных кривых нагревания с описанными выше показывает, что кривые нагревания самарскита отвечают первому типу кривых, при котором проявляется один экзотермический эффект, связанный с рекристаллизацией вещества. Максимум экзотермической реакции находится в пределах  $760-715^\circ C$ , т. е. практически не отличается от приведенных выше данных. На кривых нагревания, приведенных Л. ван-Вамбеке, помимо этого фиксируется небольшой по величине, но весьма отчетливый экзотермический пик с максимумом при температуре  $885-955^\circ C$ , который соответствует переходу низкотемпературной модификации самарскита в высокотемпературную.

Таким образом, по кривым нагревания в структурном типе самарскита выделяется два ряда минералов:

1) самарскит — хлопнит, характеризующиеся одним экзотермическим эффектом с максимумом от  $665$  до  $715^\circ C$ , который связан с рекристаллизацией веществ;

2) самарскит — кальциосамарскит — имеющие два экзотермических эффекта, из которых первый связан с окислением урана, которое наблюдается в широком температурном интервале от  $445$  до  $585^\circ C$ , а второй связан с рекристаллизацией минерала с максимумом при температуре  $675-730^\circ C$ .

Возможно, самарскиты, характеризующиеся вторым типом кривых нагревания, являются в какой-то степени измененными и представляют собой промежуточную разность к ампангабеиту. Значительные колебания в температуре окисления урана свидетельствуют, по-видимому, о различной степени окисленности минералов в естественном состоянии.

По содержанию воды в структурном типе самарскита отчетливо выделяются разности, в слабой степени гидратированные (самарскит, ишикавант, фитингофит), в которых содержание воды не превышает  $2\%$ , и гидратированные разности (воды более  $3\%$ ) — хлопнит, кальциосамарскит. На кривых обезвоживания видно, что вода выделяется неравномерно, на протяжении значительного температурного интервала (до  $700^\circ$ ). Основное количество воды выделяется от  $200$  до  $500^\circ C$ .

Из совместно встречающихся минералов самарскиты могут быть приняты за эшинит, эксенит, колумбит, струверит, уранинит. Самарскит от эшинита резко отличается по диэлектрической проницаемости, а также непрозрачностью в проходящем свете (эшинит обычно темно-красный). В отличие от колумбита и струверита изотропен в проходящем свете, с сильным стеклянным блеском и раковистым изломом. Бо-



лее отчетливо различия проявляются в полированных шлифах: самарскит — изотропен; колумбит в различной степени анизотропен, двойни кован. Самарскит имеет пониженную отражательную способность.

### Классификация

Проведенные исследования позволяют выделить среди этих минералов один минеральный вид — самарскит и ряд разновидностей — хлопинит (обогащен титаном), кальциосамарскит (кальцием), ишикаванит (ураном) и фитингофит (железом).

### СТРУКТУРНЫЙ ТИП ТОРОЛИТА

Торолит, впервые описанный Г. Бутгенбахом в 1933 г. из Катанги (Дж. Дэна и др., 1951 г.), представляет собой танталовую разновидность. Однако позже (Ж. Торо и др., 1950 г.) в Руанде был установлен минерал с высоким содержанием пятиокси ниобия. Таким образом, в структурном типе торолита следует выделять торолит и его ниобиевую разновидность — ниоботоролит.

### Кристаллическая структура

Моноклинная элементарная ячейка при пространственной группе  $C2^1/c$  имеет размеры:  $a=17,11$ ;  $b=4,85$ ;  $c=5,65$  Å;  $\beta=90^\circ 54'$  (Meloni, Toussaint, 1950). Эта единственная характеристика кристаллической структуры торолита  $SnTa_2O_7$  позволила ее исследователю предположить родство торолита со слоистыми тантало-ниобатами типа колумбит-танталита и стибиоколумбит-танталита. Отмеченная выше как возможная роль олова в формировании своеобразного «порядка» в кристаллической структуре (см. структуру воджинита), по-видимому, является определяющей в рассматриваемом случае собственно танталата олова. В табл. 46 дано сравнение параметров элементарных ячеек ряда

Таблица 46

Сопоставление параметров элементарных ячеек слоистых тантало-ниобатов, Å

Параметры	Иксиолит	Колумбит	Воджинит	ScNbO <sub>4</sub>	Bi-танталит	Торолит
<i>a</i>	5,15	5,08	5,10	( <i>c</i> ) 5,101	4,97	( <i>b</i> ) 4,85
<i>b</i>	5,73	( <i>c</i> ) 5,73	11,47 (5,73×2)	5,665	( <i>c</i> ) 5,66	( <i>c</i> ) 5,56
<i>c</i>	4,74	( <i>b</i> ) 14,24 (4,75×3)	9,52 (4,76×2)	( <i>a</i> ) 4,818	( <i>b</i> ) 11,80 (5,90×2)	( <i>a</i> ) 17,11 (5,70×3)
$\beta$	90°	90°	91°18'	88°25'	90°	90°54'

слоистых титано-тантало-ниобатов. Данные таблицы позволяют сделать некоторые обобщения, а именно: чередование слоев одноименных октаэдров в танталит-колумбите идет в направлении самой длинной оси *b*, по которой в сравнении с разупорядоченным иксиолитом период повторяемости возрастает втрое. В бисмута-танталите чередование слоев,

искаженных, но однотипных по заселению октаэдров, идет также в направлении самой длинной оси, период повторяемости по которой составляет  $\frac{2}{3}$  наибольшего периода торолита при соизмеримости двух других. Это позволяет предполагать, что олово изменяет характер упаковки, точнее характер заселения слоев и их периодичность, вызывая при этом (как и в случае воджинита) серьезные смещения атомов, ведущие к моноклинности элементарной ячейки минерала.

Более детальное изучение кристаллической структуры на монокристаллах торолита, выполненное недавно Н. В. Максимовой и В. В. Илюхиным (1967), подтвердило слоистый характер структуры минерала. Основу структуры составляют «трельяжные» стенки, параллельные (100), из пар, сдвоенных по ребру (Ta, Nb)-октаэдров. Эти стенки-слои чередуются со слоями Sn-полиэдров, рыхлость которых объясняется слабой Sn—O связью и определяет совершенную спайность минерала по 100.

### Рентгенометрические исследования

Несмотря на структурное родство торолита с минералами семейства колумбит-танталита его дифракционная картина индивидуальна и не создает затруднений при диагностике минерала (табл. 47). Состав минерала сравнительно постоянен, что обеспечивает стабильность его по-

Таблица 47

Значения межплоскостных расстояний торолита (образец 89)

$d/n$	$I$	$d/n$	$I$	$d/n$	$I$
8,390	4	1,719	7	1,155	4
4,189	1	1,688	8	1,147	5
3,551	5	1,675	9	1,145	6
3,075	9	1,602	3	1,118	7
3,046	9	1,543	4	1,091	7
2,992	1	1,529	6	1,087	3
2,945	1	1,498	7	1,080	7
2,832	10	1,464	5	1,055	6
2,756	4	1,435	2	1,043	5
2,636	3	1,423	7	1,036	4
2,609	4	1,420	7	1,027	6
2,499	4	1,395	3	1,021	4
2,467	2	1,381	3	1,016	2
2,419	6—7	1,363	4	1,013	6
2,331	5—6	1,323	4—5	1,004	3
2,199	1	1,258	5	1,003	6
2,131	2	1,255	5	0,997	6
2,011	3	1,241	4	0,994	7
1,997	3	1,228	7	0,986	4
1,964	6	1,217	5	0,9796	3
1,845	9	1,206	5	0,9763	2
1,823	4	1,203	5	0,9740	5
1,787	4	1,195	3		
1,786	4	1,165	5		

рошкограммы и, соответственно, структурных параметров (значений межплоскостных расстояний, относительных интенсивностей отражений, размеров элементарной ячейки).

### Химический состав

В настоящее время опубликовано четыре химических анализа торолита, из которых один относится к ниоботоролиту. Ниоботоролитом следует называть разновидности, в которых пятиокись ниобия (вес. %) преобладает над  $Ta_2O_5$ . В тех случаях, когда  $Ta_2O_5 > Nb_2O_5$ , имеем собственно торолит.

В рассматриваемых минералах весьма широко варьируют как содержания  $Ta_2O_5$  (от 72,83 до 27,76) так и  $Nb_2O_5$  (от следов до 40,58%) и как следствие этого колеблется отношение этих двух компонентов. Это позволяет высказать предположение о существовании широкого изоморфизма в ряду  $SnTa_2O_7 - SnNb_2O_7$ . Содержание  $SnO_2$  составляет 21,88—27,92%, что близко к теоретическому. Помимо указанных элементов в состав торолита входят  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  в количествах до 1—2%, а чаще 0,2—0,6%. Следует подчеркнуть почти полное отсутствие в торолитах титана (0,07—0,12%  $TiO_2$ ).

Форма вхождения перечисленных элементов в состав торолитов не установлена. Однако можно предполагать, что железо, марганец и часть алюминия являются в них изоморфными примесями. Это подтверждается пересчетом химических анализов на формулу типа  $A_2B_2X_7$ , который показал хорошую сходимость при  $A - Sn, Fe, Mn$  и  $B - Ta, Nb, Al$ . Формула торолитов отвечает полной стехиометрии.

### Физические свойства

**Морфология кристаллов.** Кристаллы призматические по [001]. В шлифах по (100) установлены полисинтетические двойники (Барсанов, Гинзбург, 1946). Спайность совершенная по (100) и несовершенная по (011), заметная только в шлифах. Угол между спайностями  $86^\circ$ . Хрупок. Излом неровный, зернистый. Твердость 5,5—6. Микротвердость 433—797  $kg/mm^2$  при нагрузке 100 г, что соответствует по шкале Мооса 5,3—6,5. Плотность 6,8—7,9  $g/cm^3$ , вычисленная для  $SnNb_2O_7$  5,99  $g/cm^3$ ; для  $SnTa_2O_7$  8,53  $g/cm^3$ . Цвет зеленовато-желтый, ярко-желтый до буровато-желтого. Черта светло-желтая, иногда с зеленоватым или сероватым оттенком. Блеск алмазный до смолистого. Просвечивает. Диэлектрическая проницаемость 5,26. Авторадиография с экспозицией в 13 суток потемнения не показала.

**Оптические свойства.** В проходящем свете нежно-зеленовато-желтый, золотисто-желтый, буроватый, почти до бесцветного. Прозрачен. Слабо плеохроичен;  $n_g > n_p$ . Двуосный (+).  $2V = 10 - 35^\circ$ . Плоскость оптических осей (010);  $cN_g = 58 - 63^\circ$ . В шлифах отчетливо проявляется две системы спайности (рис. 46). Показатели преломления:  $n_g 2,52 \pm 0,03$ ;  $n_p = 2,39$ ;  $n_g - n_p = 0,039 - 0,13$ .

Для торолита из Заира Р. Бэйли (1942 г.) измерил значение  $n_n$  в различных длинах волн:

$\lambda_{\text{ММК}}$	509	585	640	850	900
$\lambda_{\text{МК}}$	2,459	2,47	2,408	2,358	2,352

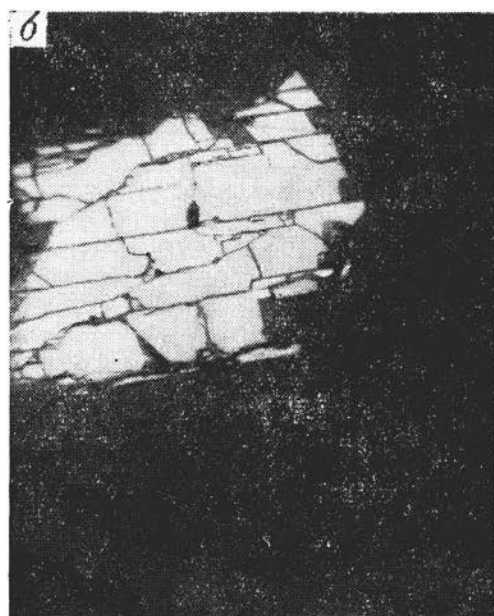
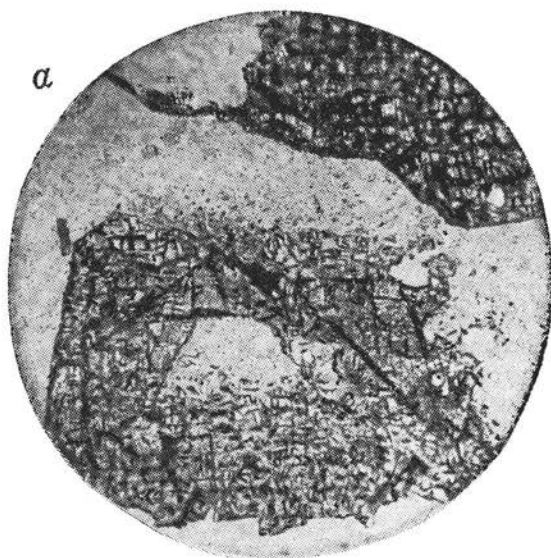


Рис. 46. Две системы спайности в торолите. При одном николе:  
*a* — прозр. шлиф, увел. 160; *б* — полир. шлиф, увел. 200

В отраженном свете светло-серый, по отражательной способности близок к колумбитам. Двухотражение заметное. Анизотропен. Сильные внутренние рефлексии, которые маскируют эффект анизотропии. Цвет их ярко-желтый, зеленовато-желтый, желтовато-серый до буроватого. Проявляются пластинчатые двойники и спайность по двум направлениям. Полируется хорошо (рис. 46).

Ж. Греем и А. Милманом (1962 г.) приведены значения отражательной способности для торолита из неизвестного месторождения в различных частях спектра:

	синий	зеленый	желтый	оранжевый	красный
обр. 11а	25,8	22,4	17,0	17,0	16,4
обр. 11вс	28,2	24,9	19,7	19,1	19,1

У торолита из Заира  $R$  в отраженном свете равно 19,5.

Для торолита весьма характерны его оптические свойства: чрезвычайно высокое преломление и двупреломление в сочетании с нежно-зеленоватой окраской в проходящем свете. В шлифах как в проходящем, так и в отраженном свете отчетливо проявляются две системы спайности. Из других свойств для торолитов типична высокая плотность 6,8—7,9 г/см<sup>3</sup>.

### СТРУКТУРНЫЙ ТИП СТИБИОКОЛУМБИТА

К данному структурному типу относятся стибитанталит, стибикоколумбит, бисмутостибитанталит, бисмутотанталит, стибобисмутотанталит.

### Кристаллическая структура

Кристаллическая структура стибикоколумбита, которая в равной мере может быть названа структурой бисмутоколумбита, стибитанталита и бисмутотанталита, является производной по кристаллической структуре сервантита  $SbO_4 = [Sb^{3+}Sb^{5+}O_4]$  и образуется путем замещения пятивалентной сурьмы (или висмута) на тантал или ниобий при выполнении роли иона А сурьмой или висмутом в трехвалентном состоянии. Структура сервантита (стибитанталита) представлена на рис. 47, из которого очевидно ее содержание: структура построена сильно искаженными октаэдрами трех- и пятивалентных ионов при чередовании в направлении оси  $c$  слоев, однотипных по заселению октаэдров. Элементарная ячейка исходной сервантитовой структуры ромбическая с размерами  $a=4,804$ ;  $b=5,424$ ;  $c=11,76$  Å. Пространственная группа  $Pc2n$ ,  $Z=4$ . Замещение  $Sb^{5+}$  на тантал и ниобий ведет к увеличению линейных параметров ячейки без изменения ее симметрии (табл. 48).

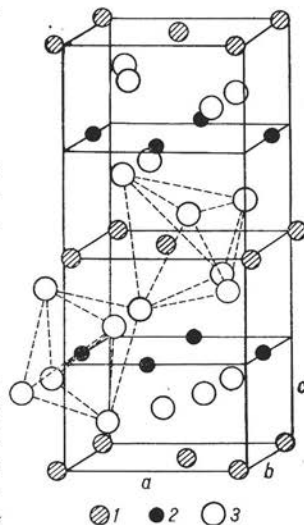


Рис. 47. Структура стибитанталита.

1 — сурьма трехвалентная; 2 — тантал или сурьма пятивалентная; 3 — кислород

Параметры элементарной ячейки соединений  
со структурой типа стибноколумбита,  $\text{\AA}$

Соединения	$a$	$b$	$c$	Источник
Стибиоколумбит (синтетический)	4,929	5,559	11,797	R. Roth, I. Waring, 1963
Стибиотанталит (синтетический)	4,911	5,535	11,814	То же
Бисмутоколумбит (синтетический)	4,980	5,675	11,709	" "
Бисмутотанталит (синтетический)	4,957	5,633	11,76	" "
Бисмутотанталит	4,97	5,66	11,80	C. Hurlbut, 1957

При изменении состава соединения более значительны изменения параметров в слое, т. е. параметры, обусловленные расстоянием между одноименными ионами ( $a$ ,  $b$ ), октаэдры которых связаны через общее ребро, при сравнительно малых изменениях параметра  $c$ , определяемого «толщиной» октаэдрического слоя и расстоянием между разноименными слоями, связь между которыми осуществляется через общие вершины разноименных октаэдров.

В рассматриваемом структурном типе изоморфизм весьма ограничен  $A-Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $B-Ta$ ,  $Nb$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Bi^{5+}$ . Известные замещения на ванадий снижают симметрию до моноклинной. Например, структура  $BiVO_4$ .

### Рентгенометрические исследования

Выше при описании структурных типов, установленных среди тантало-ниобатов, приводились размеры элементарных ячеек стибнотанталита и бисмутоколумбита. Они очень близки между собой, лишь  $a$  и  $b$  висмутовой разности несколько больше в силу большего размера ионов  $Bi$  по сравнению с ионами  $Sb$ . Практически все три установленных в этой группе минерала: стибноколумбит, стибнотанталит и бисмутотанталит — дают идентичные (во всяком случае, очень близкие) порошковые дифракционные картины, а для однозначной диагностики везде необходимо дополнять рентгенографический анализ хотя бы спектральным (табл. 49, 50).

### Химический состав

Состав минералов рассматриваемого ряда определяется формулой типа  $ABX_4$ , где  $A-Sb$ ,  $Bi$ ;  $B-Ta$ ,  $Nb$ ;  $X-O$ . Сибнотанталит и стибноколумбит являются членами изоморфного ряда  $SbTaO_4-SbNbO_4$  (А. Н. Винчелл и др., 1949 г.), в котором преимущественное развитие имеют танталовые члены. Среди них преобладают разности с содержаниями  $Nb_2O_5$  до 8,75%, что соответствует не более 25 атомн. % ниобия. Наряду с этим встречаются стибнотанталиты и с повышенным содержанием ниобия в 39—51 атомн. %, которые являются переходными к стибноколумбиту. В стибноколумбите содержание ниобия достигает 82—89 атомн. %. Таким образом, намечается закономерный ряд от танталовых членов к ниобиевым, в которых весовые содержания  $Ta_2O_5$

Таблица 49

Значения межплоскостных расстояний минералов  
группы стибитотаналит-стибиоколумбита (образец 690)

<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>
5,943	6	1,668	5	1,219	2
3,491	6	1,627	2	1,206	7
3,140	5	1,590	2	1,188	2
3,110	10	1,572	8	1,165	7
2,998	9	1,562	2	1,133	6
2,945	7	1,535	3	1,126	6
2,857	2	1,519	4	1,094	4
2,687	5	1,503	3	1,085	6
2,602	6	1,477	4	1,068	5
2,497	2	1,459	6	1,064	8
2,455	4	1,451	3	1,046	4
2,387	3	1,442	4	1,032	3
2,263	3	1,356	6	1,030	7
2,004	6	1,347	5	1,023	1
1,891	7	1,317	2	1,020	1
1,840	8	1,304	5	1,015	8
1,817	5	1,266	6	1,008	5
1,798	4	1,262	2	1,003	8
1,761	5	1,229	5	0,992	4
1,741	7			0,985	5
1,711	3				

Таблица 50

Значения межплоскостных расстояний  
бисмутотаналита (образец 209)

<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>
4,547	1	1,572	6	1,077	4
3,879	3	1,531	8	1,063	2
3,697	3	1,504	6	1,058	5
3,595	5	1,469	6	1,048	5
3,131	10	1,457	4	1,046	3
2,926	8	1,442	4	1,042	3
2,801	4	1,414	4	1,038	4
2,687	3	1,405	4—5	1,034	3
2,527	5	1,367	7	1,029	9
2,470	6	1,350	5	1,022	5
2,301	4	1,315	2	1,013	4
2,279	3	1,308	1	1,008	4
2,254	2	1,303	5	1,005	3
2,218	2	1,265	7	0,9998	6—7
2,029	6—7	1,232	8	0,9981	6—7
1,984	5	1,213	4	0,9946	6—7
1,892	7	1,197	8	0,9902	3
1,833	6	1,186	3	0,9891	3
1,801	4	1,159	6	0,9867	2
1,770	5	1,142	9	0,9852	3
1,751	5	1,134	4	0,9833	5
1,733	10	1,127	6	0,9810	8
1,679	7	1,122	7	0,9774	6
1,635	4	1,114	2	0,9733	6
1,606	4	1,103	6		
1,598	4	1,089	4		

колеблются от 57,5 до 10,6, а  $Nb_2O_5$  от 1,4 до 39,7%. Катионы группы А представлены в основном  $Sb_2O_3$  с незначительной примесью  $Bi_2O_3$  (0,3—0,9%), которая присутствует в них систематически. В пегматитах Западной Африки установлена также разновидность с содержанием  $Bi_2O_3$  3,98%, которая М. Бэнди (1951 г.) названа стибиобисмутотанталитом. Нам кажется более правильным эту разновидность назвать бисмутостибиотанталитом, поскольку она является производной по стибиотанталиту.

Бисмутотанталит  $BiTaO_4$  представлен исключительно танталовыми членами, в которых соотношение атомных количеств тантала к ниобию не достигает единицы. Обычно ниобий присутствует в количестве не более 30 атомн. % (до 14,76% вес.). Собственно ниобиевых разновидностей этого ряда в природе пока не установлено. Группа А представлена  $Bi_2O_3$  в количестве 48,3—53,5 вес. %. В последнее время в Монгольском Алтае (КНР) установлена разновидность бисмутотанталита, содержащая 7,35—8,68%  $Sb_2O_3$ , которую мы назвали стибиобисмутотанталитом. Химический состав ее следующий (аналитик К. А. Дорофеева):  $Nb_2O_5$  9,45 (9,90);  $Ta_2O_5$  37,50 (36,70);  $Sb_2O_5$  8,68 (7,35);  $Bi_2O_3$  44,12 (44,38).

Как видно из приведенных данных, в рассматриваемых минералах изоморфизм между сурьмой и висмутом весьма ограничен. При этом стибиотанталиты принимают в свою решетку не более 4%  $Bi_2O_3$ , а бисмутотанталиты до 8,5%  $Sb_2O_3$ . Очевидно, ряд стибиотанталит — бисмутотанталит следует рассматривать как изоструктурный с разрывом смешимости.

### Пересчет химических анализов

Химические анализы рассматриваемых минералов рассчитываются на кристаллохимическую формулу типа  $ABO_4$ , имея вид:  $A_{0,89-1,02}BO_{3,80-4,02}$  при  $A—Sb, Bi$ ;  $B—Ta, Nb$ . Кроме основных элементов в группе А присутствуют  $Fe^{2+}$ ,  $Mn$ ,  $Ca$  и  $U$ , а в группе  $B—Sn, Al, Fe^{3+}$  и  $Si$ . Наличие этих элементов с пониженной валентностью приводит к тому, что количество кислорода в формуле в ряде случаев несколько отклоняется от четырех. В стибиоколумбитах, а также в  $Sb$ -бисмутотанталите не исключено наличие окислов сурьмы или висмута.

### Физические свойства

Минералы структурного типа стибиотанталит-бисмутотанталита характеризуются рядом специфических особенностей. Общая характеристика физических свойств этих минералов сведена в табл. 51.

**Морфология кристаллов.** У стибиотанталита, стибиоколумбита кристаллы призматические по {001} со штриховкой на гранях призмы вдоль вытянутости кристаллов; у бисмутотанталита — толстопризматические по {001}, часто несовершенные и неправильные. У стибиотанталита отмечаются полисинтетические двойники с двойниковой осью [001] и двойниковой плоскостью {010}.

**Физические свойства.** Спайность у стибиотанталита ясная по (010) и не всегда хорошая по (100); у бисмутотанталита — совершенная по (010) и (101). Излом от зернистого и неровного до полураковистого и



Физические свойства минералов структурного типа стибнитанталаита ромбической сингонии

Таблица 51

Свойства минералов	Стибнитанталит	Стиблокумбит	Бисмутанталит	Sb-бисмутанталит
Параметры элементарной ячейки, А: <i>a</i> <i>b</i> <i>c</i>	4,916—4,96 5,52—5,512 11,78—11,80 <i>S</i> <sub>2v</sub> — <i>Pna</i>		4,97—5,00 5,57—5,69 11,78—11,89 <i>S</i> <sub>2v</sub> — <i>Pna</i>	— — — —
Пространственная группа Морфология Штриховка	Призматические На гранях призмы по (001)	—	Толстопризматические —	— — —
Двойники Слайность	—	Полсинтегические По (010) и (100)	—	—
Излом	—	Зернистый до полураковистого	Совершенная по (010) (101)	Совершенная по направлениям Неровный
Твердость, кг/мм <sup>2</sup> Плотность, г/см <sup>3</sup> Блеск	441—607 6,72—7,43 Алмазный до смолистого, металловидный, полуметаллический	5,98—6,30	По Моосу 5—5,5 8,09—8,85	658—794 8,16—8,26 Алмазный
Цвет	Темно-бурый до буровато-желтого с красноватым оттенком, бесцветный, серый до черного	—	Алмазный до полуметаллического, смоляной Темно-коричневый, коричневый, серовато-буровато-черный до черного	Темно-серый, до серого
Агрегатное состояние Диэлектрическая проницаемость	— 6,4	Кристаллический —	— —	— 3,51—4,76
Магнитная восприимчивость $\mu \cdot 10^6$ см <sup>3</sup> /г	0,35—0,655	—	—	— (0,196—0,226)
Показатели преломления $n_g$ $n_p$	2,45—2,46 2,37—2,40 0,061—0,083	—	2,43—2,46 2,32—2,39 0,03—0,14 (+) 80°	— — 0,06—0,07 (+)
Двупреломление Оптический знак 2V	(+) 70—80°	(+)	—	—
Цвет в проходящем свете	Бесцветный до бледно-желтовато-бурого; бурый	Бесцветный до бледно-желтовато-бурого; бурый	Дымчато-серый, бурый до бесцветного	Большой Бесцветный до слабо-буроватого

раковистого. Твердость 5—5,5. Микротвердость у стибьотанталита 441—607 кг/мм<sup>2</sup>, у бисмутотанталита 658—794 кг/мм<sup>2</sup>. В связи с большой хрупкостью минералов истинная твердость их измеряется с трудом. Плотность варьирует в зависимости от соотношения ниобия и тантала: у стибьоколумбитов 5,98—6,30 г/см<sup>3</sup>, вычисленная для SbNbO<sub>4</sub> 5,68; у стибьотанталита 6,72—7,43 г/см<sup>3</sup>, вычисленная для SbTaO<sub>4</sub> 7,53. У бисмутотанталита плотность значительно выше 8,09—8,85 г/см<sup>3</sup>. Цвет стибьотанталита (колумбита) темно-бурый до буровато-желтого с красноватым оттенком. Также зеленовато-желтый, серый и черный; иногда стибьотанталит характеризуется зональностью за счет чередования различных окрашенных полосок. Бисмутотанталит окрашен в темно-коричневый и коричневый цвет, а также в серовато- и буровато-черный до черного. Иногда светло-коричневый. Непрозрачны или прозрачны. Блеск алмазный до полуметаллического; также смолистый.

Стибьотанталит обладает пирозлектрическими свойствами. Авторадиография с экспозицией 30 суток затемнения не показала. В бисмутотанталите не обнаружено ни пирозлектрических, ни пьезоэлектрических эффектов (Hurlbat, 1957). Бисмутотанталит Уганды частично метамиктен. Слаборadioактивен (содержит до 0,061% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), но радиоактивные дворики с достоверностью не установлены (Дж. Френцель, 1955 г.).

Минералы различаются между собой по диэлектрической проницаемости: у стибьотанталита 6,4, у бисмутотанталита 3,51—4,76. Стибьотанталит является очень слабым парамагнетиком с магнитной восприимчивостью  $(0,35—0,655) \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г, а бисмутотанталит диамагнитен —  $(0,196—0,226) \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г.

**Оптические свойства.** В проходящем свете бурые до бесцветных; бисмутотанталит иногда дымчато-серый, а стибьотанталит желтовато-бурый. Темные разности обоих минералов часто неоднородны за счет бурых пятен на светлом фоне; более типично это для стибьотанталита. Погасание прямое. Двуосные, положительные, с большим углом оптических осей ( $2V=70—80^\circ$ ).  $r < V$  (значительная). У стибьотанталита иногда отмечается слабый плеохроизм в бурых тонах. Показатели преломления высокие, двупреломление колеблется в широких пределах от 0,03—0,08 до 0,14. В шлифах отчетливо проявляется два направления спайности, ориентированные почти под прямым углом друг к другу (рис. 48, 49).

Для стибьотанталитов с различным содержанием ниобия и тантала имеются замеры показателей преломления и угла оптических осей в разных частях спектра (Дж. Дэна и др., 1951 г.). Анализ этих данных позволяет сделать следующие выводы:

1)  $n_g$  стибьотанталитов изменяется в значительно меньших пределах, чем  $n_p$ ;

2) двупреломление выше в тех разновидностях, которые содержат большие количества пентоксида тантала (кристалл I);

3) показатели преломления, двупреломление и угол оптических осей закономерно возрастают от литиевого света к таллиевому.

Характеристика оптических свойств химически охарактеризованных образцов бисмутотанталитов дана в табл. 52.

Из этой таблицы следует, что, как и в случае стибьотанталитов, у рассматриваемых минералов  $n_p$  претерпевает еще большие изменения,

Рис. 48. Две спайности стибьотанталита. По направлениям спайности развиваются вторичные продукты. Прозр. шлиф при одном николе, увел. 200



Рис. 49. Бисмутотанталит с двумя системами спайности. В отличие от грубой спайности стибьотанталита спайность в бисмутотанталите проявляется в виде тонких трещинок. Прозр. шлиф при одном николе, увел. 72

## Физические свойства бисмутотанталита

Свойства	Бразилия. Ресифи	Бразилия. Акари	Уганда
Показатели преломления			
$n_g$	2,46	2,428	2,426
$n_m$	2,40	2,403	2,408
$n_p$	2,32	2,388	2,395
$n_g - n_p$	0,14	0,040	0,031
$2V$	Двуосный	(+) 80°	(+) 80°
Цвет	Бесцветный, прозрачный	Бесцветный с бурыми пятнами, бурый	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	2,2	1,26	6,63
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	46,0	46,45	40,12
Плотность, г/см <sup>3</sup>	8,85 (выч. 9,12)	8,84 (выч. 8,98)	8,44
Источник	Дж. Френцель (1955 г.)	К. Харлбат (1957 г.)	Дж. Дэна и др. (1951 г.)

чем  $n_g$ , в связи с чем резче варьирует и двупреломление, от 0,031 до 0,14.

В отраженном свете светло-серые (колумбитоподобные). Отражательная способность 16,0—19,5. Двухотражение от слабого до отчетливого. Анизотропны. Сильные внутренние рефлексии обычно маскируют эффект анизотропии. Цвет внутренних рефлексии желтый, желто-бурый. Также бесцветный. В шлифах проявляется спайность в двух направлениях.

Для бисмутотанталита замерен видимый угол вращения плоскости поляризации отраженного света (по данным Р. Карпентера и Е. Камерона, 1963 г.): 0,89° (470 мк); 0,84° (520 мк); 0,87° (589 мк); 0,82° (620 мк).

Полируются минералы хорошо, но вследствие хрупкости появляются выбоинки и трещинки выкрошивания.

Могут быть приняты за сфалерит и танталит. В отличие от сфалерита имеют большую плотность, а в шлифах — высокое двупреломление и спайность. От танталита отличаются по магнитной восприимчивости. Бисмутотанталит резко отличается от стибнотанталита и других танталониобатов высокой плотностью.

## Классификация

Классификация минералов структурного типа стибноколумбита основывается главным образом на химическом составе, поскольку структурно все разновидности аналогичны. Подразделение рассматриваемых минералов целесообразно произвести по соотношению тантала и ниобия, выделив среди них танталовые и тантало-ниобиевые члены. Последние

представлены практически стибноколумбитом. В танталовом ряду выделяется два минеральных вида: висмутовый (бисмутотанталит) с сурьмяной разновидностью и сурьмяный (стибиотанталит) с разновидностью, обогащенной висмутом.

### **СТРУКТУРНЫЙ ТИП ФЕРСМИТ-ЭКСЕНИТА**

Исследованиями В. Б. Александрова (1960) установлено, что эвксенит является структурным аналогом ферсмита и, следовательно, их следует объединять в единый структурный тип. К структурному типу эвксенита относят также поликраз. Кроме того, в природе известны разновидности этих минералов — танталовый поликраз и тантэвксенит, отличающиеся содержанием тантала. Среди последних следует рассматривать и делоренцит, который впервые был описан Ф. Замбонини (Дж. Дэна и др., 1951 г.) из месторождения в районе Пьемонт (Италия) как титанат редких земель и урана с формулой типа  $AB_3O_8$ . Дж. Батлер и Р. Эмбрей (1960 г.), получив дебаеграму минерала и новый химический анализ, а также данные по составу редких земель, предложили считать его тантэвксенитом.

Эшвегит, обнаруженный в Бразилии и отнесенный К. Гимарасом (1926 г.) к ряду эвксенита, по химическому составу и физическим свойствам близок к тантэвксениту, описанному Е. Симпсоном в 1928 г. (Дж. Дэна и др., 1951 г.) из района Пильбара (Западная Австралия). В связи с этим этот минерал, очевидно, также следует рассматривать как синоним тантэвксенита.

К этому структурному типу следует относить и редкоземельный ферсмит — разновидность ферсмита.

Эвксенит-поликразы по своему химическому составу чрезвычайно близки к приорит-бломстрандинам, которые при прокаливании претерпевают необратимые полиморфные превращения и приобретают структуру эвксенита. Несмотря на указанную выше близость химического состава эвксенит-поликразы и приорит-бломстрандина, они имеют различные кристаллические структуры, характеризуются специфическими дифракционными картинками и различаются по кривым нагревания. В связи с этим следует подчеркнуть, что выделение их в самостоятельные структурные типы является обоснованным и целесообразным и их следует рассматривать как две полиморфные модификации, имеющие единый состав, но различную кристаллическую структуру.

### **Кристаллическая структура**

Кристаллическая структура типа ферсмит-эвксенита определена на примере ферсмита. Структура относится к категории слоистых титано-тантало-ниобатов, но более сложна по своему строению и своеобразна. Строительные единицы — двойные пакеты В-октаэдров сочетаются с большим ионом А, роль которого в ферсмите играет Са. Двойные Nb—Ta-пакеты уже описывались выше, так как встречены в кристаллической структуре типа колумбит-танталита с малыми ионами в роли А. Рассматриваемый структурный тип демонстрирует образование своеобразной кристаллической структуры при большом ионе А (порядка 1 Å).

Кристаллическая структура ферсмита имеет ромбическую элементарную ячейку с размерами:  $a=5,718$ ;  $b=14,91$ ;  $c=5,221$  Å. Пространственная группа  $Pcan$   $Z=4$ . Ионы Nb и Ta находятся в несколько искаженном октаэдрическом окружении, ионы А имеют координационный полиэдр в форме закрученного куба (восьмивершинник). Основой структуры являются двуслойные пакеты В-октаэдров, простирающиеся пер-

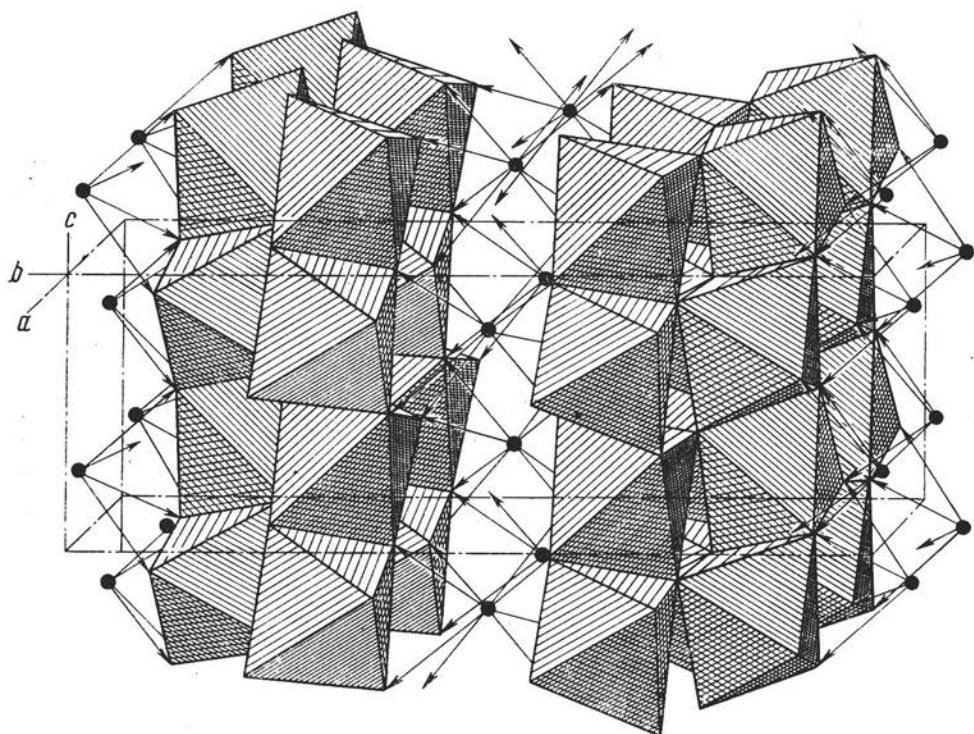


Рис. 50. Структура ферсмита в аксонометрии. Показаны октаэдры группы В и ионы группы А (черные кружки). По В. Б. Александрову, 1960

пендикулярно оси  $b$ . Пакеты получены из спаренных общими короткими ребрами В-октаэдров, цепочки которых вытянуты по оси  $c$  и соединяются в пакет через общие вершины октаэдров двух соседних цепочек. Между двойными пакетами размещаются ионы А (рис. 50). Такова же кристаллическая структура эвксенита, хотя роль А в этом минерале играют значительно меньшие ионы — иттрий и иттриевые редкоземельные элементы.

Различный состав А определяет колебания параметров элементарной ячейки (табл. 53) в структурном типе ферсмит-эвксенита, в котором, кроме указанных минералов, кристаллизуются синтетические соединения  $YNbTiO_6$  и  $CaNb_2O_6$ .

Наиболее «чувствительным» к составу А оказывается параметр  $b$ , что вполне логично, поскольку он связан с расстоянием между пакетами В-октаэдров, расстоянием, обусловленным величиной «межпакетно-

Параметры элементарной ячейки минералов и соединений со структурой типа ферсмита, Å

Минералы, соединения	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Источник
Ферсмит	5,718	14,91	5,221	В. Б. Александров (1960)
Эвксенит	5,56	14,75	5,17	То же
YNbTiO <sub>6</sub>	5,50	14,61	5,185	В. И. Комков (1960)
CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5,764	15,09	5,23	Н. Hess, Н. Trumppour (1959)

го» иона А. Максимальной величины этот параметр достигает в собственно ниобате Са (рис. 51).

В. Б. Александровым (1963) синтезирована серия титанониобатов редкоземельных элементов от Gd до Lu и титанотанталатов Er и Yb, а также иттрия. Характеризующие эти соединения размеры элементарных ячеек представлены графически (рис. 52).

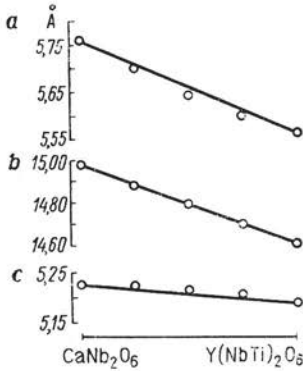


Рис. 51. Изменение параметров решетки в ряду твердых растворов CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—Y(Nb, Ti)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. По В. Б. Александрову, 1963

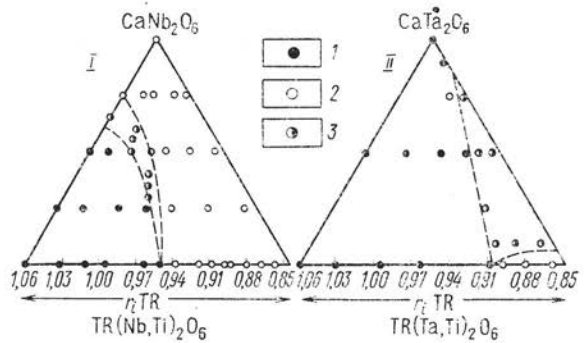


Рис. 52. Фазовый состав твердых растворов CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—TR(Nb, Ti)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (I) и аналогичных танталовых соединений (II) с редкоземельными элементами различного радиуса при 1200°С. 1—фазы типа эшинита; 2—фазы типа эвксенита; 3—двухфазные образцы; пунктиром выделены области не-смесимости. По В. Б. Александрову, 1963

По-видимому, аналогичную кристаллическую структуру имеет богатая титаном разновидность эвксенит-поликраз.

Обычно метамиктный эвксенит диагностируется по продуктам прокаливанию минерала. Находка Е. И. Нефедовым (1956 г.) кристаллической разности эвксенита подтвердила предположение о восстановлении минералом при прокаливании исходной кристаллической структуры, за исключением случаев глубокого зашедшего процесса метамиктизации, обусловившего сильное разрушение минерала с нарушением исходной стехиометрии. Это приводит при рекристаллизации минерала к образованию окислов основных компонентов, как правило, в кубической фазе со структурой типа пиррохлора (или CaF<sub>2</sub>—CeO<sub>2</sub>).

## Рентгенометрические исследования

Структурное изучение рассматриваемых минералов до последнего времени носило несистематический характер.

Так, Р. Арнотт (Arnott, 1950) опубликовал таблицу межплоскостных расстояний эвксенита, при этом каждое отражение дебаеграммы проиндексировал, исходя из данных гониометрического изучения кристаллов. Позже Дж. Берман (1955 г.) привел значения  $d/n$  для эвксенита, прокаленного при различных температурах, и отметил зависимость дифракционной картины минерала от температуры прокаливания. Интересно замечание Дж. Бермана, что дифракционная картина, наблюдаемая при 400 и 800°С совершенно отлична от картины, получаемой при прокаливании минерала при 1200°С и выше. Позже И. Лима де Фария (1958 г.), характеризуя метамиктный эвксенит, отметил, что кристаллизации ромбической фазы предшествует образование кубического окисла, который при более высоких температурах сосуществует с ромбическим. Л. ван-Вамбеке (1957 г.) привел наборы  $d/n$  уже для трех минеральных разновидностей приорита, блонстрандина и эшинита из различных месторождений (Норвегия, о-в Мадагаскар, Заир). Внимательное рассмотрение приведенных им значений  $d/n$  и  $I$  позволило авторам констатировать, что все прокаленные минералы содержат в значительном количестве кубическую фазу с  $a_0 = 10,19 \text{ \AA}$  (приорит и эшинит из Хиттере; блонстрандин из Хиттере и Арендаля) и с  $a_0 = 10,24 \text{ кХ}$  (приориты из Заира и о-ва Мадагаскар). Дополнительные к кубической фазе отражения во всех случаях идентифицируются с приорит-блонстрандином, у которого размеры элементарной ячейки:  $a_0 = 5,15\text{--}5,17$ ;  $b_0 = 10,85\text{--}11,04$ ;  $c_0 = 7,32\text{--}7,37 \text{ кХ}$ <sup>1</sup>.

В. Б. Александров (1960), изучая кристаллическую структуру метамиктного ферсмита и основываясь на структурной близости его с эвксенитом, предположил существование непрерывного изоморфного ряда  $\text{CaNb}_2\text{O}_6 - (\text{Y, TR})(\text{Nb, Ti})_2\text{O}_6$ , т. е. от ферсмита до эвксенита и показал его существование на синтезированных соединениях. Однако роль ниобия и титана в этой структуре при идентичности состава катионов группы А делает реальным появление изоморфной серии эвксенит-поликраз.

О поликразе не говорится ни в работах В. Б. Александрова и А. И. Комкова, ни в других, которые касаются лишь вопросов отдельных находок эвксенита (Соколова, 1959; Heinrich, Conrad, 1960 г.) или блонстрандина (Шапошникова, 1960 г.; Г. Н. Гогель, 1958 г.), и только Б. Бекк (1961 г.) подтвердил структурную аналогию эвксенита (Маттаван) и синтетического соединения состава  $\text{YTiNbO}_6$ .

Установлено, что параметры элементарных ячеек соединений ряда  $\text{TR}(\text{Nb, Ti})_2\text{O}_6 - \text{Ca}(\text{Nb, Ti})_2\text{O}_6$  в структурном типе эвксенита определяются в основном средним ионным радиусом катионов группы А и соотношением средних валентностей групп А и В.

Диагностика эвксенит-поликраза и приорит-блонстрандина осложняется тем, что при нагревании до высокой температуры, как было ранее указано, минералы ряда приорит — блонстрандин переходят в эвксенит, как в наиболее устойчивую модификацию.

<sup>1</sup> Параметры подсчитаны по значениям межплоскостных расстояний Л. ван-Вамбека.



Именно это явление полиморфного превращения, дополненное кубической новообразованной фазой, приводит некоторых исследователей к неправильным выводам о непостоянстве дифракционной картины эвксенита.

Существование самостоятельных минеральных видов и восстановление структуры при прокаливании эвксенита и приорит-бломстранди-на подтверждено изучением их кристаллических разновидностей (Комков, 1959<sub>2</sub>). Для собственно поликраза в литературе пока не опубликовано рентгенографических констант.

Все изученные нами образцы эвксенита находились в метамиктном состоянии, в связи с чем, естественно, были рентгеноаморфными.

При прокаливании происходит рекристаллизация вещества. Рекристаллизация эвксенитов начинается с 600—650°С; повышение температуры прокаливания лишь усиливает дифракционную картину, сохраняя неизменным положение всех отражений. Однако только в редких случаях продукт прокаливания однофазен. Как правило, восстановление кристаллической структуры эвксенита сопровождается появлением кубической фазы со структурой типа пирохлора  $\text{CeO}_2$  (фаза II) и размером элементарной ячейки порядка 5,08—5,12 Å. В процессе прокаливания содержание этой фазы и величина ее параметра не изменяются. Относительное содержание эвксенита и кубической фазы в различных образцах различно и, по-видимому, зависит от степени его измененности.

В случае глубокого метамиктного распада минерала рекристаллизации ромбической фазы предшествует появление другого кубического окисла также пирохлорового типа (фаза I), но с размером элементарной ячейки, несколько меньшим ( $a=10,09$ — $10,16$  Å), чем в первом случае. Постоянство параметра  $a$  и интенсивности отражений кубической фазы II в процессе прокаливания эвксенита подтверждает параллельное их образование.

Дифракционная картина для эвксенитов от образца к образцу меняется мало, что свидетельствует о стабильности структуры при изменении состава минерала в определенных пределах. В табл. 54 даны значения межплоскостных расстояний прокаленного эвксенита в сопоставлении с кристаллическим ферсмитом. Сопоставительное индентирование (Arnott, 1950) позволило определить размеры элементарной ячейки эвксенита, которые колеблются в следующих пределах:  $a=5,49$ — $5,56 \pm 0,02$ ;  $b_2=14,45$ — $14,63 \pm 0,02$ ;  $c=5,15$ — $5,19 \pm 0,02$  Å.

Из приведенных данных можно сделать следующие выводы.

1. Метамиктные эвксениты при нагревании до 1000°С восстанавливают свою кристаллическую структуру, аналогичную неметамиктной разности.

2. Рекристаллизация метамиктного эвксенита начинается с появления кубической фазы I со структурой пирохлора  $\text{CaF}_2$ — $\text{CeO}_2$  (упорядоченной и — что чаще — неупорядоченной) с  $a=10,09$ — $10,16$  Å, которая в дальнейшем переходит в эвксенит, сопровождаемый новой кубической фазой II с  $a=10,16$ — $10,24$  Å. Значительно реже при прокаливании образуется эвксенит, сопровождаемый только кубической фазой II. Мономинеральный эвксенит восстанавливается редко.

Предполагаемая зависимость дифракционной картины эвксенита от температуры прокаливания является следствием кристаллизации куби-

Значения межплоскостных расстояний ферсмита (Ness и Трунроуг, 1959) в сравнении с эвксенитом

Ферсмит			Эвксенит (1000° С)			Ферсмит			Эвксенит		
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
020	7,45	7	—	—	—	272	1,427	1	272, 400	1,392	1
110	5,35	9	—	—	—	—	1,387	4	—	1,363	2
130	3,762	20	130	3,67	1	401	1,380	2	401, 192	1,339	5
121	3,427	9	—	3,27	6	192	1,364	1	—	—	—
131	3,049	100	131	2,97	10	253	1,334	1	—	1,317	1
200	2,864	9	200	2,76	5	—	1,279	1	—	1,299	4
220	2,684	5	—	—	—	390	1,256	6	—	1,277	4
002	2,606	7	002, 220,	2,58	4	330	1,248	1	—	1,260	1
			150								
060	2,514	9	012	2,51	1	183	1,245	1	—	1,243	1
022	2,493	15	060	2,40	6	343	1,222	3	—	1,224	5
102	2,385	1	—	—	—	144	1,211	11	—	1,214	4
151	2,367	1	151	2,29	4	204	1,192	1	—	1,185	4
061	2,279	1	061	2,17	3	154	1,183	13	—	1,175	6
231	2,247	5	—	—	—	064	1,158	1	—	1,158	7
132	2,145	5	132	2,10	3	480	1,145	1	—	1,143	1
161	2,117	1	—	—	—	392	1,133	1	—	—	—
211	2,087	5	241	2,00	2	511	1,121	3	—	1,117	2
142	2,004	3	—	—	—	521	1,107	1	—	1,110	1
251	1,967	11	—	—	—	—	—	—	—	1,103	5
202	1,929	3	202	1,923	2	—	—	—	—	1,083	7
310	1,916	1	212	1,888	7	—	—	—	—	1,058	4
080	1,899	1	—	—	—	—	—	—	—	1,044	1
171, 222	1,882	9	260	1,825	8	—	—	—	—	1,036	3
152	1,862	1	—	—	—	—	—	—	—	1,023	7
232	1,804	9	440	1,809	2	—	—	—	—	1,017	8
330	1,789	7	062	1,771	7	—	—	—	—	1,010	2
311	1,786	9	311, 261	1,728	8	—	—	—	—	0,977	5
081	1,771	9	242	1,677	2	—	—	—	—	—	—
023, 331	1,691	7	351, 181	1,637	8	—	—	—	—	—	—
252, 341	1,629	5	123	1,607	8	—	—	—	—	—	—
350	1,626	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
043	1,580	5	252	1,585	2	—	—	—	—	—	—
312, 262	1,537	3	133	1,560	5	—	—	—	—	—	—
082	1,527	15	262	1,486	9	—	—	—	—	—	—
322	1,512	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
281	1,502	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
213	1,489	3	203	1,459	1	—	—	—	—	—	—
332	1,482	3	332	1,437	6	—	—	—	—	—	—
361, 223	1,476	5	—	—	—						
						<i>a</i>	5,761			5,56	
						<i>b</i>	15,09			14,75	
						<i>c</i>	5,232			5,17	

ческих фаз — одной предшествующей, другой сопутствующей рекристаллизации эвксенита с размерами элементарной ячейки, зависящими от ионных радиусов редкоземельных элементов, входящих в состав каждой фазы.

Образование этих фаз может быть связано с нарушением стехиометрических соотношений в составе минерала в период его метамикт-

ного существования и с раскristаллизацией «излишков» от «формульной нормы» в самостоятельную фазу.

Относительное содержание эвксенита и кубической фазы, судя по интенсивности их отражений, не изменяется в процессе прокаливания, что является подтверждением образования кубической фазы за счет состава метамиктного материала, а не за счет распада эвксенита в процессе прокаливания.

3. Определенная закономерность в кристаллизации кубической фазы с различной величиной элементарной ячейки ( $a=10,19-110,16$ , а затем  $a=10,16-10,24$  Å), по-видимому, является результатом последовательной кристаллизации окислов редкоземельных элементов, различающихся по величине ионного радиуса. Судя по параметрам ячейки, первыми начинают выделяться редкоземельные окислы, представленные в этих минералах главным образом диспрозием и иттербием (радиусы ионов по Аренсу соответственно 0,92 и 0,86 Å), а затем — иттрием, радиус иона которого 0,92 Å.

4. Эвксенит может встречаться как самостоятельный минеральный вид, а также образовываться при прокаливании минералов структурного типа приорит-бломстрандина.

5. Эвксенит характеризуется высокой стабильностью кристаллической структуры.

### Химический состав

Минералы структурного типа ферсмит-эвксенита по химическому составу отчетливо подразделяются на два ряда. Один ряд представлен ферсмитом и его редкоземельной разновидностью, а другой — эвксенит-поликразом и их танталовыми членами.

Ферсмит является существенно ниобиевым минералом ( $Nb_2O_5$  54,8—74,5%) при содержаниях  $TiO_2$  от 2,0 до 6,0%, а  $Ta_2O_5$  до 1,2%. Анализы его группируются на диаграмме главных катионов группы В около ниобиевого угла треугольника (рис. 53). Повышенные содержания титана установлены в редкоземельном ферсмите (12,5—16,8 вес. %), что составляет 27 атомн. %.

По соотношению катионов группы А ферсмит относится к кальциевым разновидностям с содержанием CaO 12,7—15,0%, а TR 4—7%. Лишь редкоземельный ферсмит обогащен редкими землями (13,6—15,9%), что составляет 36—38 атомн. % при снижении CaO до 8,0—8,5 вес. %. Оба минерала, хотя и расположены в кальциевом треугольнике, но имеют большой разрыв в содержаниях Ca—TR (рис. 54).

Минералы ряда эвксенита относятся к редкоземельным ниоботитанатам, в которых редкие земли представлены преимущественно иттриевой группой. Значительную роль в их составе играют уран и торий.

Минералы ряда эвксенита разделяются по соотношению ниобия и титана на эвксенит и поликраз. Содержания тантала в этих минералах обычно невелики, хотя среди них имеются танталовые разновидности — тантэвксенит и танталполикраз, в которых содержание  $Ta_2O_5$  колеблется в широких пределах, от 10,0 до 23,10%, а в тантэвксените Западной Австралии (Куглегонг) достигает 47,3%. Особенно отчетливо взаимоотношения ниобия, титана и тантала в этих минералах выявляются на диаграмме, отражающей их соотношения в атомных процентах (см. рис. 53).

Из диаграммы следует, что отдельные минералы резко отличаются друг от друга по содержанию титана. Разновидности, обогащенные ниобием, относят к эвксенитам, разновидности, богатые титаном, — к поликразам. Отношение пятиоксида ниобия и двуоксида титана в эвксенитах колеблется от 1,07 до 2,03, а в поликразах оно всегда менее единицы.

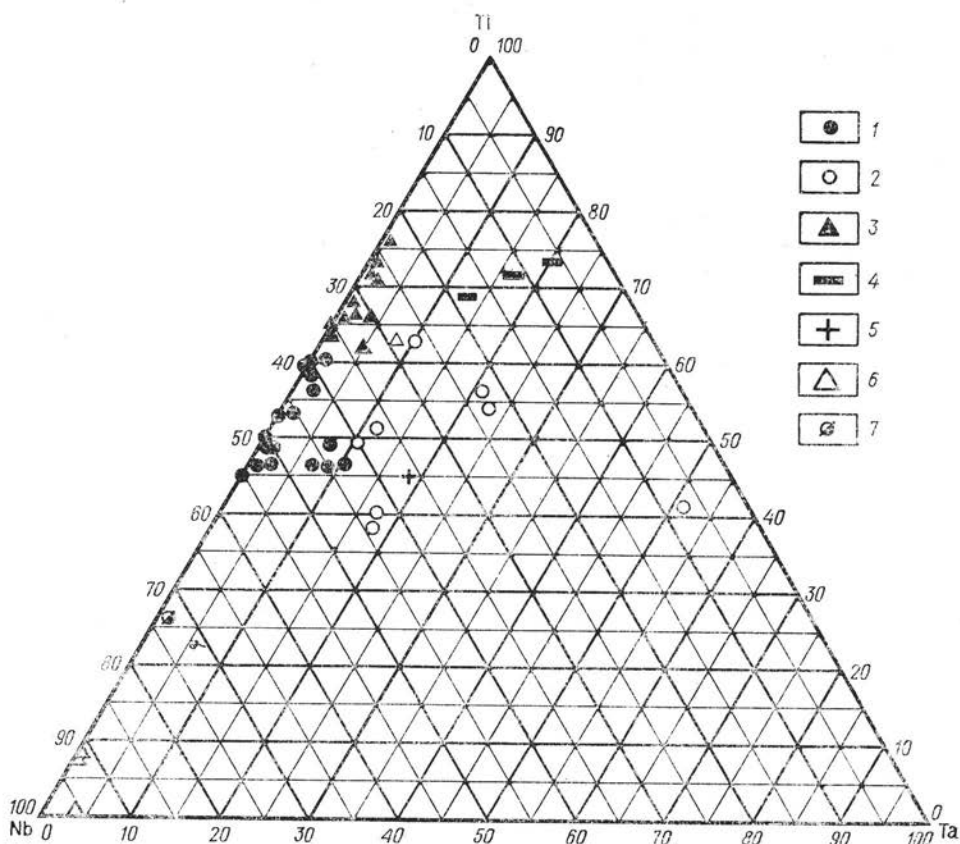


Рис. 53. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы В в минералах структурного типа эвксенита (в атомн. %).

1 — эвксенит; 2 — тантэвксенит; 3 — поликраз; 4 — танталполикраз; 5 — эшвегент; 6 — ферсмит; 7 — редкоземельный ферсмит

Тантала в этих минералах обычно мало (до 2,65%  $Ta_2O_5$ ). Только в некоторых поликразах из Норвегии и в эвксените из Южной Каролины содержание  $Ta_2O_5$  достигает 4,0—5,3 и 9,35% (соответственно). Таким образом, содержание тантала в эвксенит-поликразах доходит до 10 атомн. %, а в большинстве анализов составляет менее 5%.

В танталовых разновидностях содержание тантала 10—15 атомн. %, а в тантэвксените из Куглегонга (Зап. Австралия) даже доходит до 50 атомн. %. Помимо указанных элементов в группу В этих минералов входят: окись алюминия (от следов до 5,4%), кремнезем (до 1%), двуокись циркония и олова и изредка окись вольфрама. Следует указать,

что для эвксенитов примесь двуокиси олова весьма характерна, хотя содержания ее незначительны (0,07—0,44%).

Основными компонентами среди катионов группы А в эвксенит-поликразах являются редкоземельные элементы (см. рис. 54). Количество редких земель в этих минералах колеблется в весьма широких преде-

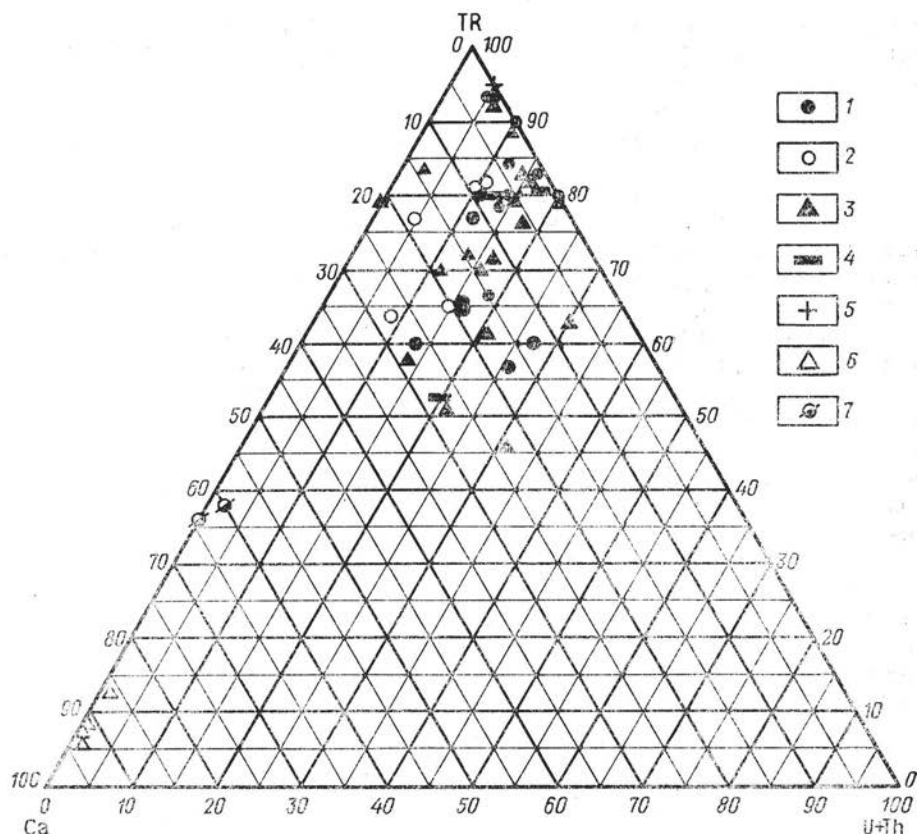


Рис. 54. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы А в минералах структурного типа эвксенита (в атом. %).

1 — эвксенит; 2 — тантэвксенит; 3 — поликраз; 4 — танталполикраз; 5 — эшвегит; 6 — ферсмит; 7 — редкоземельный ферсмит

лах, от 18,46 до 35,54%, и лишь в отдельных случаях снижается до 11,02—14,48% (поликразы Бразилии). Редкие земли представлены в основном иттрием и иттриевыми землями.

Кроме редких земель в состав катионов группы А обычно входят уран, торий, кальций и железо. Общее количество радиоактивных элементов в рассматриваемых минералах значительно. Содержания двуокиси тория колеблются от следов до 6,5 вес. %, а пределы колебания содержаний окислов урана более высокие (4—19%), во всяком случае в данном структурном типе уран резко преобладает над торием. Окись кальция встречается в данных минералах в количестве до 4%. Систематически в этих минералах присутствуют окислы железа (до 5%).

Помимо указанных выше элементов в составе эвксенит-поликразов отмечаются магний, марганец, свинец и весьма нерегулярно натрий и калий.

На диаграмме, отражающей соотношение катионов группы А, эвксенит-поликразы и их танталовые разновидности располагаются в редкоземельном треугольнике (см. рис. 54) в пределах 50—95 атомн. % редких земель. В минералах варьируют содержания кальция и радиоактивных элементов от 0 до 30 атомн. %. Суммарное содержание урана и тория в большинстве анализов составляет 10—20 атомн. %.

### Состав редкоземельных элементов

В настоящее время накоплен значительный материал по составу редкоземельных элементов минералов рядов эвксенита и приорита. Однако без рентгеноструктурных исследований эти минералы нельзя отличить друг от друга и имеющиеся данные не могут быть использованы, поскольку неясно, к какому ряду минералов они относятся.

Проведенные исследования позволили выяснить состав редкоземельных окислов раздельно для эвксенитов и для приоритов. Дополнительно к опубликованным данным нами получено 20 новых анализов этих минералов рентгеноспектральным методом (аналитик Е. М. Шмелева), из которых 10 относятся к эвксениту. Помимо последних могут быть использованы данные по составу редких земель тантэвксенитов и новых анализов эвксенитов и результаты анализов редкоземельных окислов в ферсмитах.

Эвксенит-поликразы по составу редкоземельных элементов являются существенно иттриевыми минералами, содержание которого в них составляет от 37,7 до 69,2% от суммы редких земель, а редкоземельные элементы иттриевой группы от 21,5 до 42,4%<sup>1</sup>. Редкие земли цериевого ряда имеют явно подчиненное развитие, встречаясь в количестве от 8,3 до 19,9%.

Однако в танталовых членах (тантэвксенит Западной Австралии и Карелии и делоренцит Италии) и в аксессуарном эвксените из гранитов эти соотношения резко меняются; значительно возрастает содержание редких земель цериевой группы (до 30,3—37,7%), при одновременном снижении иттрия (до 44,6—58,9%) и иттриевых редкоземельных элементов (до 10,8—27,4%).

Судя по кривым состава редкоземельных элементов эвксениты должны быть отнесены к комплексным минералам. Среди них можно выделить два типа кривых распределения редких земель.

На кривых состава редких земель эвксенитов наблюдается иттербиевый максимум при максимуме на диспрозии (рис. 55, I). Обычно  $Dy \sim Yb$ , а в некоторых случаях  $Yb > Dy$ .

Как было выше указано, танталовые члены (рис. 55, II) отличаются по составу редких земель от эвксенит-поликразов. При преобладании иттрия над прочими редкоземельными элементами, они характеризуются повышенными содержаниями редких земель цериевого состава. Эти минералы отличаются гадолиниво-диспрозиевым и неодимовым

<sup>1</sup> Содержания отдельных редкоземельных элементов указаны всюду от суммы редких земель и иттрия, принятой за 100%.

максимумами, что сближает их с аксессуарным эвксенитом и приоритом из гранитов. Тантэвксенит из Карелии имеет плавную кривую состава редких земель, с небольшой «депрессией» на эрбии (рис. 55, II).

Редкоземельные элементы ферсмита (рис. 55, III) резко отличаются по составу от редких земель эвксенитов преобладанием суммы цериевых земель над иттриевыми и над иттрием.

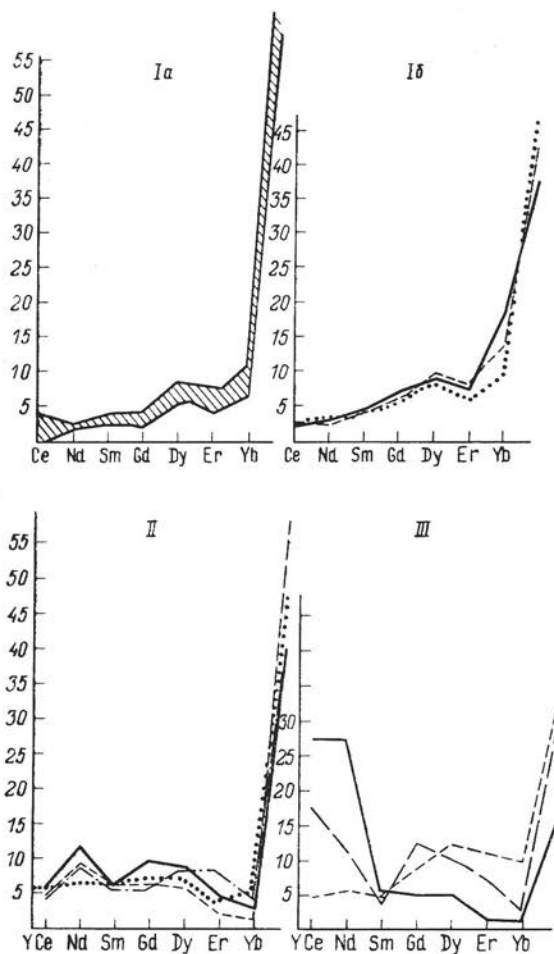


Рис. 55. Распределение четных редкоземельных элементов в эвксенит-ферсмитах.

Ia, б — эвксенит-поликраз (штриховкой показаны пределы колебаний содержания редких элементов по 9 анализам); II — тантэвксениты и аксессуарный эвксенит; III — ферсмита

Состав редких земель в редкоземельном ферсмите более близок к эвксенитам, вернее к их танталовым членам, чем к ферсмиту, характеризуясь четким диспрозиевым максимумом на кривых состава редкоземельных элементов.

Анализ состава редкоземельных элементов позволяет выявить некоторые особенности рассматриваемых минералов. По отношению суммы иттриевых редких земель к сумме цериевых, среди эвксенитов различаются две группы: 1)  $\Sigma Y : \Sigma Ce < 1$  характерна для тантэвксенитов и аксессуарного эвксенита из гранитов; 2) у всех других эвксенитов  $\Sigma Y : \Sigma Ce = 1,5-3,1$ .

Акцессорный эвксенит и тантэвксениты помимо этого обладают пониженными соотношениями Ce/Nd (0,4—0,83) и Yb/Dy (0,3—0,76) относительно прочих эвксенитов (0,71—1,45; 0,8—2,00 соответственно). Ферсмиты при очень низких соотношениях  $\Sigma Y/\Sigma Ce$  (0,11—0,48) и Yb/Dy (0,25—0,28) отличаются высокими соотношениями Ce/Nd (1,0—10,0). Редкоземельный ферсмит по соотношению этих элементов близок к обычным эвксенитам.

### Пересчет химических анализов

Пересчет химических анализов рассматриваемых минералов связан со значительными трудностями, поскольку при этом необходимо учитывать индивидуальный состав редкоземельных элементов и соотношение между иттрием и всеми редкоземельными окислами. Кроме того, следует принимать во внимание и степень окисления урана, так как от соотношения  $U^{4+}$  и  $U^{6+}$  зависит дефицит в анионной части формулы. Особенно важное значение это имеет для эвксенит-поликраза, в составе которых отмечаются значительные количества указанного элемента. Так же как и в других тантало-ниобатах, на пересчет анализов влияет и соотношение между двух- и трехвалентным железом, от которых зависит соотношение катионов в группах А и В.

Пересчеты химических анализов показывают, что рассматриваемые минералы рассчитываются на формулу типа  $AB_2O_6$ . При этом минералы ряда эвксенита имеют состав, близкий к стехиометрическому. Исключением является один анализ, где отмечается дефицит катионов в группе А и в анионной части формулы. Однако если принять здесь, что железо является двухвалентным и входит тогда не в группу В, как это следует из химического анализа, а в группу А, то формула приблизится к теоретической. Еще более необычно выглядит формула, рассчитанная по анализу с избытком катионов в группе А. Скорее всего это связано с тем, что, по-видимому, для данного минерала был неправильно расшифрован состав редкоземельных окислов.

В формулах эвксенит-поликразов и их танталовых членах группа А на 65—80% представлена редкими землями. Кальций и уран каждый слагают не более 10—20% от суммы крупных катионов. В группе В соотношения между ниобием, титаном и танталом определяются минеральными разновидностями.

В ферсмитах обычно отмечается некоторый дефицит катионов в группе А и особенно в анионной части. Очевидно, это связано с ошибочно установленной валентностью железа. Если принять, что в ферсмитах железо находится в закисной форме, то дефицит уменьшится и формулы примут стехиометрический вид.

В ферсмитах в группе А 10—15% катионов представлены редкоземельными элементами, а остальные кальцием. Лишь в редкоземельном ферсмите количество кальция снижается до 50%, а редкие земли возрастают до 35%. В группе В основой является ниобий. Лишь в редкоземельном ферсмите ниобий на  $1/4$  часть замещается титаном.

Таким образом, для этих минералов можно предложить следующие формулы:

ряд ферсмита:  $(Ca, TR)_{1-n}(Nb, Ti)_nO_{6-m}$ , где TR=Ce, Gd, Y;

ряд эвксенита:  $(TR, U, Ca)(Ti, Nb)_2O_6$ ;

для танталовых членов:  $(TR, U, Ca)(Ti, Nb, Ta)_2O_6$ , где TR=Y, Yb, Dy.



## Классификация

Исходя из структуры и состава рассматриваемых минералов, для них можно предложить следующую систематику. По соотношению ниобия и титана целесообразно выделить два ряда минералов: 1) ниобиевый, представителем которого является ферсмит, и 2) ниобо-титановый с эвксенит-поликразом. Разновидностью ферсмита является редкоземельный ферсмит, который одновременно обогащен и титаном. В группе А в ферсмите при резко преобладающем кальции присутствуют и

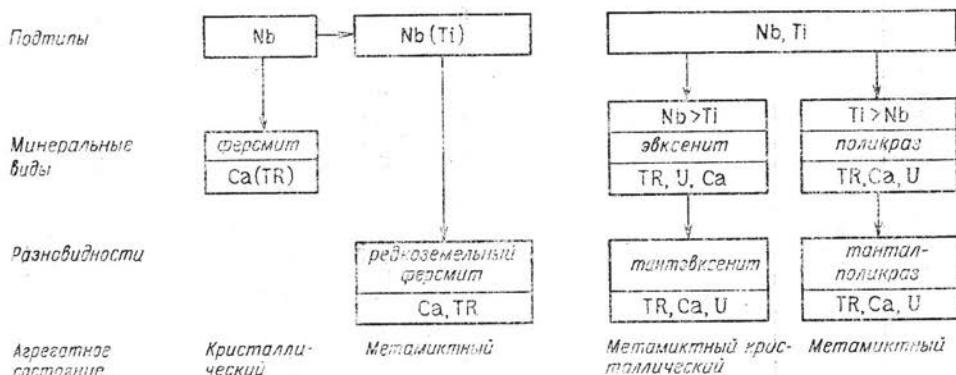


Рис. 56. Схема классификации минералов структурного типа ферсмит-эвксенита

редкие земли. В редкоземельном ферсмите эти элементы находятся в сопоставимых количествах.

В ниобо-титановом ряду выделяется два минеральных вида, различающихся соотношением титана и ниобия: эвксенит с  $Nb > Ti$  и поликраз с  $Ti > Nb$ . У каждого из них имеются танталовые разновидности — соответственно танталэвксенит и танталполикраз. Группа А этих минералов представлена в основном редкоземельными элементами с подчиненным количеством кальция и урана (рис. 56).

### Физические свойства

Физические свойства рассматриваемых минералов (табл. 55) не имеют резко выраженных черт отличия от других титано-тантало-ниобатов; эвксениты весьма сходны по ряду свойств с приоритами и даже рентгенометрические данные не всегда могут дать точный ответ, поскольку приорит при высокотемпературном прокаливании претерпевает полиморфные превращения, приобретает структуру эвксенита.

Минералы структурного типа ферсмит-эвксенита встречаются в природе как в метамиктном, так и в кристаллическом состоянии. При этом для эвксенитов более типично метамиктное состояние, а для ферсмитов — кристаллическое. Эти минералы имеют близкую форму кристаллов (короткопризматические, удлиненные по оси  $c$ ) с вертикальной штриховкой по удлинению.

**Физические свойства. Ферсмиты.** Спайность очень неясная по (100). Хрупок. Излом раковистый до неровного. Микротвердость 572—

Физические свойства минералов структурного типа феррсит-эвксенита

Свойства минералов	Эвксенит-поликраз	Таит-эвксенит	Долоренцит (синонимы таитэвксенита)	Эшвент (синонимы таитэвксенита)	Феррсит	Редкоземельный феррсит
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая	—	Ромбическая	Ромбическая
Отношение осей $a : b : c$	0,3789 : 1 : 0,3527	—	0,3375 : 1 : 0,3412	—	0,382 : 1 : 0,346	0,383 : 1 : 0,353
Параметры элементарной ячейки, Å						
$a_0$	5,48—5,72	—	—	—	5,718—5,764	5,657
$b_0$	14,45—14,76	—	—	—	14,91—15,09	14,78
$c_0$	5,15—5,23	—	—	—	5,221—5,232	5 219
Морфология кристаллов	Короткопризматические таблитчатые, пластинчатые	Таблитчатые	Призматические, таблитчатые	—	Короткопризматические	Призматические, игольчатые
Агрегатное состояние	Метамиктный, кристаллический	Метамиктный	Метамиктный	Метамиктный	Кристаллический, метамиктный	Метамиктный
Слайность	Не установлена	—	—	—	Неясная по (100)	Нет
Штриховка	Вертикальная	—	Вертикальная	—	Вертикальная	—
Излом	Раковистый, полураковистый, неровный	Полураковистый	Полураковистый	Раковистый	Раковистый, неровный	Раковистый
Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	499—897	5—6	5,5—6	5,5	572—593	—
Твердость по Моосу	5—6,5	5,4—5,9	5,68	5,87	4—5	4,88
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,27—5,47	Буро-ваточерный	Черный	Темно-красноватосерый	4,45—4,79	Черный
Цвет	Черный с бурым и зеленоватым оттенком; бурый, красновато-бурый, черный				Черный, темно-коричневый, светло-бурый	

Блеск	Стекланный, смолистый, алмазовидный	Смолистый	Смолистый	Смолистый
Магнитная восприимчивость, $\mu \cdot 10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	14,4—31,5	—	—	—
Экзоник рекристаллизации	735—775° С	—	—	735° С
Цвет в проходящем свете	Золотистый, золотисто-бурый с пятнами красно-бурого и темно-красного цвета	Каштаново-бурый	—	Коричневый; медово-желтый, красновато-бурый
Показатели преломления	Метамиктные Кристаллические 2,23—2,375 $n_g=2,26$ $n_m=2,21$ Гидратированные $n_p=2,18$ разности $n_g-n_p=0,08$ 2,035—2,175	—	2,15—2,20	Кристаллические Метамиктный $n_g=2,13-2,19$ $n_m=2,01-2,08$ $n_p=1,98-2,07$ $n_g-n_p=0,012-0,014$ Изотропен
Оптический знак	Изотропные 2V 70°	Изотропен	Изотропен	Изотропен
Плеохроизм	(+) нет	—	—	(+)
Отраженный свет	$R=13,3-15,8$ Измененный $R=10,8-12,6$ Изотропен; внутренние рефлексы — желто-бурые до красновато-бурых	—	—	$R=12,5-13,6$

593 кг/мм<sup>2</sup>, что соответствует 5,8—5,9 по шкале Мооса (С. И. Лебедева, 1963 г.). Плотность 4,45—4,79 г/см<sup>3</sup>; у редкоземельной разности 4,88 г/см<sup>3</sup>; иногда снижается до 3,8—3,6 г/см<sup>3</sup>. Цвет черный, темно-коричневый до светло-бурого. Блеск смолистый. Диэлектрическая проницаемость 5,34. рН суспензии 7,2—7,8. В ультрафиолетовых и катодных лучах не светится. Авторадиография с экспозицией в 13 суток потемнения на пластинке не показала.

*Эвксенит-поликразы.* Спайность не установлена. Излом раковистый, полураковистый и неровный. Микротвердость 499—897 кг/мм<sup>2</sup>, что по шкале Мооса составляет 5,6—6,7. Плотность 4,27—5,47 г/см<sup>3</sup>. Цвет черный, буровато-черный с зеленоватым оттенком, зеленовато- и желтовато-бурый, темно-зеленоватый, красно-бурый. Блеск смолистый, стеклянный до алмазного. Сильно радиоактивен. Диэлектрическая проницаемость 3,75—5,29 (наиболее характерные значения 4,02—4,63). Удельная магнитная восприимчивость (14,4—17,5) · 10<sup>-6</sup> см<sup>3</sup>/г и в одном случае 31,5 · 10<sup>-6</sup> см<sup>3</sup>/г.

**Оптические свойства.** *Ферсмит* в проходящем свете коричневый, медово-желтый. Окраска обычно равномерная; плеохроирует в бурых тонах. У ферсмита из Равалли (шт. Монтана, США):  $N_g$  — темно-зеленовато-желтый до оливково-желтого;  $N_m$  и  $N_p$  — бледно-зеленовато-желтые до бесцветного. Погасание прямое. Двуосный (+)  $2V=20—25$  до  $43—46^\circ$ . Показатели преломления:  $n_p=1,98—2,07$ ;  $n_g=2,13—2,19$ . Двупреломление 0,12—0,15, иногда 0,014. Частично метамиктен и тогда изотропен. Редкоземельный ферсмит метамиктен, показатель преломления 2,22.

В отраженном свете серый, светлее колумбита. Отражательная способность 12,5—13,6.

Двуотражение слабое. Сильно анизотропен. Внутренние рефлексы бурые, красно-бурые до бесцветных. От слабых до сильных. Ж. Грей и А. Миллман приводят данные по дисперсии  $R$  ферсмита (%): 19,1 (470 мкм), 15,2 (520 мкм), 12,7 (600 мкм), 12,1 (700 мкм).

Полуируется хорошо. Рельеф ниже пирохлора.

*Эвксенит-поликразы.* В связи с тем что минералы обычно метамиктны, в прозрачных шлифах они изотропны. Имеют высокий показатель преломления (от 2,035 до 2,375); пониженные значения (2,035—2,175) характерны для более гидратированных разностей, а для нормальных эвксенит-поликразов составляют 2,23—2,375.

Минералы в проходящем свете чаще имеют неоднородную окраску. На общем золотистом и золотисто-буром фоне обычно наблюдаются размытые красно-бурые и темно-красные пятна. В редких случаях встречаются эвксениты темно-вишнево-красного цвета, похожие на эшинит.

Е. И. Нефедовым (1956 г.) изучена кристаллическая разновидность эвксенита. Анизотропный эвксенит оптически двуосный, положительный,  $2V=70^\circ$ ;  $n_p=2,18\pm 0,02$ ;  $n_m=2,21$  (вычисленное);  $n_g=2,26\pm 0,02$ ;  $n_g-n_p=0,08$ ;  $N_p$  [001],  $N_m$  [100].

А. И. Комковым (1958 г.) изучено искусственное соединение  $YNbTiO_6$ , имеющее структуру эвксенита, которое близко к нему и по оптическим свойствам. Оно представлено тонкокристаллическим агрегатом хорошо образованных удлинённых пластинок с прямым угасанием. С удлинением совпадает ось  $N_m$ , а перпендикулярно плоскости пла-

стинок располагается ось  $N_g$ . Показатели преломления искусственных кристаллов  $YNbTiO_6$  следующие:  $n_p = 2,22 \pm 0,2$ ;  $n_m = 2,28 \pm 0,2$ ;  $n_g = 2,30 \pm 0,02$ ;  $2V$ , вычисленное по  $N_p, N_g, N_m$  около  $60^\circ$ .

**Термические исследования** проведены в основном для эвксенитов, поскольку ферсмиты, имевшиеся в нашем распоряжении, — кристаллически; для редкоземельной разновидности использованы данные Б. А. Макарошкина (1965). Дифференциальные кривые нагревания минералов ряда эвксенит — поликраз в общем виде имеют два эндотермических и один экзотермический максимум. Подобный тип кривых нагревания характерен для группы бетафита (структурный тип пирохлора), а также для обручевита.

Эндотермические эффекты связаны с удалением из минералов воды. Первый эндотермический эффект устанавливается в области температур от  $100$  до  $300^\circ\text{C}$  и имеет максимум при  $175$ — $200^\circ$ , а второй — от  $400$  до  $600^\circ\text{C}$  с максимумом  $442$ — $523^\circ$ . Характер эндотермических прогибов несколько меняется. В одних случаях — первый эндотермический эффект имеет вид плавного незначительного по величине прогиба, а второй — проявляется более резко и имеет значительно большую глубину прогибания. В других случаях отмечается обратная картина. Замечено, что большая глубина прогибания первого эндотермического эффекта относительно второго типична для более измененных образцов.

Следует заметить, что экзотермическая реакция у эвксенитов относительно минералов группы бетафита несколько сдвинута в сторону повышения температуры кристаллизации. Так, эвксенит-поликразы характеризуются экзотермическим эффектом, связанным с рекристаллизацией вещества, который имеет максимум от  $735$  до  $775^\circ\text{C}$  (изредка  $710^\circ$ ), в то время как у бетафитов температура этого пика порядка  $650$ — $730^\circ$ .

Кривые обезвоживания рассматриваемых минералов также своеобразны. В общем, эвксениты, как правило, значительно гидратированы (содержание воды доходит до  $7,9\%$ ). Характер выделения воды в этих минералах следующий: до температуры  $200$ — $300^\circ\text{C}$  выделения воды не наблюдается; вода начинает постепенно удаляться выше этой температуры, вплоть до  $600$ — $700^\circ\text{C}$ . К  $700^\circ$  обычно удаляется вся вода, имеющаяся в минералах. Максимальное количество воды (потери в весе около  $45\%$ ) удаляется в интервале от  $300$  до  $400^\circ$ .

Кривая нагревания редкоземельного ферсмита характеризуется близкой температурой рекристаллизации ( $735^\circ\text{C}$ ) к эвксенитам, но вследствие малой гидратированности минерала на ней отсутствуют эндотермические эффекты.

Эвксенит-поликразы очень трудно отличимы от черных минералов ниобия и тантала, особенно от приорит-бломстрандина. Иногда их можно спутать с ортитом и чевкинитом, но последние при растворении в концентрированных кислотах выделяют гель кремнезема. Кроме того, они резко отличаются от силикатов оптическими свойствами. Ферсмит хорошо диагностируется по оптическим свойствам в проходящем свете.

## V. КАРКАСНЫЕ ТИТАНО-ТАНТАЛО-НИОБАТЫ

Титано-тантало-ниобаты с каркасной структурой среди рассматриваемых минералов пользуются широким распространением. К этой группе относятся минералы следующих структурных типов: перовскита, пирохлора, рутила, тапиолита, эшинита, бехиерита.

## СТРУКТУРНЫЙ ТИП ПЕРОВСКИТА

Структуру перовскита имеют природные минералы — перовскит, кнопит, дизаналит, латрапит, лопарит, иринит, ниоболопарит, луешит, титановый луешит, а также минералы, полученные из шлаков: целанит, цералит и цералтит и многочисленные синтетические соединения, количество которых быстро растет благодаря значительному интересу, проявляемому к ним в связи с тем, что среди этих соединений установлены сегнетоэлектрики.

### Кристаллическая структура

Кристаллическая структура перовскита в идеализированном виде обычно представляет в курсах кристаллохимии одну из типичных простейших структур. Она может быть охарактеризована элементарной ячейкой, в которой центры граней занимает анион (кислород), вершины элементарного куба — катионы А, объем ячейки центрирует катион В. По величине ионного радиуса обычно А значительно больше В. Координационное число А равно 12 — полиэдр в форме кубоктаэдра; В — 6 при полиэдре в форме октаэдра. Структура может рассматриваться и как непрерывная трехмерная вязь через общие вершины В-октаэдров, между которыми располагаются катионы А. Структура представлена на рис. 57.

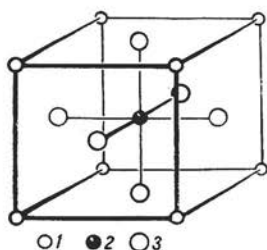


Рис. 57. Элементарная ячейка перовскита.  
1 — кальций; 2 — титан; 3 — кислород

Богатый фактический материал, полученный в результате экспериментальных исследований различных по составу соединений со структурой перовскита, позволяет провести определенные обобщения относительно рассматриваемого структурного типа. Прежде всего следует отметить, что кубическую симметрию имеет весьма ограниченное число соединений этого типа. Даже сам перовскит — основоположник структурного типа, оптическая анизотропия которого и раньше обращала на себя внимание, — имеет в расположении элементарных строительных единиц симметрию более низкую, чем кубическая. А все многообразие перовскитоподобных соединений позволяет установить пределы устойчивости структурного типа перовскита от идеально кубических до низкосимметричных производных. Фактор устойчивости  $t$  (толеранц-фактор) для структуры перовскита определяется главным образом (но не исключительно) соотношением величин ионных радиусов А и В:

$$t = \frac{R_A + R_0}{\sqrt{2} (R_B + R_0)}$$

Подавляющее число перовскитоподобных соединений имеет  $t \geq 0,79$ , но не исключены и соединения с несколько меньшими значениями:  $t = 0,71$  для  $\text{CaUO}_3$  (С. Ланг, 1957 г.). Однако и величина  $t = 0,79$  еще не обеспечивает идеальной кубической структуры перовскита, а дает структуру с характерными для этого типа расположением ионов и их

координацией. Не давая обзора всех синтетических соединений, структура которых относится к перовскитовому типу или является производной от него, поскольку такой обзор занял бы много места и повторил бы уже сделанное Р. Роем (1954 г.), Р. Ротом (Roth, 1957), Г. Блассе (1965 г.) и др.; можно лишь отметить пределы наблюдаемых колебаний в значениях ионных радиусов А и В и возможных изоморфных замещений на базе структурного типа перовскита. Так для А (как в случае  $r_i$  одного иона, так и среднего ионного радиуса) допустимы значения ионных радиусов от 1,0 до 1,40, для В 0,45—0,75 (Р. Рой, 1954 г.). В роли А выступают катионы — Ca, Cd, Pb, Ba, Sr, Na, K, TR, Y, Bi<sup>3+</sup>, в роли В — Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Ni, Co, Sb, Sn, Al, Cr, Mn, Mg, Gd, Li, Rh, Cu, In, при анионе — кислород. Известны фториды KMnF<sub>3</sub>, KFeF<sub>3</sub>, KCoF<sub>3</sub>, KZnF<sub>3</sub>, KCrF<sub>3</sub>, KCuF<sub>3</sub> (К. Кнокс, 1961 г.). Как видно, вариации в группе А более ограничены, в то время как группа В чрезвычайно емка. Попытки Р. Рота (Roth, 1957 г.) провести замещения в анионной части структуры перовскита показали ограниченные возможности и трудности такого рода изоморфизма. Допустимо замещение О на ОН, но неосуществимо замещение О на F, хотя известны и окисные и фторидные изоструктурные аналоги. Замещения имеют своим следствием изменение симметрии соединения, повышая ее до кубической или снижая до моноклинной.

Объяснение изменения симметрии в структурном типе перовскита представляется очень наглядным, если рассмотреть структуру еще в одном аспекте, а именно: учитывая координационное число А (равное 12) и его положение относительно кислорода, можно рассматривать комплекс  $n \cdot \text{AO}_3$  как плотнейшую упаковку примерно равновеликих ионов А и О (или F) (Г. Блассе, 1965 г.), упаковку, октаэдрические полости которой заняты В на одну четверть. Такой подход к структуре перовскита вполне очевиден, так как симметрия структуры будет тем ближе к кубической, чем ближе размеры иона А к размеру иона кислорода (или фтора) и чем меньше размер иона В (в определенных октаэдрической координацией условиях). Чем больше разница в величине ионных радиусов А и О (или F), тем существеннее отклонения симметрии соединения от кубической. Уже ионный радиус кальция и кадмия оказывается малым для образования кубической структуры у собственно перовскита, чем и объясняется оптическая анизотропия минерала. Увеличение эффективного ионного радиуса путем хотя бы частичного замещения кальция, например редкоземельными элементами, может повысить симметрию минерала, что и наблюдается в редкоземельных минералах группы перовскита. Зависимость образования того или иного структурного типа от величины и соотношения ионных радиусов в соединениях  $\text{ABO}_3$  и влияние этих параметров на симметрию соединения перовскитового типа показал Р. Рот (Roth, 1957) на диаграммах, воспроизведенных на рис. 58.

Однако соотношение ионных радиусов и их абсолютное значение не являются единственным фактором, определяющим истинную симметрию соединения перовскитовой группы. Коль скоро допустимо рассмотрение структуры перовскита как плотнейшей кубической упаковки ионов А и О, то возможны и другие типы упаковок слоев  $\text{AO}_3$ . И примером этого служит  $\text{BaTiO}_3$ , в структуре которого имеет место чередование кубической и гексагональной укладки  $\text{AO}_3$ -слоев. Параллельно с ку-

бической — перовскитовой — кладкой структура  $\text{BaTiO}_3$  имеет свои производные при сложном составе группы В и связанные с характером размещения В-ионов по слоям, т. е. с упорядоченным или статистическим их распределением. По данным Г. Блассе (1965 г.) энергетические различия между типами перовскита и  $\text{BaTiO}_3$  очень малы — некоторые соединения известны в обеих модификациях ( $\text{BaCrUO}_6$ ) и объясняются влиянием поляризации анионов в структуре. При этом Г. Блассе отмечает, что структура  $\text{BaTiO}_3$  реализуется в соединениях с А, имеющих ионный радиус больше, чем анион (Rb, Cs, в некоторых случаях К).

Для меньших А-ионов более пригоден тип собственно перовскита, что связано со сближением пар катионов в типе  $\text{BaTiO}_3$ , недопустимом при малых их размерах. Большие катионы В также благоприятны для последнего типа.

В последнее время синтезированы соединения в многокомпонентных системах окислов, которые по данным рентгенографического анализа, кристаллизуются в структуре типа перовскита. Так, получены соединения с общей формулой  $\text{A}_x'\text{A}''_{1-x}\text{B}_x'\text{B}''_{1-x}\text{O}_3$ , где  $\text{A}'$  — Na, Pb;  $\text{A}''$  — Bi;  $\text{B}'$  — Ni, Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{B}''$  — Nb, W, а также соединения типа  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ , где А — Sr;  $\text{B}'$  — Ta, Nb;  $\text{B}''$  — Fe, Mn, Y, Yb, Pr, Sm, Nd, La.

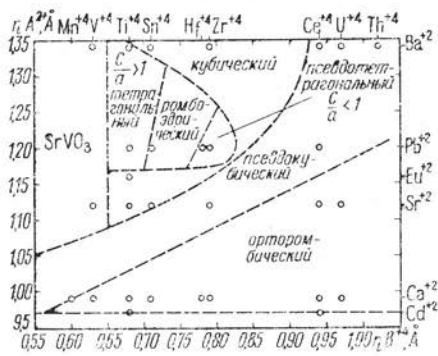


Рис. 58. Классификация соединений типа  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  по величине ионного радиуса. По Р. Роту (Roth, 1957)

На синтетических объектах показана зависимость от состава физических свойств соединений (точки Кюри, размеров и симметрии элементарной ячейки и пр.). Особого внимания заслуживает явление полиморфизма, развитое среди «перовскитовых» соединений (некубических в естественном состоянии при комнатной температуре), которые повышают свою симметрию с повышением температуры и становятся кубическими при температурах, зависящих также от состава соединения.

Таким образом, образование соединений с кристаллической структурой, близкой к идеальному типу перовскита, и отклонение от него (или искажение) определяются размером ионов, соотношением этих размеров, поляризуемостью анионов. Вместе с тем сама по себе структура перовскита во всем ее многообразии по симметрии и упаковке ионов обладает большой изоморфной емкостью, которая еще не нашла своего воплощения среди природных образований, но представлена широким кругом синтетических соединений. Последнее дает основание надеяться на открытие новых минералов со структурой рассматриваемого типа. Но уже сейчас можно говорить о разнообразии и непостоянстве составов минералов группы перовскита, что отражается на их физических свойствах: размерах элементарной ячейки, ее симметрии, плотности, оптических свойствах.

В настоящее время среди природных «перовскитовых» соединений встречены лишь титанаты, ниобаты, титано-ниобаты кальция, натрия и редкоземельных (главным образом цериевых) элементов. Более редки



в их составе железо (дизаналит) и алюминий (цералтит и цералит) в группе В и уран и торий в группе А. Состав катионов А в соответствии с вышеизложенным ( $r_i A < r_i O$ ) определяет практически постоянное отклонение от кубической симметрии элементарной ячейки природных образований и как их характерную черту — анизотропию.

### Рентгенометрические исследования

Как оптически, так и рентгенографически среди рассматриваемых минералов четко выделяются две группы.

1. Анизотропные — перовскит, кнопит, дизаналит, латрапит, луешит, титановый луешит, цералит, цералтит, целанит — отражения, дебаграммы которых не могут быть проиндифицированы в кубической сингонии; слабые или средние по интенсивности отражения, дополнительные к идеальной перовскитовой, были причиной двух- или четырехкратного увеличения кубического параметра этих минералов в попытке приписать индексы этим дополнительным рефлексам (Ормонт, 1950), пока не было установлено реальное снижение симметрии минералов вплоть до четко ромбического луешита, исходная перовскитовая ячейка при этом моноклинна. Более того дифракционная картина этих разновидностей отличается диффузностью отражений на больших брегговских углах. Отмечается, что увеличение содержания титана снижает реальную симметрию минерала.

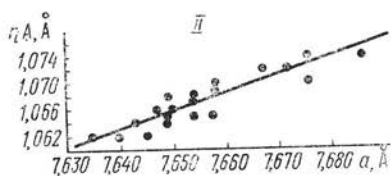
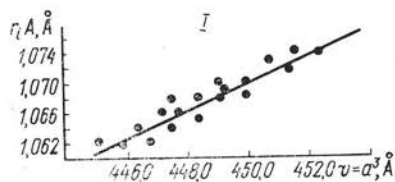


Рис. 59. Зависимость средневзвешенного ионного радиуса катионов группы А — I от объема  $v$  (кубическая ячейка) и II — от параметра  $a$  (кубическая ячейка) (по В. А. Франк-Каменецкому)

2. Изотропные — лопарит, ноболопарит, иринит. В этой группе минералов встречены и метамиктные разновидности. Для этой группы характерно малое искажение симметрии от кубической, четкие рефлекссы дебаграмм, практически отсутствие на них дополнительных отражений, что не находит объяснения в составе минералов, вполне сравнимом с анизотропными минералами предыдущей группы. Дебаграммы только этих разновидностей могут быть проиндифицированы при параметре  $a \approx 3,8 - 3,9 \text{ \AA}$  (табл. 56).

Состав «перовскитовых» минералов позволяет говорить о существовании изоморфизма, но весьма ограниченного.

Влияние замещений в группе А на параметры элементарной ячейки перовскитов исследовали В. А. Франк-Каменецкий и Н. Весельский (1961 г.). Выявленная зависимость представлена графически (рис. 59). Замещение в группе В, по их мнению, не влияет на параметры ячейки. Морфология перовскитов зависит от состава: с увеличением содержания примеси идет переход от октаэдров к кубам.

Значения межплоскостных расстояний минералов группы перовскита

Луешит			Перовскит			Лопарит		
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
110	3,88	9	200	3,887	3	—	—	—
				3,594	3			
200, 020	2,750	10	220	2,713	10	110	2,756	10
202	2,595	1	—	—	—	—	—	—
203	2,438	2	—	—	—	—	—	—
212	2,340	1	311	2,305	4	—	—	—
204, 024	2,250	2	222	2,217	4	111	2,242	2
214	2,077	1	320	2,216	5	—	—	—
	2,011	1	321	2,051	2	—	—	—
220, 221	1,946	8	400	1,911	10	200	1,940	9
030	1,849	1	410	1,853	2	—	—	—
224	1,740	7	420	1,727	4	—	—	—
314	1,587	9	421	1,679	2	211	1,582	9
			422	1,559	9			
			510	1,494	3			
400, 040	1,375	6	440	1,351	8	220	1,373	6
330	1,295	4	531	1,289	1	—	—	—
309	1,264	2	—	—	—	—	—	—
145	1,230	5	620	1,208	8	310	1,227	6
424	1,173	1	—	—	—	—	—	—
337	1,127	4	541	1,113	2	311	1,143	0,5
						222	1,120	1
050, 500	1,098	1	444	1,105	2	—	—	—
409	1,079	3	630	1,097	1	—	—	—
435	1,041	8	642	1,018	7	321	1,034	7
4110	0,9734	2	731	0,995	2	—	—	—
518	0,9454	5	800	0,953	2			
600, 060	0,9182	7						
604	0,8951	3	822	0,900	8			
260	0,8717	5	840	0,855	6			
264	0,8524	4						
545 $\alpha_1$	0,8310	4						
545 $\alpha_2$	0,8298	2	664	0,821	1			
635 $\alpha_1$	0,7956	4	922	0,812	5			
635 $\alpha_2$	0,7796	2						
<i>a</i>	5,52			7,64			3,882	
<i>b</i>	5,54							
<i>c</i>	15,75							

Реальная симметрия минералов группы перовскита значительно ниже кубической, поэтому параметр *a* для этой группы минералов следует рассматривать как псевдопериод.

Иллюстрацией крайнего и четко выраженного снижения симметрии в пределах рассматриваемой группы минералов является луешит, «исходная перовскитовая» ячейка которого искажена до моноклинной, но может быть выделена элементарная ячейка, реальная симметрия которой ромбическая.

Отмеченный в ряде работ дефицит в группе А компенсируется замещением Са на TR без соответствующих замещений в группе В, или

кислорода на ОН (Л. С. Бородин, 1954 г.). Последнее не представляется реальным, учитывая характер перовскитовой структуры: трехмерную вязь В-октаэдров через общие «кислородные» вершины. В группе В наблюдается практически полная смесимость титана и ниобия и низкое содержание тантала, хотя известны синтетические танталаты перовскитового типа. В ряду от латрапита до луешита параметры ромбической элементарной ячейки увеличиваются с увеличением содержания в минерале  $Nb_2O_5$ .

### Химический состав

В литературе опубликовано значительное количество химических анализов этих минералов. Наиболее широко охарактеризованы перовскиты, кнопиты, дизаналиты, лопариты; ниоболопарит, иринит, латрапит, луешит — каждый представлен единичными анализами. Анализ химического состава рассматриваемых минералов позволяет выявить некоторые особенности в распределении отдельных компонентов по минеральным видам. Состав минералов структурного типа перовскита определяется с одной стороны соотношением ниобия и титана, а с другой — содержанием кальция, редких земель, натрия и тория. Количественные соотношения указанных элементов определяют ту или иную разновидность минерала данного типа.

В опубликованной литературе постоянно упоминаются вполне установленные разновидности: перовскит — кнопит — дизаналит, которые принято различать по наличию или отсутствию в них редкоземельных окислов и пятиоксида ниобия. Так, под кнопитом обычно понимают перовскит, содержащий редкие земли, а дизаналитом считается разновидность перовскита, обогащенная и редкими землями, и ниобием. Однако Л. С. Бородин и Р. Л. Баринский (1960 г.) утверждают, что в настоящее время можно считать бесспорным факт постоянного наличия в составе перовскитов различного генезиса изоморфной примеси редких земель (до 0,1—10%  $TR_2O_3$ ). Поэтому противопоставление собственно перовскита его редкоземельной разновидности — кнопиту — теперь потеряло первоначальный смысл. В связи с этим в публикуемой литературе часто среди анализов перовскитов встречаются анализы и кнопитов и дизаналитов. Нам кажется целесообразным рассмотреть вопрос о соотношении этих минералов и найти объективные данные для их различия.

Впервые опубликованные анализы перовскита свидетельствуют о довольно однообразном составе минерала, отвечающем формуле  $CaTiO_3$ , с частичной заменой кальция закисным железом.

Кнопит, впервые описанный Г. Холмквистом (Э. М. Бонштедт-Куплетская, 1935 г.) из месторождения Альне, Швеция, содержит редкие земли в количестве 5,2—5,5%, а ниобий и тантал в нем не обнаружены. В 1926 г. Х. Эльсвортом (Э. М. Бонштедт-Куплетская, 1935 г.) был описан «кнопит» из Канады, в котором содержание редкоземельных окислов составляет 2,3%. Анализы дизаналита из Кайзерштуля (Европа) и Арканзаса (США) указывают на резко различные количества в нем  $Nb_2O_5$  16,0—26% и 4—5%, при содержании редких земель 2,8—5,6%.

Сравнение большого количества химических анализов трех названных выше минералов показывает, что по содержанию пятиоксида ниобия

(тантала) среди этих минералов можно выделить три группы: 1) с низким содержанием  $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$  0,0—2,0%; 2) со средним содержанием 2,5—9,0% и 3) с высоким содержанием 16,1—26,0%. При этом перовскиты и кнопиты попадают в первую группу, а среди дизаналитов выделяются разности, как более бедные, так и более богатые ниобием. Таким образом, дизаналиты легко отличаются от перовскитов и кнопитов по содержанию ниобия. Следовательно, встает вопрос лишь о различии между собой перовскитов и кнопитов.

В рассматриваемых минералах содержание редкоземельных окислов колеблется от 1,3 до 14,25%<sup>1</sup>. При этом в перовскитах и кнопитах от 1,3 до 8%, а в дизаналитах от 2,8 до 14,25%, что свидетельствует о закономерной тенденции в увеличении содержания редкоземельных окислов в дизаналитах.

Среди перовскитов есть анализы с повышенным содержанием редких земель (5,20—7,56%), которые целесообразно отнести к кнопитам, тем более что они отличаются от перовскитов и по плотности. С другой стороны, среди кнопитов встречаются разности с содержанием редких земель ниже, чем это характерно для них (2,23—2,88%), которые следует считать перовскитом, так как и плотность их близка к перовскитам. Учитывая вышесказанное, установлено, что для перовскитов характерны содержания редкоземельных элементов от 1,3 до 4,13% при плотности 3,93—4,08 г/см<sup>3</sup>, а в кнопитах количество редких земель от 4,02 до 8% при плотности 4,07—4,29 г/см<sup>3</sup>.

В соответствии с этим в рассматриваемых минералах находится и содержание титана. В перовскитах — кнопитах содержание  $\text{TiO}_2$  составляет 61,3—48,6%, а в дизаналитах 53,0—38,7%. Перовскиты и дизаналиты также резко различаются между собой по содержанию  $\text{CaO}$  (29,7—41,5 и 19,4—34,9% соответственно). Дизаналиты, бедные ниобием, имеют близкие содержания окиси кальция к кнопитам.

Следует также отметить, что все эти разновидности в различной степени обогащены железом и стронцием. К сожалению, окись стронция определяется не всегда.

Таким образом, нам кажется целесообразным выделять все три разновидности. При этом к перовскитам следует относить разности с содержанием редких земель до 4%, а кнопитами считать разности с количеством редких земель выше 4%. В этом случае минералы различаются также и по плотности. Для выделения дизаналитов решающим является сочетание пятиоксида ниобия с редкими землями. Как видно из приведенных данных, хотя содержание и тех и других окислов значительно колеблется, но обычно даже минимальное содержание пятиоксида ниобия в дизаналитах обычно выше, чем в кнопите и перовските, и при этом пятиокись ниобия обычно сочетается с большим количеством редких земель.

К рассмотренной группе минералов, на основании дебаеграммы, приведенной в работе А. В. Лапина и М. Е. Казаковой (1966 г.), следует отнести и титановый луешит, который сравнительно с луешитом характеризуется необычно высоким содержанием  $\text{TiO}_2$  (17,5—22,22%, против 2,7—7,5 в луешитах) и соответственно пониженным количеством пятиоксида ниобия. Минерал имеет специфический состав катионов

<sup>1</sup> В наиболее ранних анализах редкие земли в перовскитах не определялись.

группы А, повышенное содержание щелочей несколько сближает его с луешитом, а значительное количество редкоземельных окислов ставит его в один ряд с дизаналитом.

Крайним ниобиевым членом ряда, где пятиокись ниобия сочетается с натрием, является луешит. В минерале присутствуют небольшие количества титана (2,7—7,5%), редких земель (1,5—4,5%), кальция (0,8—4,2%), а также другие элементы. Луешит отличается от рассматриваемых минералов ряда перовскита и по рентгенометрическим данным.

Достаточно своеобразным минералом структурного типа перовскита является латрапит, в котором пятиокись ниобия резко преобладает над титаном, а содержание окиси кальция значительно снижено. Содержание  $Nb_2O_5$  составляет 43,9%. При этом на месторождении Ока (Квебек) установлен ряд минералов, отличающихся постепенным нарастанием количества  $Nb_2O_5$  14,5—25,3 — 32,0—32,8 — 36,8—43,0—43,9 (латрапит) — 44,9%.

По рентгенометрическим данным, приведенным в работе Е. Никеля (Nickel, 1964), латрапит следует отнести к луешиту. По химическому же составу латрапит является промежуточным членом между дизаналитом и луешитом, характеризуясь закономерным увеличением содержания пятиокиси ниобия (тантала) и щелочей ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ) и снижением количества титана и кальция. По содержанию редких земель минерал ближе к луешиту, а по железу к дизаналиту. Дополнительным признаком, сближающим латрапит с луешитом, является плотность.

К латрапиту весьма близки два анализа дизаналита из Кайзерштуля, в которых содержание  $Nb_2O_5$  составляет 49,0—50,35%. Однако один из них резко отличается от латрапита по содержанию кальция (натрий здесь, видимо, не определялся, так как сумма анализа составляет 91%).

Таким образом, рассмотренные минералы можно сгруппировать в два ряда: перовскита с разновидностями — кнопит, дизаналит и титановый луешит<sup>1</sup> и луешита с разновидностью — латрапит. В основу выделения этих рядов следует положить рентгенометрическую характеристику минералов.

Особенности химического состава этих рядов минералов свидетельствуют о широком изоморфизме между ниобием и титаном в группе В и между кальцием, натрием и редкими землями в группе А.

Резко отличный состав имеют лопариты, ниоболопарит и иринит, которые в первую очередь характеризуются высокими содержаниями редкоземельных окислов (24,0—45,8%), натрия (4,7—11,3%) и ниобия (3,12—26,25%). В соответствии с этим в рассматриваемых минералах снижается содержание титана (46,5—32,0%) и особенно резко содержание окиси кальция (не более 7,65%).

Среди анализов лопаритов имеется один несколько необычный анализ «лопарита» из амфиболовых скарнов Сибири (В. С. Салтыкова, 1959 г.), который по содержанию ниобия весьма близок к ниоболопариту, но в отличие от всей группы этих минералов имеет небольшое количество редких земель (14% против 24—45%) и повышенное содер-

<sup>1</sup> Если в дальнейшем уточнится рентгенометрическая характеристика титанового луешита, которая с уверенностью позволит отнести его к ряду перовскита, то, очевидно, придется этому минералу присвоить новое название.

жание CaO (11%). Исходя из того, что он имеет повышенное количество ниобия, его следует отнести к ниоболопариту, тем более что и по содержанию элементов группы А он ближе к последнему, чем к лопаритам.

Сопоставление большого количества химических анализов минералов структурного типа перовскита (рис. 60) показывает, что существует вполне определенная закономерность в изменении содержаний отдельных элементов, что дает возможность выявить индивидуальные особенности состава минералов этого ряда.

Следует обратить внимание на то, что в минералах структурного типа перовскита постоянно присутствует окись стронция, содержание

которой колеблется от следов до 4,38%. Причем если в перовските — кнопите — дизаналите соотношение ее с окисью кальция незначительны, то в лопарите содержания SrO вполне сопоставимы с CaO и в ряде случаев близки 1:1.

Все химические анализы минералов структурного типа перовскита пересчитаны на атомные количества и результаты пересчетов нанесены на диаграммы, которые в трехкомпонентной системе отражают соотношения главных катионов в группах А и В. Как видно из диаграммы состава катионов группы В

Минералы	Al	Nb	Ti	Ca	TR	Na	Th	Fe	Sr
Перовскит									
Кнопит									
Дизаналит									
Титан-луешит									
Латрапит									
Лопарит									
Иринит									
Ниоболопарит									
Луешит									
Целанит									
Цералит									
Цералтит									

Рис. 60. Соотношение главных химических элементов в минералах структурного типа перовскита

(рис. 61), минералы структурного типа перовскита характеризуются различными соотношениями титана и ниобия и практически не содержат тантала. Наиболее постоянным составом отличаются перовскиты и кнопиты, анализы которых располагаются в вершине треугольника в пределах 97,6—100 атомн. % титана. Существенно титановый состав (83,1—94,6 атомн. %) имеют лопариты, в которых содержание ниобия не превышает 16,6 атомн. %. К полю лопаритов приурочен и иринит. Повышенные содержания ниобия (27—33 атомн. %) характерны для ниоболопарита. Причем в ниоболопарите весовые отношения этих элементов уже близки единице. В дизаналитах отмечаются переменные соотношения ниобия и титана. Эти минералы занимают поле в области 71—97,5 атомн. % титана с преимущественной концентрацией их в пределах 82,5—97,5%. Содержание ниобия в них составляет от 2,5 до 30,0 атомн. %. Указанные минералы характеризуются преобладанием в своем составе титана над ниобием.

В структурном типе перовскита имеются и существенно ниобиевые минералы — латрапит с содержанием 27,5—33 атомн. % титана и луешит с количеством титана 3,5—16,0 атомн. %. Несколько необычный состав катионов группы В имеют титановые луешиты, которые по соотношению Nb—Ti—Ta примыкают к полю латрапита.

Состав всех этих минералов свидетельствует о весьма широком изоморфизме между титаном и ниобием, что подтверждается существованием минералов ряда перовскит — кнопит — дизаналит — титановый луешит. При этом изоморфизм осуществляется на базе решетки перов-

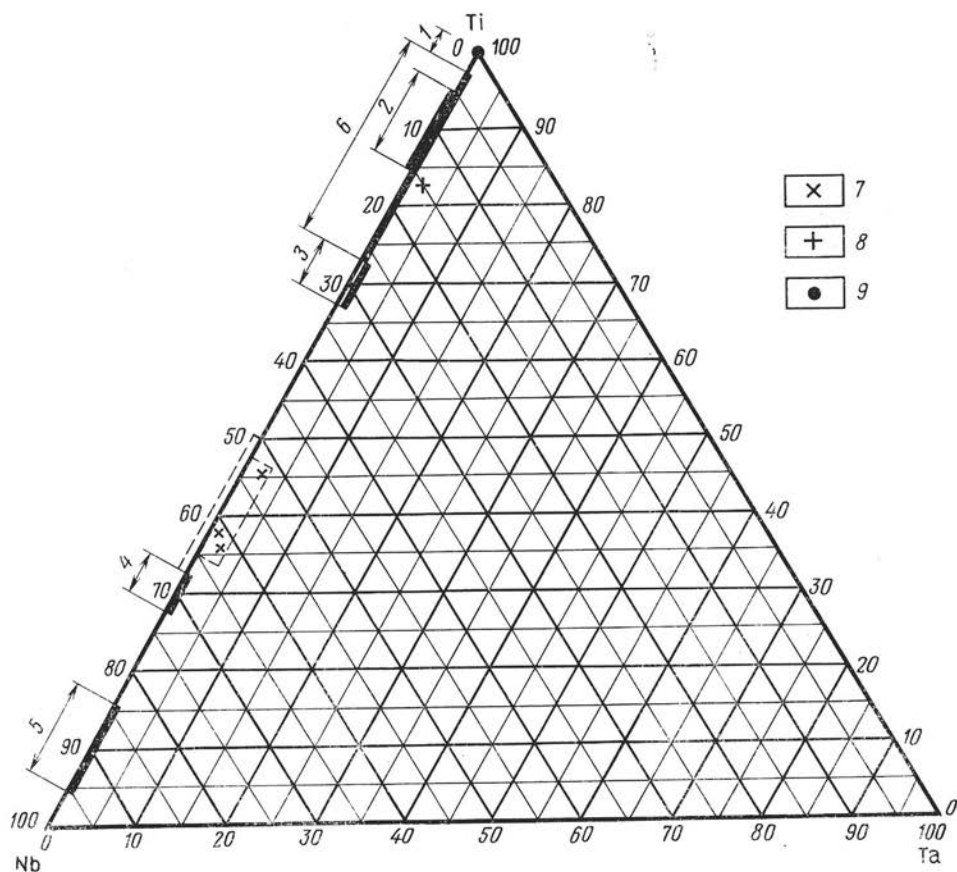


Рис. 61. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы В в минералах структурного типа перовскита (в атомн. %).

1 — поле кнопита; 2 — поле лопарита; 3 — поле ниоболопарита; 4 — поле латрапитита; 5 — поле луешита; 6 — поле дизаналита; 7 — титанлуешит; 8 — иринит; 9 — перовскит (использовано 35 ат.).

скита. Минералов промежуточного состава по соотношению титана и ниобия между латрапитом и луешитом пока не установлено.

Анализ состава катионов группы А (кальция, натрия) — редких земель — (урана, тория) — позволяет выделить две группы минералов, резко различающиеся по соотношению редких земель и кальция+натрия. При этом одна часть минералов (перовскит, кнопит, дизаналит, луешит, титановый луешит, латрапит) группируется в пределах 85—100 атомн. % кальция+натрия, свидетельствуя о довольно постоянном составе минералов (рис. 62).

Другая часть минералов, к числу которых относятся лопариты, ниоболопарит и иринит, характеризуется повышенными содержаниями редкоземельных окислов (25—40%) и несколько непостоянным составом. В ряде случаев эти минералы содержат также повышенное количество радиоактивных элементов, главным образом  $\text{ThO}_2$  (иринит).

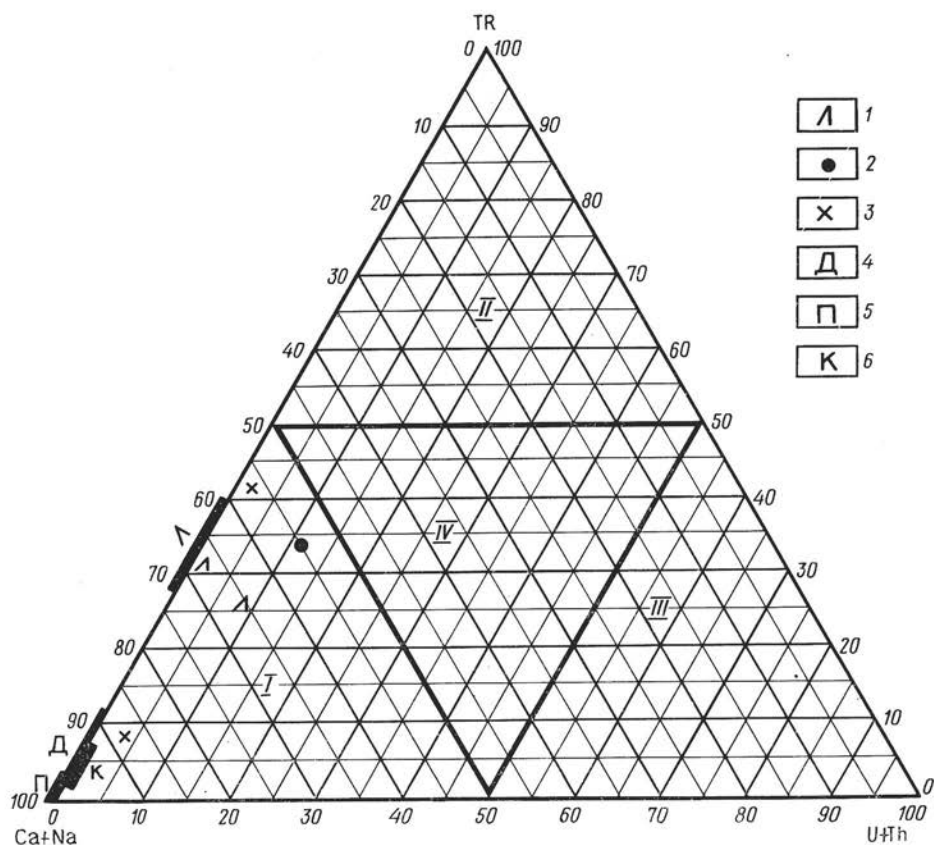


Рис. 62. Диаграмма, отражающая соотношение атомных количеств  $\text{Ca}(\text{Na})\text{—TR—U}(\text{Th})$  в минералах структурного типа перовскита (в атомн. %).

1 — лопарит; 2 — иринит; 3 — латрапит; 4 — дизаналит; 5 — перовскит; 6 — кнопит

Весьма существенную роль в составе рассматриваемых минералов играет натрий, в связи с чем целесообразно также построить диаграмму по следующим трем компонентам:  $\text{Ca—TR—Na}$ . Из приведенной диаграммы (рис. 63) следует, что перовскиты, кнопиты и дизаналиты являются существенно кальциевыми минералами, в которых содержание кальция не менее 70 атомн. %. Редкие земли и натрий присутствуют в них в очень небольшом количестве (соответственно не более 15 и 25 атомн. %). При этом кнопиты и перовскиты обладают более постоянным составом, чем дизаналиты. Существенно натриевый состав имеют луешиты. Титановый луешит на этой диаграмме занимает промежуточное положение между латрапитом и луешитом. Минералы ряда лопаритов



рита характеризуются различными соотношениями Ca:TR:Na. Одна группа минералов — лопариты и иринит — бедна кальцием, содержит повышенное количество редких земель, значительно обогащена натрием. Несколько обособлены от них ниоболопариты и «лопарит» из Восточной Сибири.

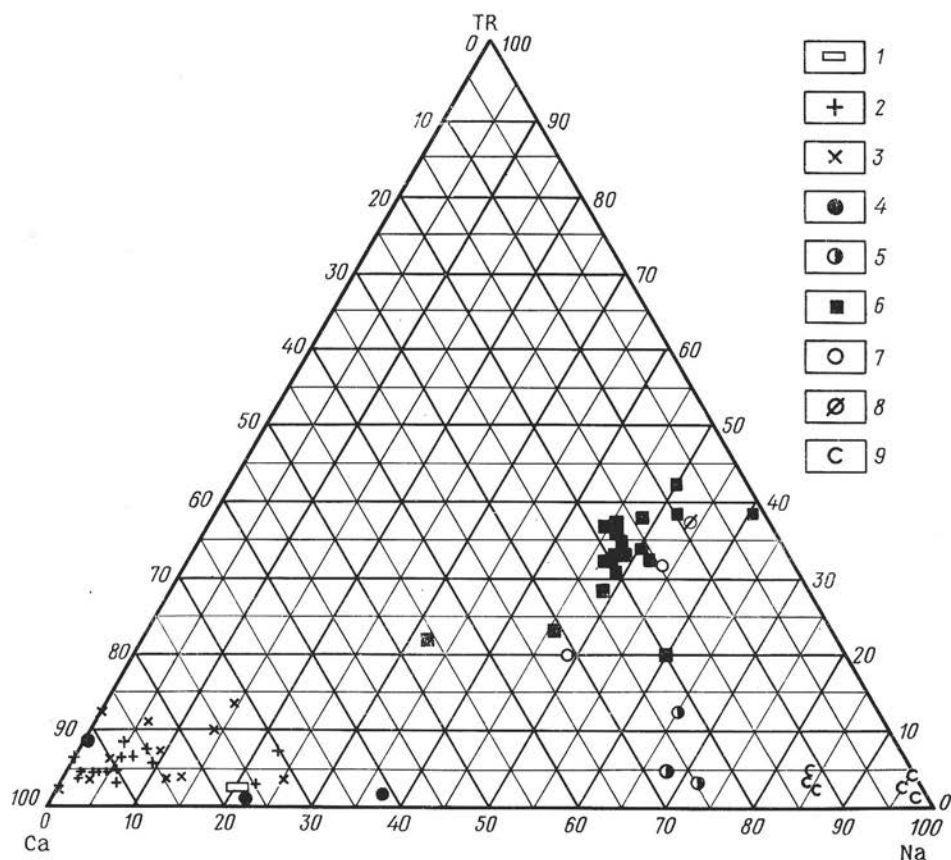


Рис. 63. Диаграмма, отражающая соотношение катионов Ca—TR—Na в минералах структурного типа перовскита (в атомн. %).

1 — перовскит; 2 — кнопит; 3 — дизаналит; 4 — латрапит; 5 — титановый луешит; 6 — лопарит; 7 — ниоболопарит; 8 — иринит; 9 — луешит

Анализ обеих диаграмм состава катионов группы А позволяет сделать следующие выводы.

1. Если в большой треугольник вписать треугольник с соотношением компонентов 1 : 1, то на диаграмме Ca (Na)—TR—U(Th) (см. рис. 62) можно увидеть, что все эти минералы занимают строго определенное поле, которое тяготеет к треугольнику с углом Ca—Na-состава. В других треугольниках (U—Th-состава или с TR, а также центральный треугольник) эти минералы отсутствуют. Скорее всего область с содержанием редких земель более 50 атомн. % для них является за-

прещенной, и в ее пределах природные соединения такого типа отсутствуют.

2. Минералы структурного типа перовскита характеризуются ограниченным изоморфизмом в отношении радиоактивных элементов. Последние представлены в этих минералах торием, содержания которого варьируют. В титановых членах ряда они ничтожны (до 0,2%); в дизаналитах составляют 0,7—1,1%, в лопаритах от 0,4—0,9 до 3—4%. Наиболее существенные количества этого элемента отмечаются в ирините (13%).

3. Следующая диаграмма Ca—TR—Na (см. рис. 63) показывает, что и существенно редкоземельных членов среди этих минералов не установлено. Все минералы располагаются ниже линии 50 атомн. % TR. Треугольник кальциевого состава вмещает перовскит — knobит — дизаналит — латрапит. Треугольник с натриевым углом — луешит и титановый луешит, а центральный треугольник — группу лопарита. При этом последние тяготеют к области  $50 \pm 10$  атомн. % Na.

4. Кальциевые минералы (перовскит, knobит, дизаналит, латрапит) занимают обособленное поле вблизи вершины треугольника с содержанием кальция  $> 70$  атомн. %. Эти минералы обладают весьма ограниченным изоморфизмом относительно редких земель. Изоморфные замещения в них осуществляются по следующим схемам:  $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ ;  $3Ca^{2+} \rightarrow 2TR^{3+}$ ;  $Ca^{2+}Na^{+} \rightarrow TR^{3+}$ ;  $Ca^{2+}Ti^{4+} \rightarrow Na^{+}Nb^{5+}$ .

5. Натриевый минерал луешит имеет весьма постоянный состав ( $> 83$  атомн. % Na), в котором нет существенных количеств ни кальция, ни редких земель. Несколько своеобразный состав имеет титановый луешит, который по составу катионов группы А занимает промежуточное положение между луешитом и латрапитом, а по соотношению Nb—Ti—Ta близок к последним.

6. Третья группа минералов (иринит, лопарит и ниоболопарит), обогащенная натрием, обычно содержит значительное количество редкоземельных окислов и существенно обеднена кальцием ( $< 20$  атомн. %). Таким образом, изоморфизм между кальцием и натрием осуществляется здесь через посредство редких земель по схеме:  $2Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+}Na^{+}$ .

### Состав редкоземельных элементов

Среди рассматриваемых минералов по содержанию редкоземельных элементов четко выделяются две группы:

1) собственно редкоземельные минералы, куда входят лопариты, иринит и ниоболопарит, в которых содержание редкоземельных окислов превышает 14,0% (до 45,8%);

2) минералы, содержащие редкие земли в количестве до 9,10% (иногда до 11—14%), — это перовскит, knobит и дизаналит, которые Л. С. Бородин и Р. Л. Баринский (1960 г.) предлагают рассматривать как геохимические индикаторы на редкие земли.

**Ряд перовскит — knobит — дизаналит.** Минералы этого ряда характеризуются резко выраженным селективным составом редких земель. Спектр редкоземельных элементов в минералах группы перовскита обычно кончается на Gd, иногда продолжается до Dy и Ho. Лишь в трех случаях из 23 наблюдается более полный состав редкоземельных окис-

лов. Минералы характеризуются резким преобладанием La и Ce, количество которых составляет 63—78% и лишь в одном образце 47%.

Анализ приведенных графиков (рис. 64) показывает, что состав редкоземельных окислов рассматриваемых минералов относительно устойчив, хотя и претерпевает закономерные изменения. Минералы харак-

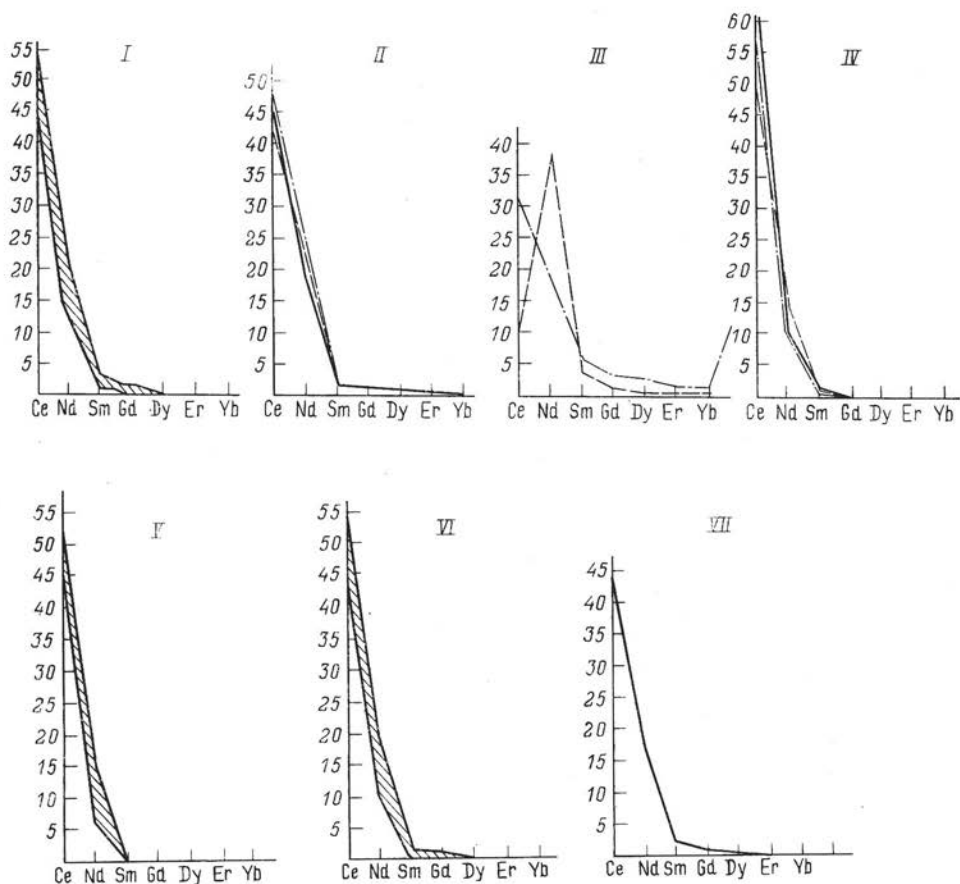


Рис. 64. Распределение четных редкоземельных элементов.

I—IV — в минералах ряда перовскита: I — 18 анализов, перовскиты и дизаналиты, II—III — перовскиты, IV — лусшиты; V—VII — в лопаритах: V — 13 анализов, VI — 10 анализов; VII — 1 анализ

теризуются четко выраженным Ce—Nd-максимумом (при  $Ce > Nd$ ) с резко подчиненным количеством Sm, Gd, Dy. В некоторых случаях (рис. 64, II) среди редкоземельных элементов иттриевой группы кроме Dy появляются Er и Yb, а также иттрий. Некоторым своеобразием отличается перовскит с Урала из скарнированных габбро, характеризующийся всем спектром редкоземельных окислов и имеющий повышенное содержание редких земель иттриевого ряда и особенно иттрия (рис. 64, III).

Необычен также перовскит из пироксенитов Кольского полуострова, характеризующийся весьма высоким содержанием Nd и резко пониженным Ce.

В рассматриваемых минералах устанавливаются вполне определенные соотношения (La и Ce) : (Pr+Nd). По мере уменьшения содержания наиболее основных элементов (La и Ce) закономерно увеличивается содержание Pr и Nd. Эта закономерность подтверждается данными табл. 57.

Т а б л и ц а 57

Группы по содержанию редких земель

Группы	La+Ce	Nd+Pr	Количество анализов
I	78,0—75,3	22,2—20,2	5
II	73,0—67,5	28,4—24,8	9
IIa	71,6—65,0	27,8—24,1	Полный спектр TR (Зан)
III	66,0—63,0	34,5—31,0	
IV	47,0	22,8	1
V	44,0	48,9	1

Особое место в этом ряду принадлежит уральскому перовскиту, у которого при очень низкой сумме La+Ce отмечается значительное обогащение иттрием (15%). Обычно в минералах количество иттрия имеет порядок 0,5—1,5%. Помимо того, что рассматриваемые минералы различаются по соотношению (La+Ce) и (Nd+Pr), у них меняется и Ce/La отношение, которое колеблется от 1,86 до 3,00. Наиболее характерны для перовскитов значения Ce/La отношения 1,9—2,2; максимальное отношение Ce/La отмечено у дизаналитов.

Такие изменения состава редкоземельных окислов Л. С. Бородин и Р. Л. Баринский (1960 г.) рассматривают как результаты эволюции редких земель. В массивах ультраосновных—щелочных пород среди этих минералов они выделяют несколько генераций (от собственно перовскита до кнопита и дизаналита), отмечая, что ранние и поздние генерации этих минералов различаются морфологически, общим содержанием редких земель и относительной концентрацией отдельных редкоземельных элементов.

Поздние генерации минералов (дизаналиты), содержащие повышенное количество редких земель, характеризуются также повышенной концентрацией Pr+Nd при одновременном уменьшении концентрации лантана (количество церия остается при этом более или менее постоянным).

А. А. Кухаренко и Э. А. Багдасаров (1961 г.), изучая ультраосновные—щелочные породы Кольского полуострова, отмечают, что в серии последовательно формировавшихся пород: оливиниты—пироксениты—мельтейгиты—ийолиты—щелочные пегматиты, в перовскитах закономерно возрастает общее количество редких земель (от 2,77 до 5,91%) при приблизительно постоянном составе лантанидов.

**Ряд лопарита.** Ряд лопарита также характеризуется селективным составом редких земель. При этом у лопаритов отмечается еще более узкий спектр редкоземельных элементов, который обычно прерывается на Sm, изредка продолжаясь до Gd, и лишь в четырех лопаритах из 25

установлены все редкие земли (см. рис. 64). Преимущественным развитием пользуются La и Ce (от 70 до 85,9% от суммы редкоземельных окислов). Содержания Y не превышают 3,5%. Редкие земли характеризуются цериево-неодимовым максимумом при  $Ce > Nd$ . Для лопаритов, как и для минералов группы перовскита, устанавливается функциональная зависимость между содержанием  $(La+Ce)$  и  $(Nd+Pr)$ . По соотношению этих элементов среди лопаритов можно выделить несколько групп (табл. 58).

Таблица 58

Группы по содержанию редких земель

Элементы	I	II	III	IIIa
La+Ce	83,6—85,9	78,0—80,6	76,0—76,2	70,0—74,8
Nd+Pr	11,1—15,7	17,8—20,0	22,4—24,0	24,5—27,2
Количество анализов	16	11	3	4

Анализ приведенных данных показывает, что соотношения  $(La+Ce)$  и  $(Nd+Pr)$ , отмеченные в лопаритах I и II групп, в перовскитах не встречаются, в то время как лопариты III группы по этим значениям перекрываются с перовскитами (кнопитами). Однако в отличие от последних они характеризуются пониженными значениями  $Ce/La$  отношений (1,51—1,69), не отмеченных у перовскитов.

Ю. А. Балашов и Н. В. Туранская (1960 г.), изучая лопариты Кольского полуострова (II группа по нашему подразделению), отметили, что соотношение редкоземельных окислов в них существенно не меняется, но с глубиной увеличивается общее содержание редких земель с 30 до 36%. Они также подчеркнули, что по составу редких земель кольский лопарит близок к лопариту ийолитов Сибири, но резко отличается от лопарита из пегматитов Кольского полуострова.

Состав редких земель в минералах структурного типа перовскита не является постоянным. Анализ состава редкоземельных окислов в этих минералах показывает, что в относительном составе редкоземельных элементов и их изменениях имеет место закономерная связь. В первую очередь следует отметить наличие корреляционной зависимости между содержаниями  $(La+Ce)$  и  $(Nd+Pr)$ , а также между Ce и La, которые характеризуют эти минералы. Состав редких земель позволяет также выявить различие между лопаритами, лушитом и группой перовскита. В рассматриваемых минералах по мере убывания более основных компонентов  $(La+Ce)$  отмечается закономерное увеличение содержания  $(Nd+Pr)$ . Суммарное содержание первых компонентов колеблется от 88 до 63%, а вторых от 10,5 до 34,5%.

Весьма характерно для этих минералов и  $Ce/La$  отношение, которое варьирует от 1,29 до 3,19. При этом по  $Ce/La$  отношению среди рассматриваемых минералов отчетливо выделяются две группы: группа лопарита и группа перовскит-луешита. Первые характеризуются более

низкими значениями этих отношений, колеблющимися от 1,29 до 2,15 (обычно 1,29—1,90), а для вторых типичны повышенные отношения Ce/La — от 1,86 до 3,19 (чаще выше 2,0).

Если для лопаритов типичны более высокие содержания La+Ce (обычно >78%), то для перовскитов более характерно количество La+Ce=67—74%. Максимальные содержания этих элементов встречены в луешитах, а минимальные у дизаналитов; и те и другие отличаются при этом максимальным отношением Ce/La (исключение — луешит Сибири).

В ряде случаев перовскит-кнопиты имеют одинаковые соотношения (La+Ce) и (Nd+Pr) с лопаритами, но при этом характеризуются резко отличным от лопаритов Ce/La отношением.

Состав редкоземельных окислов в породах главных интрузивных фаз (оливиниты — пироксениты — мильтейгиты) закономерно обогащается Ce и La при одновременном снижении суммы Nb+Pr, при этом в породах сохраняется постоянное отношение Ce/La (2,2—2,35).

При переходе к метасоматическим породам и щелочным пегматитам, примерно при том же уровне (Ce+La) и (Nb+Pr), заметно снижается Ce/La отношение (до 2,04—2,08 и 1,70 соответственно). С этой точки зрения определенный интерес представляют и лопариты. Так, лопариты Ловозера характеризуются довольно широким диапазоном соотношений (Ce+La) и (Nd+Pr), в то время как лопариты Кольского полуострова и Сибири, Хибин и Бурпалы приурочены к узкому интервалу количественных соотношений этих элементов.

Рассматривая эволюцию редких земель в лопаритах Ловозера, можно заметить, что по мере уменьшения содержания более основных компонентов, наблюдается также снижение Ce/La отношения, что связано со снижением содержаний в минерале церия.

С другой стороны, лопариты из разных районов различаются более резко между собой по Ce/La отношению.

Таким образом, эволюция редкоземельных элементов в рассматриваемых минералах может развиваться в двух направлениях:

1) по линии заметного снижения более основных компонентов (Ce+La) при соответственном увеличении (Pr+Nd), но при малом изменении Ce/La отношения;

2) в направлении снижения Ce/La отношения при примерно равных соотношениях (Ce+La) и (Nb+Pr).

В первом случае диапазон в колебаниях (La+Ce) может служить указанием на длительность процесса отложения минералов и по существу отражает процесс эволюции редких земель при последовательной смене формирования пород. Во втором случае — изменение Ce/La отношения связано в основном с эволюцией щелочности растворов. Таким образом, соотношение (La+Ce) и (Nd+Pr), а также Ce/La отношение для этих минералов, очевидно, можно рассматривать как индикаторные. Относительное накопление более основных компонентов в спектре редких земель, по-видимому, происходит в условиях более высокой активности щелочей.

**Морфология кристаллов.** Кристаллы в виде кубов и октаэдров; встречаются комбинации куба с октаэдром, куба с ромбическим додекаэдром, а также более сложные кристаллы. Наиболее типичны сочетания октаэдров с кубом. Сложные кристаллы обычно не полногранны. Куби-

ческие кристаллы бывают вытянуты по одному из направлений (100) и соответственно уплощены.

Характерны двойники прорастания по флюоритовому закону и полисинтетические двойники по (001) и (110). На сдвойникованных кристаллах отмечается перекрывающаяся штриховка, параллельная ребрам куба, иногда граница соприкосновения двух штриховок соответствует диагонали куба; на гранях додекаэдра штриховка по двум взаимно перпендикулярным направлениям.

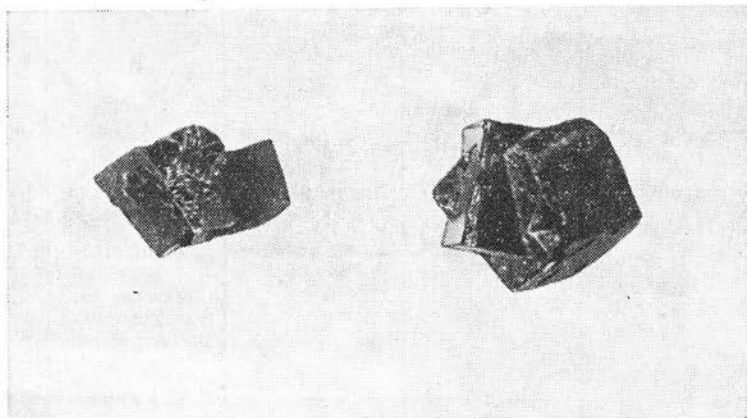


Рис. 65. Сростки кристаллов дизаналита из карбонатов первой стадии. Увел. 2. Фото Т. Б. Здорик

Для перовскитов, кнопитов и дизаналитов типичны полисинтетические двойники, а лопарит и иринит характеризуются двойниковым строением по флюоритовому закону.

Минералы обычно встречаются в виде одиночных зерен и правильных кристаллов. Перовскит иногда образует насыщенную вкрапленность из мелких зерен, которая прослеживается в виде полос. Более крупные идиоморфные кристаллы образуют цепочки или гнездовые скопления. Для дизаналита характерны кубические кристаллы и их сростки (рис. 65). Сростки из трех или четырех индивидов типичны и для ниоболопарита. Лопарит также характеризуется выделениями «звездчатой» формы.

### Физические свойства

Спайность довольно ясная по кубу у минералов группы перовскита и отсутствует у минералов группы лопарита. У луешита отчетливая по (100) и несовершенная по (001). Наблюдаются различия и в изломе. Неровный, занозистый до полураковистого в группе перовскита и у луешита и раковистый в группе лопарита. Характерная особенность этих минералов — черная окраска.

В рассматриваемых минералах устанавливается зависимость параметров кубической элементарной ячейки от соотношения пятиокиси

Физические свойства минералов

Свойства минералов	Перовскит	Кнопит	Дизаналит	Титановый луешит
Сингония	Ромбические (псевдокубические)		—	—
Параметры элементарной ячейки, Å	7,62—7,668	7,658—7,686	7,663—7,68	7,812—7,826 ± ± 0,004
<i>a</i>				
<i>b</i>			+0,01	
<i>c</i>				
Пространственная группа	—	—	—	—
Форма кристаллов	Куб, октаэдр, куб+октаэдр	Октаэдр+куб, куб	Куб, октаэдр, куб+октаэдр	Куб+октаэдр, октаэдр
Двойники	Сложные пластинчатые	Полисинтетические	Полисинтетические, простые по флюоритовому закону; зональность	—
Спайность	По кубу	—	По кубу	По кубу
Штриховка	11 (001)	—	—	—
Излом	Неровный до полураковинистого	Неровный до занозистого	Неровный до занозистого	—
Твердость, кг/см <sup>2</sup>	1120—1290	704—953	1033—1076	490—687
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,93—4,08	4,11—4,29	4,12—4,34	4,40—4,52
Блеск	Алмазный до полуметаллического	Алмазный до металлоидного	Алмазный, металлоидный	—
Цвет	Черный, бурочерный, бурый (желтый)	Черный, бурочерный	Черный, бурочерный	Черный, оранжево-красный, желтый
Агрегатное состояние	Кристаллические			Кристаллический
Магнитная восприимчивость, $n \cdot 10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	(0,84—2,64)	(2,75—2,84)	(4,47—6,04)	—
Диэлектрическая проницаемость	4,87	5,07—5,14	5,70—9,50 и >	—
Отражательная способность при $\lambda=562$	16,0—16,4	15,6—16,9	15,4—16,0	—
Показатель преломления	2,34—2,38	2,30—2,39	2,28—2,33	2,27 ± 0,03

\* Nb дизаналит (А. А. Кухаренко) двуосн. (+), 2V большой; 2,28 < n < 2,31. Слаб. плеохроизм



## структурного типа перовскита

Латрапит	Луешит	Ниоболопарит	Лопарит	Иринит
Ромбическая	Ромбическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая
5,448	5,51 ± 0,005	3,905 ± 0,005	3,86—3,89	3,83
7,777	5,53 ± 0,01—0,03			
5,553	15,50—16,718			
<i>Pctn</i>	<i>P 222</i>	—	—	—
Куб	Куб, куб+октаэдр	Октаэдр+куб, октаэдр	Куб+октаэдр, куб	Куб+октаэдр
Сложные	По флюоритовому закону; секториальные решетчатые	Нет	По флюоритовому закону; зональ- ность	Прорастания по флюорито- вому закону
—	Отчетливая по (100) и по (001) несоверш.	Нет	Нет	Нет
—	Тонкая штриховка	—	—	—
—	Неровный до заноизостого	Раковистый	Неровный раковистый	Раковистый
—	650—680	733—824	733—978	5—5,5 (по Моосу)
4,40—4,46	4,35—4,47	4,657	4,60—5,33	4,476
	Полуметалличе- ский, алмазный	Металлический	Стекланный, жирный, полу- металлический	Жирный
Черный	Черный, буро- черный	Черный, красно-бурый	Смоляно-черный (буро-красный)	Красновато- коричневый, бурый, буро- вато-желтый
Кристалличе- ский	Кристаллический	—	Кристаллический	Метамиктный
—	—	—	(4,67—9,01)	—
—	—	—	5,70—7,97	—
—	—	—	15,2—17,0	—
—	2,29—2,36*	2,35	2,26—2,38	2,105

(бурый).

Свойства минералов	Перовскит	Кнопит	Дизаналит	Титановый луешит
Цвет в проходящем свете	Бурый (бесцветн.)	Бурый до красно-бурого	Густой темно-бурый до черного	—
Оптический знак 2V	Двуосн. (+)(-) 70—90°	Двуосный	Двуосн. (+) ~90°	—
Двупреломление	0,002—0,006 до 0,017	Низкое	До 0,008—0,12	—

\* А. А. Кухаренко приводит следующие данные: двуосный (+) с большим 2V,  $n_g - n_p = 0,001 - 0,03$ .

Примечание. Титановый луешит — по данным А. В. Лапина и М. Е. Казаковой (1966 г.), латраковой (1957); ириинит — по данным Л. С. Бородина и М. Е. Казаковой (1954).

ниобия и двуокиси титана, а плотности — от содержания тяжелых металлов — ниобия и редких земель. Как по размерам ячейки, так и по плотности среди них выделяются два ряда минералов: ряд перовскита и ряд лопарита. Имеющиеся замеры удельной магнитной восприимчивости позволяют отнести эти минералы к слабым парамагнетикам. При этом у перовскитов и кнопитов значения магнитной восприимчивости  $(0,84 - 2,84) \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г ниже, чем у дизаналита и лопарита  $(4,47 - 9,01) \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г. Эти минералы различаются также и по диэлектрической проницаемости 4,87—5,14 и 5,70—9,50 и более (табл. 59).

**Оптические свойства.** Минералы структурного типа перовскита обладают довольно своеобразными оптическими свойствами, что позволяет их диагностировать в проходящем свете. В отличие от многих титано-тантало-ниобатов рассматриваемые минералы в основном обладают кристаллическим строением. Для них характерны весьма высокие показатели преломления, низкое двупреломление, бурая и красно-бурая окраска в шлифе. Более темная окраска типична для кнопитов и особенно для дизаналитов, в результате чего их интерференционная окраска маскируется собственным цветом минерала. Перовскит, кнопит и дизаналит двуосные (+) с большим углом оптических осей. Двупреломление до 0,017. В скрещенных николях обычны двойники по (111) и (100). Сложные полисинтетические двойники по (111) (100) (112) (231) появляются в виде параллельных полосок, либо в двух направлениях (рис. 66). Иногда фиксируются три системы пластинок по октаэдру.

Минералы характеризуются паркетным погасанием, зональностью. Последняя чаще проявляется в дизаналитах. Несколько отличен от них луешит — он имеет весьма характерную синевато-сиреневую окраску в проходящем свете и отличается повышенным двупреломлением (0,025). Минералы ряда лопарита обычно изотропны, часто темно окрашены (до черных) и имеют сечения «звездочек», которые позволяют их легко отличать почти от всех минералов (рис. 67).

А. А. Кухаренко и Э. А. Багдасаров (1961 г.) показали, что существует определенная зависимость между составом перовскита и его оп-

Латрапит	Луешит	Ниоболопарит	Лопарит	Иринит
Темно-серовато-коричневый	Синевато- и сиренево-бурый	Красно-бурый	Черный; темно-буро-красный	Желтый
Анизотропный	Анизотропный двусный (+) (-) $2V=(45-70^\circ)$	Изотропный	—	—
—	0,025*	—	—	—

лит — по данным Е. Никеля (Nickel, 1964); ниоболопарит — по данным И. П. Тихоненкова и М. Е. Каза

тическими свойствами. Вхождение в структуру перовскита катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  на место  $\text{Ca}^{2+}$  и катионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  на место  $\text{Ti}^{4+}$  приводит к снижению показателя преломления минерала, тогда как замена  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{TR}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  увеличивает его светопреломление. Величина двупреломления, вызываемого деформацией решетки перовскита, по их данным, уменьшается при замене  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{TR}^{3+}$  и  $\text{Sr}^{3+}$  и при замещении  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$ .

В отраженном свете бесцветные (серые); в ассоциации с магнетитом (группа перовскита) обладают отчетливым голубоватым оттенком и несколько пониженной отражательной способностью. Изотропны. Отражательная способность 15,2—17,0 при длине волны 562 мкм.

Луешит в ассоциации с пироксолом и ферсмитом характеризуется повышенной отражательной способностью (рис. 68). Более четкий контраст у пары луешит — ферсмит. Колумбит имеет более высокую отражательную способность, чем луешит. Систематически в шлифах проявляется спайность в двух направлениях. При этом одно направление спайности более четкое, чем второе, — перпендикулярное к нему. По относительному рельефу близок с пироксолом и ферсмитом, с которыми он встречается. Однако относительно и пироксолом, и особенно ферсмитом имеет несколько повышенный рельеф.

Луешит и пироксолом хорошо различаются в скрещенных николях, поскольку пироксолом обладает яркими внутренними рефлексамии (бурый и светло-бурый), а луешит непрозрачен (темный).

Внутренние рефлексии бурые, темно-бурые, красновато-бурые, легко просвечивают в мелких зернах и заметны около трещинок или выбоинок в крупных зернах. Хуже проявляются в кнопите и особенно в дизаналите и луешите. Обычно трещиноваты, хрупкие. Полируются хорошо, но вследствие трещиноватости и хрупкости на полированной поверхности часто много выбоинок. В дизаналитах вывлен различный характер полировки на разных гранях кристаллов: либо это выбоинки, либо трещиноватость. Последняя иногда ориентирована под углом друг к другу и параллельна очертаниям кристаллов; иногда носит ступенча-

тый характер. Твердые. По относительному рельефу ниже магнетита и ильменита и заметно выше халькопирита.

Луешит по внешнему виду весьма схож с минералами группы перовскита. Однако заметно отличается от них в проходящем свете по

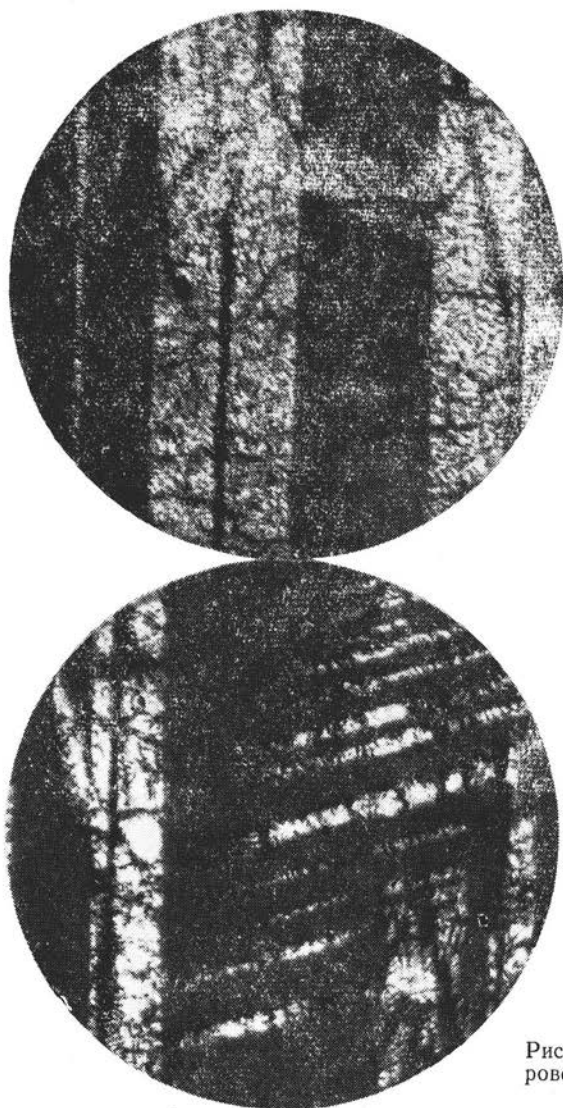


Рис. 66. Полисинтетические двойники перовскита. Прозр. шлиф в скрещенных николях. Увел. 90.

фиолетово-бурому оттенку (при одном николе) и более высокому дву-преломлению (в скрещенных николях). В отличие от ферсмита, с которым он также постоянно встречается, луешит имеет значительно более высокий показатель преломления и фиолетовый оттенок в окраске (ферсмит обычно бурый), а также кубическую форму кристаллов (рис. 69).

В отличие от изотропного пироклора имеет высокое двупреломление и фиолетовый оттенок.

При действии плавиковой кислотой на перовскит на гранях куба наблюдаются фигуры травления двух видов: 1) угловатые углубления с ромбическими сечениями, диагонали которых совпадают с диагоналями куба — двупреломляющие участки, соответствующие граням (001); 2) удлиненные фигуры трапецевидной формы, расположенные парал-

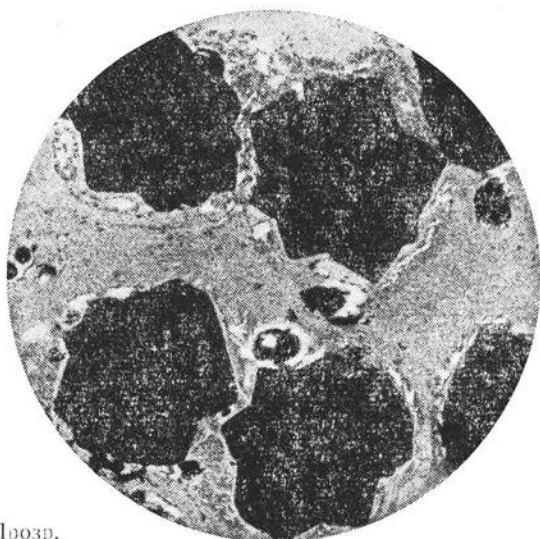


Рис. 67. «Звездочки» лопарита. Прозр. шлиф. Увел. 120

лельно ребрам куба, соответствующие изотропным участкам граней (110).

Титановый луешит, изученный и описанный в 1966 г. Л. В. Лапиным и М. Е. Казаковой, по-видимому, является разновидностью перовскита. Если это подтвердится, то целесообразно этому минералу дать новое название. В работе этих исследователей приведены его межплоскостные расстояния. Дебаеграммы, проиндцированные на основе кубической ячейки, дали следующие параметры: для желтой разности  $a=7,812$ ; для красно-оранжевой  $a=7,818$  и для черной  $a=7,828$ . По порошкограмме титановый луешит скорее следует отнести к перовскиту, чем к луешиту.

**Термический анализ.** Для минералов структурного типа перовскита получен ряд кривых нагревания и кривые обезвоживания.

Термограммы рассматриваемых минералов характеризуются плавностью кривых и не имеют резких пиков. Можно выделить два типа кривых нагревания: 1) без термических эффектов; 2) с термическими эффектами.

1. Кривые нагревания без термических эффектов характерны для лопаритов и некоторых knobитов. У лопаритов в интервале температур от 0 до 300°С, а иногда до 500°С отмечается весьма слабый прогиб, который, видимо, обусловлен потерей в весе за счет выделения воды.

В минералогической лаборатории ИГЕМ АН СССР (аналитик О. В. Карпова) получена кривая обезвоживания иринита. Судя по кри-

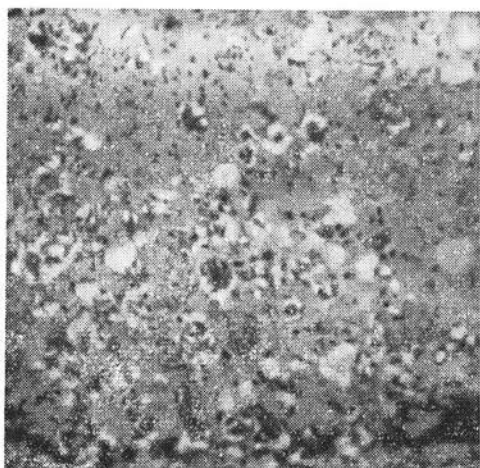


Рис. 68. Мелкие изометричные включения леушита (светлое) в пирохлоре (серое). Черное—дефекты полировки. Полир. шлиф, при одном никеле. Иммерсия

вой, выделение воды происходит в интервале 150—650°С. При этом от 150 до 400°С выделяется небольшое количество воды, а интенсивное

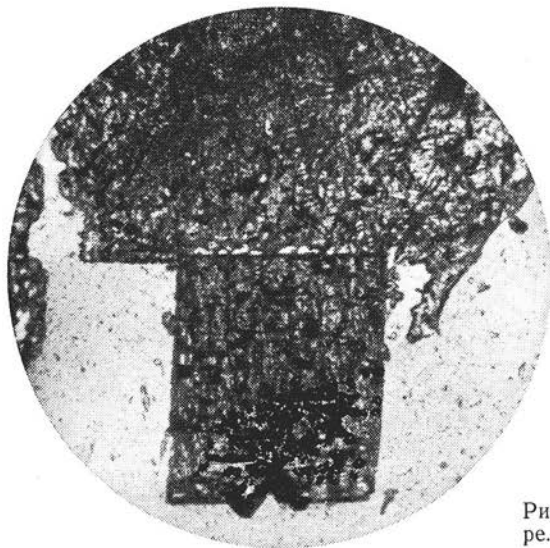


Рис. 69. Кристалл леушита на пирохлоре. Прозр. шлиф, при одном никеле. Увел. 160

выделение воды отмечается с 400°С. К. М. Феодотьевым (Тихоненков и др., 1957) получена кривая обезвоживания ниоболопарита, которая показывает, что выделение воды из минерала в пределах от 0 до 1000°С

происходит в двух температурных интервалах. Незначительное выделение воды отмечается от 100 до 200°С, а основное количество воды выделяется в интервале 700—750°С.

2. На кривых нагревания остальных минералов рассматриваемого типа обычно проявляются термические эффекты. При этом можно выделить две подгруппы: а) с эндоэффектами и б) с экзоэффектами.

Кривые нагревания с эндоэффектами наблюдаются у перовскитов и некоторых knobитов. Эндотермические реакции проявляются в виде очень небольших по величине прогибов в двух температурных интервалах: 650—820 и 910—970°С. Имеющиеся кривые обезвоживания позволяют связать эти эндоэффекты с выделением воды. При этом отмечается, что прокаливание иногда повышает симметрию минералов. На кривых обезвоживания перовскита и knobита устанавливается постепенное выделение воды, начиная с низких температур (20—100°) вплоть до 700—900°.

Кривые нагревания с экзоэффектами типичны для некоторых дизаналитов. Кривая нагревания дизаналита имеет два маленьких отчетливых пика — при 525 и 817°. Фазовый состав минерала при прокаливании не изменяется, поэтому данные экзотермические реакции скорее всего связаны с окислением элементов переменной валентности. Такими элементами в дизаналите являются редкие земли и железо. По литературным данным окисление редких земель наблюдается при температуре, близкой к 450°С. В связи с этим экзотермический эффект при 525°С можно связать с окислением  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  до  $\text{CeO}_2$ . Экзотермическую реакцию при 817°С расшифровать пока не удается.

По данным химических анализов в минералах структурного типа перовскита содержание воды колеблется в значительных пределах — от 0,17 до 7,72%. Повышенные количества воды обычно отмечаются в лопаритах. Однако кристаллохимическая роль воды в этих минералах до сих пор не выяснена.

Л. С. Бородин (1954 г.) отмечает, что наблюдается определенная связь между количеством воды, входящим в состав минерала, и дефицитом количества катионов в группе А. При этом чем больше воды в минерале, тем меньше сумма атомных количеств катионов. Отсюда Л. С. Бородин делает вполне справедливый вывод: вода в перовските находится не в качестве случайной примеси, а входит в его структуру. Исходя из этого, он приходит к гипотетическому заключению о наличии в перовскитах гидроокисла. По его мнению, для сохранения энергетического баланса решетки при вхождении в нее катионов большой валентности происходит соответствующее замещение части ионов кислорода ионами гидроксидов.

И. П. Тихоненков (1957), приводя кривую обезвоживания ниоболопарита, также высказывает предположение о том, что в этот минерал вода входит в виде гидроксидов. Расчетные данные показывают: если даже всю воду, находящуюся в минерале, согласно данным химического анализа, принять за гидроксид, то она не покрывает дефицита катионов в группе А. Высказанные предположения являются вполне правомочными, но наличие групп (ОН) — в рассматриваемых минералах пока не доказано.

## Пересчет химических анализов

Пересчет химических анализов минералов структурного типа перовскита на формулу  $ABX_3$  показывает, что в действительности довольно часто отмечается незначительный дефицит катионов в группе А и дефицит кислорода. При этом формула имеет вид  $A_{1-x}BO_{3-x}$  или  $A_{1-x}BO_{3-y}$  при  $x > y$ . Обычно в формуле первого типа дефицит не превышает 0,10, т. е.  $A_{0,90}BO_{2,90}$ .

В формуле  $A_{1-x}BO_{3-y}$  дефицит в группе А достигает 0,22. При пересчете анализов этих минералов следует иметь в виду, что в их состав входят редкоземельные элементы. В связи с этим в дизаналитах и в минералах ряда лопарита необходимо учитывать индивидуальный состав редких земель, а также следует обращать внимание на валентность железа, которое присутствует в этих минералах, особенно в латрапитах. Таким образом, для минералов структурного типа перовскита можно предложить формулу типа  $A_{1-x}BO_{3-y}$ , в которой часто  $x = y = 0$ .

## Классификация

Прежде чем предложить классификацию минералов структурного типа перовскита, следует остановиться на тех группировках и классификациях, которые были предложены ранее.

Э. М. Бонштедт-Куплетской (1935 г.) для рассматриваемых минералов была предложена диаграмма, согласно которой перовскит, кнопит, дизаналит и лопарит можно рассматривать как изоморфные смеси  $Ca_2Ti_2O_6 - Na_2Nb_2O_6 - NaCeTi_2O_6 - Ca_2Fe^{3+}NbO_6$ . На этой диаграмме перечисленные минералы занимают вполне определенные поля.

Последующие классификации Вуда, Гольдшмидта, Захариасена, Р. Рота (Roth, 1957) базировались главным образом на величине ионов, входящих в позиции А и В. Предлагалось выделять соединения типа  $A^{2+}B^{4+}O_3$ ;  $A^{3+}B^{3+}O_3$ ;  $A^{4+}B^{5+}O_3$ . Эти классификации в зависимости от соотношения ионных радиусов катионов А и В позволяют выявить структуру перовскитового типа среди соединений с другими структурами (см. рис. 58).

Е. Никель и Р. Мак-Адам (Nickel e. a., 1963) предложили классифицировать минералы структурного типа перовскита на основе валентности катионов в группе А. В зависимости от того, является ли катион группы А одновалентным (натрий), двухвалентным (кальций) или трехвалентным (редкие земли), авторы выделяют луешит, перовскит и лопарит. Ими предложена для минералов структурного типа перовскита диаграмма (рис. 70), которая отражает в трехкомпонентной системе соотношение фаз  $A^1VO_3 - A^2VO_3 - A^3VO_3$ . В группе В основные вариации отмечаются между ниобием и титаном. В связи с этим ниобиевую составляющую предлагается наносить на диаграмму в виде цифры, отражающей содержание ниобия в атомных процентах. На диаграмме выделено три участка, в пределах которых группируются рассматриваемые минералы. При этом границу между луешитом и перовскитом авторы проводят по линии  $A^+ : A^{2+} = 1 : 1$ , а между этими минералами и лопаритом — несколько дальше 20 атомн. % от  $A^{3+}$ -составляющей. Правая половина треугольника является для рассматриваемых минералов запрещенной.



Авторы считают, что следует применять только эти три названия и только в случае крайней необходимости возможно расширение модификаций за счет небольших видоизменений. Названия кюпит и иринит они предлагают опустить и отнести их соответственно к перовскиту или лопариту. Дизаналит предлагается называть ниобиевым перовскитом.

Выделенные поля минералов являются в значительной мере условными. Так, если на эту диаграмму наложить имеющиеся анализы минералов, то легко увидеть, что поле перовскитов в действительности занимает более ограниченную площадь, а луешиты располагаются лишь в непосредственной близости к углу треугольника состава  $A^+B^+O_3$ . Исходя из диаграммы состава  $Na-TR-Ca$  (см. рис. 63) запрещенным участком для этих минералов лишь будет треугольник с углом около редкоземельных окислов при содержании последних более 50 атомн. %.

Для того чтобы предложить рациональную классификацию минералов структурного типа перовскита, представляется целесообразным исходить из химического состава и структуры этих минералов. По структурным особенностям среди рассматриваемых минералов необходимо различать два типа: 1) псевдокубический (ромбический), куда входит группа перовскита и луешита; 2) кубический (группа лопарита). В псевдокубическом типе следует выделять ряд перовскита и ряд луешита, которые характеризуются специфическими рентгенометрическими данными.

В прямой зависимости с составом минералов находится размер кубической или псевдокубической элементарной ячейки. Наиболее отчетливо эта зависимость проявляется при изменении соотношений в минералах ниобия и титана (рис. 71). Обычно повышенные значения  $a$  имеют ниобиевые члены рассматриваемых минералов; по мере увеличения содержания ниобия закономерно растет и размер элементарной ячейки, так, например: перовскит, кюпит → лопарит → ниоболопарит (соответственно:  $a=7,62-7,66$ ;  $a=7,72-7,78$ ;  $a=7,81$ ).

Рассматриваемые минералы различаются между собой и по агрегатному состоянию. Псевдокубический (ромбический) ряд характеризуется кристаллическим строением минералов, а в кубических минералах данного структурного типа кристаллическим строением обладают только лопариты, а иринит и ниоболопарит являются метамиктными и при прокаливании восстанавливают структуру лопарита.

Минералы структурного типа перовскита характеризуются различными значениями плотности, которые находятся в прямой зависимости от химического состава и в первую очередь от содержания редкоземельных элементов и ниобия. Так, от перовскита к луешиту плотность возрастает от 3,93 до 4,52 г/см<sup>3</sup>, а в группе лопарита, где особенно велика роль редких земель, достигает 4,6—5,33 г/см<sup>3</sup>.

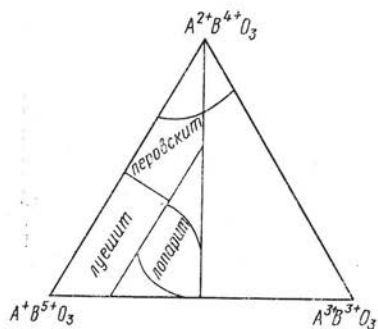
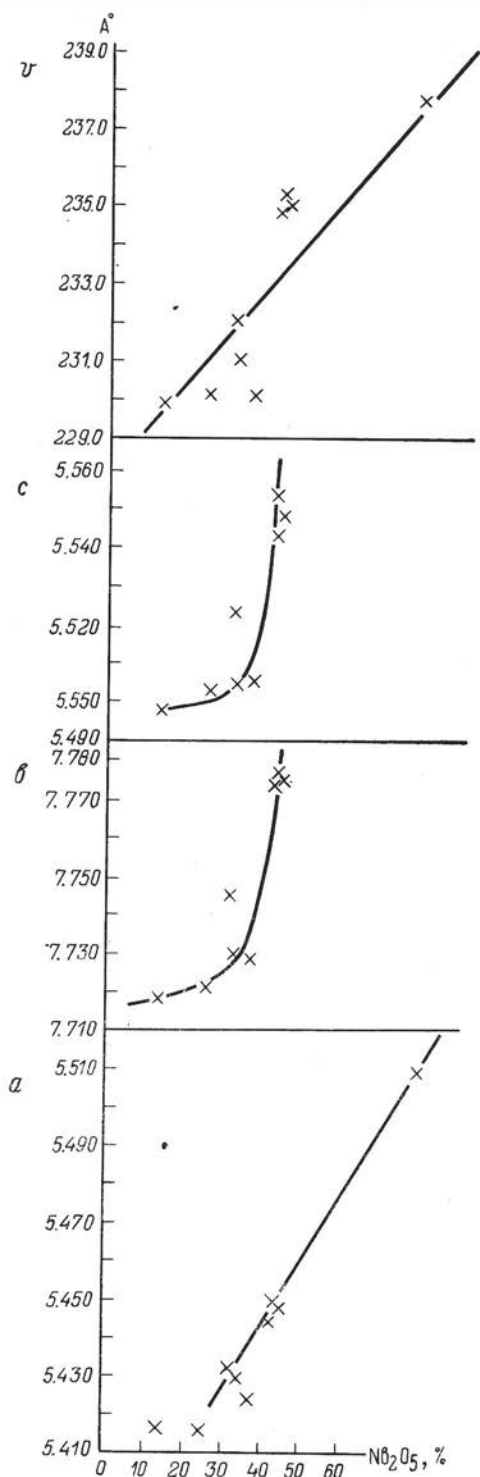


Рис. 70. Классификация минералов структурного типа перовскита на основе валентности катионов группы А. По Е. Никелю и Р. Мак-Адаму, 1963 г.



В связи с этим разделение минералов в первую очередь целесообразно произвести по соотношению титана и ниобия, а более детальное расчленение с подразделением на отдельные минералы осуществлять по сочетанию катионов группы А.

В ромбическом типе сочетаются кальций, редкие земли и натрий. При этом от титановых членов ряда к ниобиевому намечается закономерное снижение роли кальция и одновременно — увеличение роли редкоземельных окислов с последующей заменой их натрием, также в возрастающем количестве. К титановому подтипу относятся перовскит и кнопит, которые различаются количественным соотношением редких земель (в перовскитах содержание редких земель до 4%, а в кнопитах 4—8%). Дизаналит в отличие от перовскита и кнопита характеризуется повышенными содержаниями пятиоксида ниобия, вследствие чего относится к ниоботитановому подтипу. Титано-ниобатами, которые характеризуются высоким содержанием пятиоксида ниобия, являются титановый луешит (в группе перовскита) и латрапит (в ряду луешита). При этом в титано-луешите сочетаются кальций, натрий и редкие земли, а в латрапите — кальций и натрий.

Ниобиевым членом псевдокубического типа является существенно натровый минерал — луешит.

В кубическом типе ведущую роль в составе минералов играют

Рис. 71. Зависимость параметров ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) и объема ( $v$ ) элементарной ячейки структурного типа перовскита от содержания ниобия. Составлено авторами с использованием данных Е. Никеля (Nickel, 1964)

редкоземельные окислы в сочетании с существенными количествами натрия и тория. Роль кальция в этих минералах незначительна. По содержанию натрия среди них можно наметить последовательный ряд (по убыванию  $\text{Na}_2\text{O}$ ): ниоболопарит→лопарит→иринит. Ниоболопарит характеризуется максимально высоким содержанием ниобия среди этих минералов, а в ирините отмечаются наибольшие количества  $\text{ThO}_2$ .

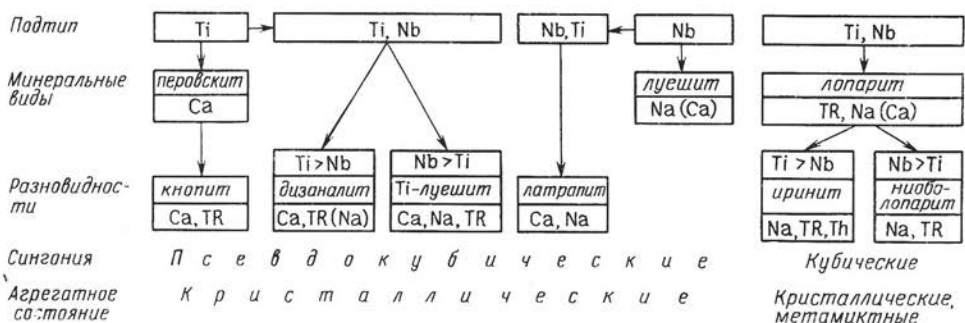


Рис. 72. Схема классификации минералов структурного типа перовскита

Схематически классификация минералов структурного типа перовскита представлена на рис. 72. Приведенные данные показывают, что химический состав, структурные особенности, в том числе размер элементарной ячейки, и плотность позволяют индивидуализировать минералы в пределах структурного типа перовскита.

### СТРУКТУРНЫЙ ТИП ПИРОХЛОРА

Титано-тантало-ниобаты структурного типа пирохлора являются одной из наиболее распространенных и сложных групп, охватывающих большое количество природных минералов и искусственных соединений.

К структурному типу пирохлора относят следующие минералы.

Группа пирохлора	Группа бетафита	Группа микролита
Пирохлор	Гатчеттолит	Микролит
Пандаит	Эльсвортит	Рейкебурит
Хальколамприт	Бетафит	Висмутомикролит
Гидропирохлор	Менделеевит	Вестгрениит
Оксониевый пирохлор	Итробетафит	Неотанталит
Плюмбопирохлор	Титан-бетафит	Плюмбомикролит
Стронциевый пирохлор	Танталбетафит	Джалмаит
Редкоземельный пирохлор	Бломстрандит	Сукулаит
Уранпирохлор	Алюмобетафит	
Коппит	Танталообручевит	
Пиррит	Титанообручевит	
Титанпирохлор	Обручевит	
Мариньякит	Плюмбобетафит	
Эндейолит	Шетелигит	

Одни из этих наименований являются синонимами, другие относятся к продуктам изменения. Настоящим исследованием показано, что бломстрандит и обручевит (в том числе тантало- и титанообручевит, а также

плюмбобетафит) относятся к структурному типу самирезита, где они и рассмотрены. К вторичным продуктам следует отнести хальколамприт, гидропирохлор, оксониевый пирохлор, мариньякит и др. Некоторые разновидности виикита (желтые и бурые) представляют собой продукты замещения пирохлора. Коппит, пиррит, эндейолит следует считать синонимами пирохлора.

### Кристаллическая структура

Как и перовскитовая, структура типа пирохлора очень широко распространена среди природных и синтетических соединений титана, тантала и ниобия. По Н. В. Белову (1950), структура пирохлора может быть выведена из структуры флюорита,

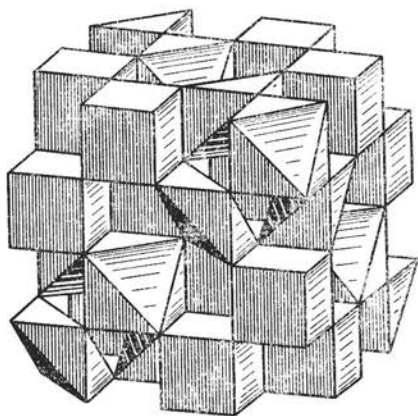


Рис. 73. Структура пирохлора в полиэдрах. По Н. В. Белову, 1950

если в последней половину кубов (кубические полиэдры из анионов вокруг иона Ca) оставить такими же, как и в  $\text{CaF}_2$ , а другую половину срезать на уплощенные октаэдры, но не условно, а действительно вынуть, соответствующие анионы на стыке четырех кубов. В сохранившихся кубах располагаются ионы Ca, Na и замещающие их редкоземельные катионы (A), в уплощенных октаэдрах размещаются преимущественно элементы V группы менделеевской системы (Nb, Ta, Ti, Sb). По отношению к флюоритовой структура пирохлора может рассматриваться как структура «вычитания». На рис. 73 представлена структура пирохлора в полиэдрах ионов. В структуре полиэдры В-октаэдры взаимно связаны через общие вершины, образуя непрерывную трехмерную связь в целом кубической каркасной структуры.

имосвязаны через общие вершины, образуя непрерывную трехмерную связь в целом кубической каркасной структуры.

В зависимости от соотношения количества уплощенных октаэдров и кубов и их взаимного расположения, которые могут изменяться при дефиците в части ионов A, пространственная группа минерала  $Fd\bar{3}m$  или  $Fm\bar{3}m$ . В первом случае можно говорить об упорядоченной структуре пирохлора, параметр элементарной ячейки которого определяется величиной в 10,30—10,50 Å, во втором случае — о разупорядоченном пирохлоре с параметрами ячейки, в два раза меньшими.

Ю. А. Пятенко (1959 г.) полагает, что в структуре пирохлора возможно существование координационных полиэдров катионов не только в форме куба (координационное число 8) и октаэдра (координационное число 6), но и промежуточного между ними семивершинника и тетраэдра; последний может образоваться из куба при потере им четырех вершин. Эта возможность весьма важна, если учесть постоянное присутствие в тантало-ниобатах  $\text{SiO}_2$ .

В кристаллической структуре пирохлора кристаллизуется большая группа синтетических и природных соединений. Возможность реализа-

ции структуры пирохлора определяется в большой степени геометрическими факторами — соотношением размеров ионов А и В и выражается фактором устойчивости — толеранц-фактором. Для соединений типа

$A_2B_2O_7$   $t = 0,866 \frac{R_A + R_0}{R_B + R_0}$ . В этом случае для образования соединения со

структурой пирохлора необходимо, хотя и недостаточно, чтобы  $t$  лежало в пределах 0,94—1,16 (В. А. Исупов, 1958 г.). Для соединений  $A'A''B_2O_6X$  устойчивость пирохлоровой структуры определяют три фактора:

$$t = 0,433 \frac{R_{A'} + R_{A''} + 2R_x}{R_B + R_0}; \quad t_1 = 0,718 \frac{R_{A'} + R_0}{R_B + R_0}; \quad t_2 = 0,718 \frac{R_{A''} + R_0}{R_B + R_0}.$$

В этом случае для структуры пирохлора  $t_1$  и  $t_2$  должны быть не менее 0,78, при значениях  $t$ , указанных выше (В. А. Исупов, 1958 г.).

Этим условиям отвечает широкий круг сочетаний элементов, где в роли А выступают Са, Na, Ва, Sr, TR, Y, Pb, Cd, а в роли В — Та, Nb, Ti, Sn, Zr. Такие крупные ионы, как Pb и Cd, вызывают в структуре пирохлора серьезные искажения, которые снимаются (и соединение становится кубическим) при значительном дефиците в группе А до значения его коэффициента в формульной единице до 1,5 (вместо обычных 2). Дефицит в группе А-ионов в рассматриваемой структуре распространен широко и, как правило, связан с гетеровалентными замещениями и является причиной создания структур вычитания. Не менее широко среди «пирохлоровых» структур известны и случаи снижения симметрии до тетрагональной или даже ромбической, связанные или с нарушениями симметрии «строительных единиц» — октаэдров и восьмивершинников или с созданием упорядоченности в расселении ионов по полиэдрам, или, наконец, с характером взаимного расположения двух имеющихся полиэдров. С повышением температуры структура может обратимо переходить в кубическую.

Величины ионных радиусов А и В (с учетом дефицитности), естественно, определяют размер кубической элементарной ячейки.

### Рентгенометрические исследования

Кристаллохимическому изучению минералов группы пирохлора посвящено большое число работ, обзор которых можно найти в монографии А. Ван дер Вина (Van der Ween, 1963). Изучались структурные особенности как природных, так и синтетических объектов (последние в большей степени). В итоге структура собственно пирохлора решена, ее изоморфные возможности в принципе оценены и определены толеранц-фактором. Это облегчает дальнейшее изучение природных представителей обширных по числу предложенных минеральных разновидностей кристаллохимической группы.

Выполненное почти на 150 образцах рентгенографическое изучение минералов группы пирохлора позволило авторам выявить некоторые ранее не отмечавшиеся особенности их кристаллохимии и возможности их рентгенографической диагностики (табл. 60).

Так, считалось установленным, что ряды минералов «пирохлор — микролит» и «пирохлор — бетафит» имеют идентичное кристаллическое

## Значения межплоскостных расстояний минералов группы пирохлора

Микролит			Пирохлор		Титан-бетафит		Pb-пирохлор	
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>
111	5,93	6	—	—	—	—	—	—
311	3,14	7	3,116	3	—	—	3,33	5
222	3,01	10	3,004	10	2,975	10	3,02	10
400	2,61	6	2,586	4	2,575	5	2,615	6
331	2,385	2	—	—	—	—	2,39	1
333	2,004	5	1,995	2	—	—	2,04	2
440	1,847	9	1,834	10	1,828	10	1,861	9
531	1,770	6	1,750	1	—	—	—	—
442, 600	1,732	7	1,728	4	—	—	1,743	2
533	1,591	2	—	—	—	—	—	—
622	1,574	10	1,563	10	1,559	10	1,581	9
631	1,533	1	—	—	—	—	—	—
444	1,513	7	1,498	5	1,495	3	1,517	3
711	1,465	6	1,451	3	—	—	—	—
731	1,363	8	1,356	4	—	—	—	—
662	1,321	3	1,315	1	—	—	—	—
800	1,308	6	1,302	3	—	—	—	—
660	1,232	2	—	—	—	—	—	—
662	1,200	9	1,193	8	1,187	8	1,209	7
840	1,170	8	1,163	8	1,155	8	1,180	6
911	1,147	6	—	—	—	—	—	—
664	1,109	3	1,104	1	—	—	—	—
931	1,097	5	1,092	1	—	—	—	—
844	1,069	9	1,062	8	1,053	8	1,077	8
755	1,052	6	—	—	—	—	—	—
862	1,019	1	—	—	—	—	—	—
951	1,013	4	1,008	1	—	—	—	—
1022	1,008	9	1,003	8	0,993	9	1,017	8
953	0,977	1ш	—	—	—	—	—	—
<i>a</i>	10,44		10,42		10,33		10,57	

строение и по существу мало различающиеся дифракционные порошковые картины; вариации в интенсивности отражений пирохлора и бетафита относились лишь за счет атомных факторов ионов А и В. Уменьшение размера кубической элементарной ячейки обуславливалось содержанием титана и урана в минерале.

Просмотр порошкограмм большого числа минералов группы пирохлора позволяет сделать следующие выводы.

1. Среди минералов группы пирохлора известны как кристаллические, так и рентгеноаморфные разновидности. Кристаллическими являются большая часть пирохлоров, микролитов, Bi, Sb и Pb-пирохлоры; рентгеноаморфны разновидности, богатые радиоактивными элементами, титаном и редкими землями.

2. Кристаллические разновидности обладают упорядоченной структурой, отвечающей пространственной группе  $Fd\bar{3}m$  при размерах кубической элементарной ячейки  $a$  в пределах 10,38—10,57 Å, в зависимости от состава минерала главным образом в катионной его части.

3. Пирохлоры и джалмаит могут находиться в метамиктном состоянии, являясь рентгеноаморфными. Прокаливание этих минералов рекристаллизует их в упорядоченные кристаллические структуры.

4. Среди упорядоченных по структуре минералов группы пирохлора дифракционная порошковая картина позволяет выделять богатые танталом разновидности, поскольку ряд дебаевских отражений весьма чувствителен к этому элементу:

а) отражение 111 исчезающе слабо у собственно пирохлоров, очень интенсивно у собственно микролитов; в ряду пирохлор — микролита интенсивность его меняется постепенно;

б) соотношение интенсивностей отражений 531 и 442 меняется в этом же ряду от  $I_{531} \ll I_{442}$  у пирохлоров до  $I_{531} \gg I_{442}$  у микролитов.

Эта закономерность прослеживается на естественно кристаллических и прокаленных метамиктных минералах и позволяет проводить качественную или, построив соответствующую рабочую кривую, количественную оценку соотношения в минерале Ta : Nb.

5. Рентгеноаморфные разности после прокаливания дают либо дифракционную картину упорядоченной структуры, либо картину, которая отвечает структурному типу флюорита, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ , размер кубической элементарной ячейки  $a$  в пределах 5,13—5,21 (10,26—10,42) Å и обычно рассматривается как неупорядоченная пирохлоровая структура. Первая структура характерна для пирохлор-микролитов, последняя — для бетафита, гатчетолита, менделеевита, эльсвортита.

6. Неупорядоченные разности не встречены в естественном состоянии, это позволяет предположить, что они возникают при прокаливании не просто метамиктных, а измененных метамиктных минералов с большим дефицитом катионов.

7. Размер элементарной ячейки минералов группы пирохлора находится в зависимости от значений среднего ионного радиуса как группы А, так и группы В.

В отличие от структуры типа колумбит-танталита, где меняется в основном один «межслоевой» параметр  $b$  в зависимости от размеров ионов группы А, каркасная структура пирохлора обнаруживает зависимость от ионов обеих групп.

Размер элементарной ячейки их меняется практически непрерывно, уменьшаясь от пирохлорового (10,40—10,42 Å) в сторону бетафита по мере замещения тантала и ниобия на титан и увеличиваясь к панданту и плумбо-пирохлору, т. е. по мере замещения (Са, Na) на большие ионы Sr, Pb, Ва. Соответственно изменяются и значения межплоскостных расстояний. Поэтому приведенные в табл. 60 наборы значений межплоскостных расстояний следует рассматривать лишь как некоторые опорные точки.

Отмечается отклонение для ряда образцов от прямолинейной зависимости. Обращение к кристаллохимическим формулам и дифракционным картинам таких образцов обнаруживает их особенности: либо в составе (висмутсодержащий микролит), либо в строении — (рентгеноаморфные); прокалывание их приводит к образованию неупорядоченных кристаллических структур с резким дефицитом в составе катионов А (до 0,67 вместо двух). Дефицит А и неупорядоченность взаимосвязаны и еще раз указывают на производный характер структуры с  $a \sim 5,2$  Å;

связанной с серьезным изменением исходного минерала, возможно, с нарушением стехиометрии, что доказывается и появлением новых дополнительных фаз. В случае образования полностью аморфной фазы прокаливание ведет к кристаллизации соединений, соответствующих ее составу: перовскит, луешит, фергусонит, ферсмит и пр., в зависимости от состава исходного минерала и оставшихся после выноса компонентов (Горжевская, Сидоренко, 1962 г.). Вторичные минералы могут образоваться, но в силу слабой раскристаллизации рентгенографически в естественном состоянии не наблюдаются. Прокаливание выявляет эти вторичные минералы.

### Химический состав

В литературе опубликовано весьма значительное количество химических анализов минералов структурного типа пироклора. Анализ состава природных минералов подтверждает возможность широких анионных и особенно катионных замещений в этой структуре. В общем виде формулу пироклора пишут следующим образом:  $A_2B_2X_7$ , где А и В — соответственно катионы крупного и мелкого размера. Из химического состава минералов видно, что в группу А входят Са, Na, TR, Y, а также Th, Pb,  $U^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , K, Ba, Sr, Bi, Sb; к группе В относятся Nb, Ta, Ti,  $Fe^{3+}$ , Zr, Al, Si, а X = O, OH, F, Cl,  $SO_3$ ,  $CO_2$  ( $P_2O_5$ ).

Химические анализы минералов структурного типа пироклора пересчитаны нами на атомные количества<sup>1</sup>, и результаты пересчетов нанесены на диаграммы, которые отражают в трехкомпонентной системе соотношение главных катионов в группах А и В. Рассматриваемые минералы характеризуются крайне непостоянным химическим составом, вследствие чего на этих диаграммах они распределяются неравномерно по всей площади.

**Диаграмма Nb — Ti — Ta.** Даже при беглом взгляде на диаграмму (рис. 74) резко бросается в глаза неравномерное распределение точек по площади треугольника: наибольшим распространением пользуются ниобиевые минералы; резко подчиненное развитие имеют танталовые члены и очень мало титановых разновидностей.

Ниобиевые минералы всегда содержат титан, в результате чего наблюдается закономерный ряд минералов, характеризующийся нарастающими содержаниями титана до 55—60 атомн. %. При этом содержания тантала в них не превышают 15—20 атомн. %. Из диаграммы следует, что пироклоры охотнее принимают в свою решетку титан, чем тантал. Количество тантала в пироклорах не превышает 10 атомн. %. Танталовые члены, наоборот, имеют резко ограниченные содержания титана и дают широкий ряд в сторону ниобия, представленный микролит-неотанталитом.

На рассматриваемой диаграмме можно выделить несколько обособленных полей.

I. Ниобиевый треугольник. а. В пределах поля, отвечающего максимальному содержанию ниобия на диаграмме, располагаются пироклоры (>70 атомн. %), которые характеризуются невысокими со-

<sup>1</sup> В работе рассматриваются лишь те анализы, достоверность которых не вызывает сомнений.



держаниями тантала (до 10 атомн. %) и варьирующими количествами титана (до 25—30 атомн. %). По содержанию титана, по-видимому, целесообразно выделять среди них две группы: собственно пирохлоры с содержанием  $TiO_2$  до 8 вес. % (20 атомн. %); и титансодержащие пирохлоры, в которых количество  $TiO_2$  более 8 вес. % (20—30 атомн. %

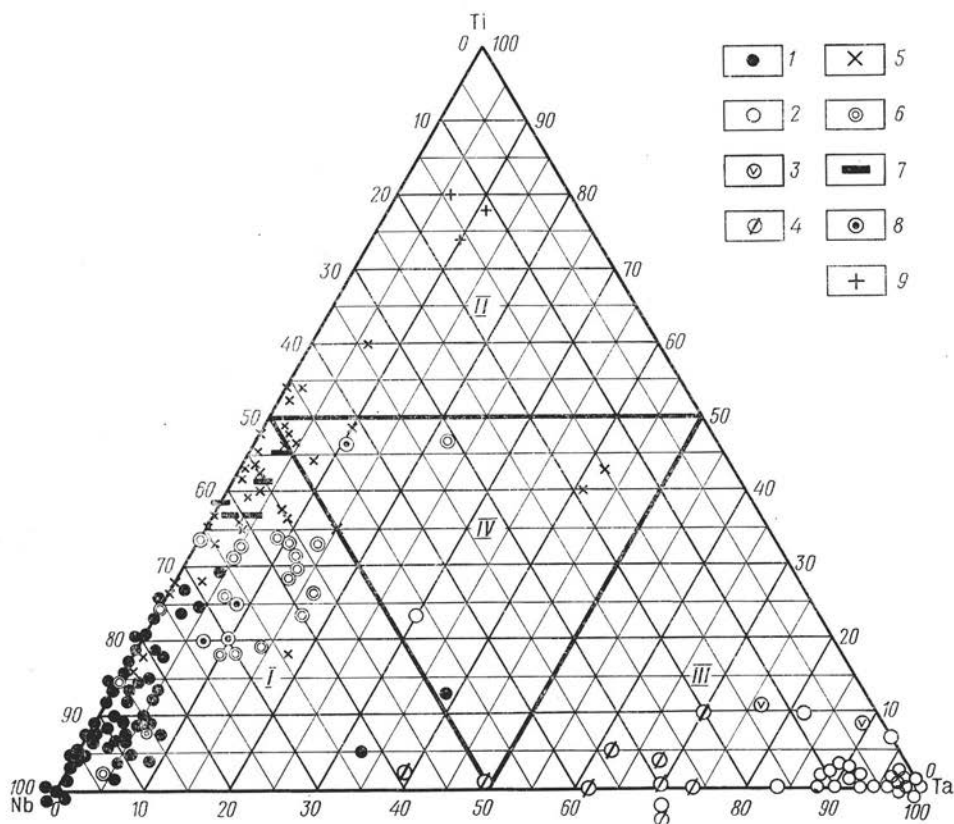


Рис. 74. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы В в минералах структурного типа пирохлора (в атомн. %).

1 — пирохлор; 2 — микролит; 3 — джалмаит; 4 — неотанталит; 5 — бетафит; 6 — гатчеттолит; 7 — менделеевит; 8 — эльсвортит; 9 — титан-бетафит

Ti). Содержание  $Ta_2O_5$  в пирохлорах доходит до 7,5%, но в большинстве анализов менее 4,5%. Пирохлоры характеризуются постоянным присутствием двуокиси циркония в количестве до 6—7% (обычно 1—2%). В поле пирохлоров располагаются анализы хальколамприта, коппита, мариньякита.

б. Непосредственно к полю пирохлоров примыкает большая группа минералов с нарастающим количеством титана и тантала. К числу их относятся эльсвортиты, гатчеттолиты, менделеевиты, бетафиты, которые занимают поле в пределах 20—55 атомн. % титана при содержании до 20 атомн. % тантала. Количество ниобия составляет 40—70 атомн. %. Среди них отчетливо фиксируются две группы минералов, различаю-

щихся по содержанию пятиокиси тантала. Наиболее многочисленна по числу минеральных видов и соответственно по количеству химических анализов группа с пониженным содержанием тантала (эльсвортиты, менделеевиты, бетафиты). Обогащены танталом обычно гатчеттолиты. Следует заметить, что в ряде случаев очень трудно по химическому анализу отметить минерал к тому или иному минеральному виду, поскольку нет объективных данных, которые позволили бы судить о том, какие содержания пятиокиси тантала присущи именно гатчеттолитам. Судя по тому, что в эльсвортитах, менделеевитах и бетафитах содержание  $Ta_2O_5$  обычно менее 10 вес. %, а в гатчеттолитах более 10 вес. %, по-видимому, содержание 10 вес. % следует принять предельным для отнесения минералов к той или другой группе.

II. Титановый треугольник. Несколько обособленной на диаграмме выглядит группа бетафитов из Тангена (Норвегия), которые обладают наиболее высокими содержаниями титана. В соответствии с этим они ранее были названы титан-бетафитами (А. И. Гинзбург и др., 1960 г.). Таким образом, существует как бы непрерывный ряд между собственно ниобиевым пирохлором и богатыми титаном разновидностями (за исключением титан-бетафита).

III. Танталовый треугольник. В пределах поля 80—100 атомн. % Ta и 0—20 атомн. % Nb на диаграмме обособляется группа микролита, представляющая собой почти чистый танталовый член рассматриваемого кубического ряда минералов. Содержание в микролитах  $Ta_2O_5$  составляет 68,4—80,62 вес. %, при содержании  $Nb_2O_5$  не выше 8,45 % (более типичны до 3,65 %). В этом же поле микролита располагаются анализы джалмаита.

Несколько обособляется от них анализ неотанталита (60 атомн. % Ta), характеризующийся повышенным содержанием  $Nb_2O_5$  (40 атомн. %). К участку неотанталита тяготеет еще несколько анализов танталовых членов с повышенным содержанием ниобия, расположенных между 60 и 75 атомн. % Ta.

Между пирохлорами и неотанталитом располагается несколько одиночных анализов «микролитов» и «гатчеттолитов», занимающих поле от 30 до 50 атомн. % Ta и менее 15 атомн. % Ti. Характерная особенность этих минералов — высокое содержание  $Ta_2O_5$  (27,50—45,0 вес. %). В число этих минералов попал также анализ гатчеттолита из Северной Каролины с содержанием 29,83 %  $Ta_2O_5$ . Анализ опубликован О. Д. Алленом в 1877 г. (Дж. Дэна и др., 1951 г.).

Эти минералы по соотношению главнейших катионов группы В ближе всего тяготеют к неотанталиту и резко отличаются от гатчеттолитов по содержанию титана. В связи с этим их целесообразнее рассматривать совместно с неотанталитом, тем более что в настоящее время под гатчеттолитами понимают именно те разновидности, где пятиокись тантала составляет порядка 10—15%. Таким образом, к неотанталиту следует относить разновидности ниобо-танталовых минералов с малыми содержаниями титана, в которых содержание тантала составляет 60—75 атомн. %, а отношение  $Ta_2O_5/Nb_2O_5$  находится в пределах от 1 до 4.

Судя по диаграмме, непрерывных переходов от микролита к пирохлору в природе не наблюдается. На это обстоятельство в свое время обратил внимание Л. С. Бородин (1959 г.), справедливо объясняющий

это тем, что пирохлор и микролит встречаются в совершенно различных генетических типах месторождений.

Микролиты, обогащенные титаном, в природе не встречены. Количество двуокиси титана в них не превышает 3% (обычно ниже 1%). Помимо основных катионов в группе В систематически отмечаются в незначительных количествах окисное железо<sup>\*</sup> (до 2,83%), окись алюминия (до 3,59), кремнекислота (до 2%). Довольно постоянна примесь двуокиси олова (до 1,6%)<sup>1</sup>. Цирконий для танталовых членов нехарактерен.

Таким образом, из анализа диаграммы по соотношению катионов группы В можно предложить следующие группировки минералов: 1) пирохлоры; 2) бетафиты — гатчеттолиты — менделеевиты — эльсвортиты; 3) неотанталиты; 4) микролиты; 5) титан-бетафиты.

Минералы структурного типа пирохлора характеризуются различными отношениями ниобия к танталу. При этом для существенно ниобиевых и танталовых разновидностей (пирохлоры, микролиты и джалмаиты) эти отношения весьма широко варьируют и в связи с этим интереса не представляют. Другие минеральные виды характеризуются следующими соотношениями  $Nb_2O_5/Ta_2O_5$ : до 5 неотанталит, титан-бетафит, гатчеттолит; 5—10 — эльсвортит; 10—20 — менделеевит; больше 20 — бетафит.

Тантало-титановые минералы данного структурного типа в природе не установлены, поэтому эта зона треугольника остается свободной.

**Диаграмма Ca + Na — U + Th — TR.** В минералах структурного типа пирохлора в группе А наблюдается значительный набор катионов, роль которых в составе этих минералов различна. Наиболее типичны для пирохлоров натрий, кальций, уран, торий, редкие земли, соотношение которых может дать представление о различных разновидностях. Весьма специфическими для пирохлоров также являются свинец, висмут, барий, стронций, дающие свои собственные минералы, которые можно отнести к числу спорадических, так как они характеризуют строго определенные генетические типы месторождений.

Так, в поздние стадии карбонатитового процесса появляются пирохлоры своеобразного состава, они обычно развиваются по более ранним разновидностям пирохлоров. Наиболее характерная особенность рассматриваемых пирохлоров — химический состав и как следствие этого необычно высокий параметр элементарной ячейки. В составе этих пирохлоров отмечаются высокие содержания бария, стронция и калия, т. е. элементов с большими ионными радиусами, которые и определяют размер ячейки этих пирохлоров. Наряду с этим в них отмечаются пониженные количества кальция и натрия и отсутствует фтор. Обычно они значительно гидратированы. Необычно (не только для данных пирохлоров, но для пирохлоров вообще) наличие существенных количеств фосфора от 2,3 до 3%. Пересчет анализов этих минералов показывает, что в сравнении с формулой нормального пирохлора в них отмечается значительное превалирование над всеми дру-

<sup>1</sup> В отдельных анализах содержание  $SnO_2$  3—4%, а иногда и более. Но эти цифры, возможно, свидетельствуют о механической примеси касситерита и требуют проверки.

гими катионами либо калия (в К-Sr-пирохлоре), либо бария и стронция (в Sr-пандаите), либо стронция (в Sr-пирохлоре).

В настоящем разделе нами будут разобраны особенности минералов группы пирохлора, в составе которых участвуют Ca+Na—TR—U+Th.

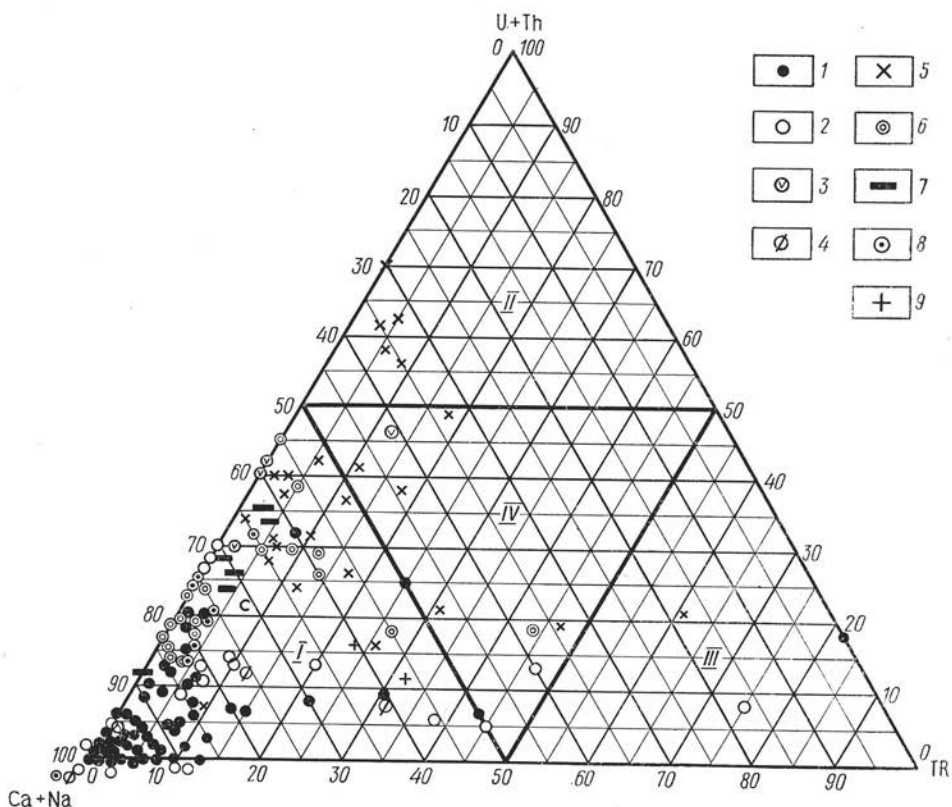


Рис. 75. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы А в минералах структурного типа пирохлора (в атомн. %).

1 — пирохлор; 2 — микролит; 3 — джалмаит; 4 — неотанталит; 5 — бетафит; 6 — гатчеттолит; 7 — мendeleevit; 8 — альсвортит; 9 — титан-бетафит

Как собственно урановых, так и редкоземельных разновидностей среди пирохлоров не установлено, что видно из диаграммы (рис. 75). Максимальные содержания урана и тория в этих минералах не превышают 70 атомн. %, а обычно менее 45 атомн. %. Количество редких земель, хотя и доходит в отдельных случаях до 85 атомн. %, как правило, ниже 50 атомн. %. Среди минералов структурного типа пирохлора по составу катионов группы А можно выделить группу кальциево-натриевых минералов, от которой идет два ряда минералов: кальциево-урановый и кальциево-редкоземельный.

Вблизи угла треугольника кальциево-натриевого состава группируются анализы пирохлоров, микролитов, неотанталита. Далее наблюдается ряд минералов, обогащенных радиоактивными элементами

(20—45 атомн. % урана и тория), к числу которых относятся эльсвортиты, гатчеттолиты, менделеевит, бетафиты. Среди бетафитов отмечаются разности, еще более богатые ураном (до 70 атомн. % урана). Таким образом, большая часть минералов структурного типа пирохлора тяготеет к двум сторонам треугольника (кальциево-натриевого и урано-ториевого) и по существу соотношения кальция и радиоактивных элементов в совокупности с катионами группы В определяют основные разновидности рассматриваемых минералов. Ряд минералов, обогащенных редкоземельными элементами, представлен единичными анализами различных разновидностей пирохлоров-микролитов. Это либо редкоземельный пирохлор, либо редкоземельный плюмбопирохлор, либо богатые редкими землями микролиты, эльсвортиты и т. п., т. е. редкие земли не являются ведущими в определении разновидностей этих минералов, а лишь указывают на то, что отдельные представители минералов данного структурного типа бывают обогащены этими элементами.

Из диаграммы следует, что в природе преимущественно распространены минералы со структурой пирохлора, в которых содержание кальция более 35—40 атомн. %.

### Состав редкоземельных элементов

Состав редкоземельных элементов в кубических титано-тантало-ниобатах зависит в первую очередь от условий образования. Все минералы, в той или иной степени генетически связанные с ультраосновными — щелочными интрузивными комплексами, характеризуются наличием только редких земель цериевой группы, тогда как минералы, встречающиеся среди постмагматических образований, связанных с нормальными или субщелочными гранитоидами, во многих случаях содержат наряду с элементами цериевой группы и иттриевые редкие земли и иттрий. По содержанию редких земель среди пирохлоров можно выделить несколько групп (в порядке возрастания количества редкоземельных элементов).

Пирохлоры с низким содержанием редких земель. В эту группу попадают пирохлоры из альбититов с содержанием окислов редких земель от 0,3 до 2,05% и пирохлоры из различных карбонатитовых месторождений, где количество окислов редкоземельных элементов составляет от 0,87 до 2,87%.

Пирохлоры с повышенными содержаниями окислов редкоземельных элементов (от 3,40 до 7,0%). К этой группе относятся пирохлоры СССР, Швеции, Норвегии, Гренландии, связанные с пегматитами нефелиновых сиенитов.

Пирохлоры с высоким содержанием окислов редких земель (от 9,00 до 14,00). Сюда относятся коппиты Кайзерштуля и измененные пирохлоры, в том числе пирохлоры, связанные на некоторых месторождениях с альбитизацией второй фазы (окварцованные альбититы). Скорее всего, высокое содержание редкоземельных элементов в этой группе пирохлоров следует связывать с процессами их переотложения, в результате которых происходит обогащение редкими землями.

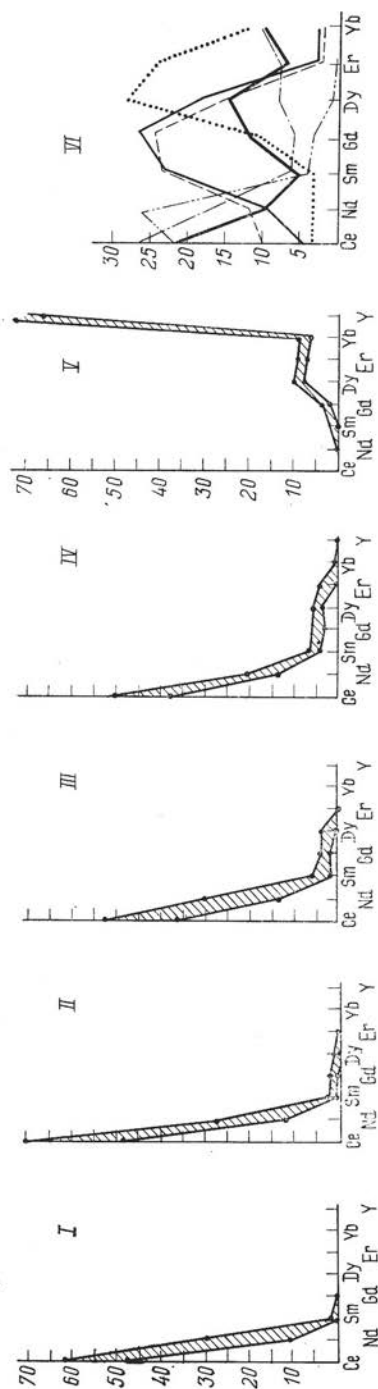


Рис. 76. Распределение четных редкоземельных элементов.

I—V — в пирохлорах (штриховкой показаны пределы колебаний в содержании редких земель); I — акцессорные (12 анализов); II — пирохлоры из карбонатитов (6 анализов); III — пирохлоры из альбитизированных щелочных и нефелиновых сиенитов (10 анализов); IV — пирохлоры из окварцованных альбитов (6 анализов); V — плюмошпирохлоры (3 анализа); VI — минералы группы бетайфита

В настоящее время для данных минералов имеется 37 анализов с разделением редкоземельных элементов, из которых большая часть анализов относится к пирохлорам и единичные анализы принадлежат эльсвортиту, гатчеттолиту и титан-бетайфиту.

Пирохлоры из карбонатитовых и большей частью альбититовых месторождений имеют относительно постоянный состав редкоземельных элементов. На кривых распределения редкоземельных элементов (рис. 76) наблюдается резкий цериевый максимум. Наряду с церием в них обычно отмечается значительное количество неодимия, но церий всегда преобладает над неодимием. Среди них можно выделить четыре типа кривых распределения редкоземельных элементов:

I тип — кривые с весьма узким спектром редких земель, заканчивающимся на Sm или Gd;

II тип — кривые, имеющие более широкий спектр редкоземельных элементов (до Dy и Er); кривые I и II типа характерны для акцессорных пирохлоров и пирохлоров из карбонатитов;

III и IV типы — кривые состава редкоземельных элементов отличаются не только более широким набором редких земель, но и увеличением удельного веса в их составе редкоземельных элементов иттриевой группы; к их числу относятся пирохлоры, связанные с альбитизированными массивами нефелиновых и щелочных сиенитов (III тип) или из окварцованных альбитов (тип IV).

Отношение Ce : La в пироклорах колеблется от 1,4 до 6,9, а отношение Nd : Pr от 1,2 до 5; как правило, в пироклорах лантан преобладает над неодимом, но в некоторых пироклорах из карбонатитов неодимия больше, чем лантана, а в пироклорах из окварцованных альбититов содержания лантана близки к содержаниям неодимия. В пироклорах из окварцованных альбититов Ce : La — отношение более постоянно (2,1—3,4).

Резко отличный состав редких земель имеют плюмбопироклоры (см. рис. 76, V), которые характеризуются преобладанием иттриевых земель над цериевыми при существенном содержании иттрия.

По составу редкоземельных элементов от пироклора отличаются эльсвортит, гатчеттолит и бетафит, которые встречаются обычно в гранитных пегматитах (см. рис. 76, VI).

Гатчеттолит и бетафит характеризуются проявлением самарий-гадолиний-диспрозиевого максимума, при этом гадолиния в них всегда больше, чем самария и диспрозия. Близкий состав имеет эльсвортит, у которого максимум смещен на диспрозий.

Титан-бетафит и менделеевит также характеризуются комплексным составом редких земель с преобладанием цериевой группы с церий-диспрозиевым максимумом у титан-бетафита и у менделеевита. Цериевый же состав редких земель типичен для одного из эльсвортитов при Ce—Nd — максимуме, но  $Nd > Ce$ .

Из рассмотрения состава редкоземельных элементов в минералах структурного типа пироклора можно сделать следующие выводы:

1) пироклоры, встречающиеся в карбонатитах, щелочных пегматитах, альбитизированных нефелиновых сиенитах, метасоматических альбититах, развивающихся вокруг массивов щелочных пород, характеризуются, в целом, близким составом редкоземельных элементов. В них резко преобладают элементы цериевой группы при незначительных содержаниях гадолиния и диспрозия;

2) в пироклорах из альбититов, связанных с субщелочными гранитоидами, в которых проявлены поздние процессы окварцевания, появляются в незначительном количестве редкие земли иттриевой группы;

3) в минералах структурного типа пироклора (эльсвортит, менделеевит, гатчеттолит, бетафит), встречающихся в гранитных пегматитах урано-редкоземельного типа, состав редких земель весьма постоянен. Для них характерно повышенное содержание средних членов ряда редкоземельных элементов — самария, гадолиния, диспрозия, при наличии в ряде случаев также и церия. Такой пестрый состав редкоземельных элементов в этих минералах, возможно, связан с тем, что при процессах альбитизации, развивающихся в пегматитах, подвижность отдельных редкоземельных элементов в щелочных растворах различна.

### Пересчет химических анализов

Пересчет химических анализов минералов структурного типа пироклора связан с определенными трудностями. Вывод кристаллохимических формул этих минералов осложняется тем, что исходные минералы в целом ряде случаев претерпели серьезные изменения. В частности, при прокаливании некоторых метамиктных разновидностей

рассматриваемых минералов рентгеноструктурным исследованием наряду с основной фазой пирохлора констатируется новая фаза, представленная в каждом отдельном случае вполне конкретным соединением, состав которого обусловлен составом исходного минерала. В этом случае вряд ли целесообразно производить пересчет химического анализа на один минерал.

Нарушение стехиометрии состава пирохлоров явление достаточно широко распространенное. Л. С. Бородин и Н. И. Назаренко (1957 г.) полагают, что дефицит катионов группы А вызывается как вхождением высоковалентных ионов (TR, U, Th), так и выщелачиванием Na и Ca в процессах позднейшего изменения пирохлора. Е. Алешин и Р. Рой (Aleshin, Roy, 1962), исходя из экспериментальных данных, считают наиболее вероятным А-дефицит типа  $A^{2+}B_2^{5+}O_5X_2^{1-}$  с отсутствующим только одним катионом.

Эти исследователи отмечают, что в минералах типа пирохлора замещение может иметь место как в позициях А и В, так и в позициях Х. При этом, по их мнению, вполне возможен некоторый ионный дефицит, особенно при отсутствии одного большого катиона; также вполне возможно замещение до двух из семи анионов.

Произведенные пересчеты анализов минералов структурного типа пирохлора на кристаллохимические формулы при принятом условии  $B=2$  показывают, что атомные количества катионов группы А меняются в очень широких пределах от 2,0 до 0,5, т. е. минералы характеризуются наличием дефицита катионов в группе А.

Минералы структурного типа пирохлора по дефициту катионов в группе А можно разделить на три ряда с атомным количеством катионов, меняющимся от 2,0 до 1,5 (насыщенные и слабо дефектные разновидности), от 1,5 до 1,0 (дефектные разновидности) и от 1,0 до 0,5 (сильно дефектные разновидности).

А=2,0—1,5	А=1,5—1,0	А=1,0—0,5
пирохлор кристаллический	пирохлор измененный	пирохлор измененный
пирохлор метамиктный	пирохлор метамиктный	К-Sr-пирохлор
микролит	микролит	бетафит
	джалмаит	титан-бетафит
	эльсвортит	джалмаит
	гатчеттолит	Sr-пандаит
	менделеевит	неотанталит

Следует подчеркнуть, что большая часть пирохлоров и микролитов (более 80%) при пересчете анализов имеет формулы, близкие к стехиометрическим. Обычно это пирохлоры, обладающие составом, близким к теоретическому, — с высоким содержанием СаО, Na<sub>2</sub>O, а также F. Наряду с этим встречаются разности со значительным дефицитом катионов в группе А (А от 1,5 до 0,5 и менее). При этом замечено, что происходит выщелачивание кальция и натрия, а также фтора и обогащение минералов редкими землями и ураном, а в отдельных случаях барием, стронцием, калием. Одновременно с этим наблюдается интенсивная гидратация минералов.

Еще в 1951 г. Э. М. Бонштедт-Куплетская, изучая пирохлоры Вишневых гор, выделила в особую группу янтарно-желтый пирохлор, который характеризуется значительным дефицитом катионов в группе А, и отметила любопытное обстоятельство: этот пирохлор является



кристаллическим и на его дебаграммах наблюдаются линии, характерные только для минералов структурного типа пирохлора. После его нагревания на дебаграмме, помимо линий пирохлора, фиксируются еще линии другой фазы, не отвечающей пирохлору. По-видимому, вследствие нестехиометричности состава, при нагревании произошло частичное изменение строения вещества и избыточной компонент выпал в виде новой фазы. При этом под микроскопом появились двупреломляющие участки<sup>1</sup>.

Значительным дефицитом катионов в группе А отличается также измененный пирохлор, описанный в литературе под названием мариньякита.

Н. В. Скоробогатовой (1961) в окварцованных альбититах обнаружен редкоземельный пирохлор, а Е. Джэгером (Jäger e. a., 1959) бариево-стронциевый пирохлор-пандаит, которые характеризуются весьма большим дефицитом катионов в группе А (соответственно атомное количество группы А равняется 0,86 и 0,64).

Еще больший дефицит катионов в группе А отмечается в K-Sr-пирохлорах Луеша. По данным Л. ван-Вамбеке (van-Vambeke, 1965), в этих измененных пирохлорах лишь 1/5—1/6 часть позиций А занята катионами, из которых преобладающее значение имеет калий ( $A=0,33$ ). Определенная зависимость наблюдается между величиной дефицита в группе А и содержанием в минералах титана, циркония, урана и тория. Минералы, имеющие в своем составе значительное количество титана и урана, всегда характеризуются дефицитом катионов в группе А.

Следует отметить, что все рассматриваемые минералы со значительным дефицитом катионов всегда находятся в метамиктном состоянии, тогда как минералы, не имеющие дефицита в группе А (микрولиты и многие пирохлоры), обычно являются кристаллическими.

Дефицит катионов в группе А обычно сопровождается дефицитом анионов. Все минералы с большим дефицитом катионов в группе А характеризуются высоким содержанием воды.

Л. С. Бородин, Н. И. Назаренко (1957 г.) полагают, что уменьшение суммарного заряда катионной части структуры влечет за собой замену части атомов кислорода на группы  $(OH)^-$ . В настоящее время не отрицается наличие в структуре пирохлоров гидроксильной группы, но ее роль отнюдь не так велика, как это считалось указанными исследователями. Как показывают расчеты, количество воды, входящей в анионную часть структуры при «дополнительной гидратации», в общем невелико и значительно меньше того количества «высокотемпературной» воды, которое дается химическим анализом.

Приходится констатировать следующее: поскольку существующая классификация типов воды достаточно устарела и не позволяет ориентироваться в этом вопросе, а химический анализ и другие методы не дают количественного соотношения различных типов воды, присутствующей в минерале, то наиболее целесообразно, по-видимому, расчет анализов производить на безводный остаток и рекомендовать для этих минералов формулу типа:  $A_{2-x}B_2(O, OH, F)_{z-y}mH_2O$ .

<sup>1</sup> В то время Э. М. Бонштедт-Куплетской не был определен характер новой фазы. В настоящее время эта новая фаза расшифрована как ферсмит.

## Классификация

Классификация минералов структурного типа пирохлора связана с большими затруднениями. В структурном типе пирохлора установлено значительное количество различных разновидностей, которые являются результатом проявляющейся метамиктности и разнообразия состава этих минералов, представляющих результат широко проявленных явлений изоморфизма.

Первая попытка систематики минералов со структурой пирохлора была произведена Ф. Махачки (Machatschki, 1932). В основу систематики он положил соотношение ниобия и тантала, выделив: 1) ниобопирохлор (собственно пирохлор) с разновидностями — урансодержащий (гатчеттолит), титансодержащий и танталсодержащий (пиррит); 2) тантал-пирохлор (микролит) и 3) ниоботанталпирохлор (неотанталит). Бетафит Ф. Махачки выделил в самостоятельный тип с формулой  $Ax_3(O,OH)_9$ , объединив с ним самирезит и блонстрандит.

Д. Д. Хогарт (Hogarth, 1961), проанализировав материал по минералам группы пирохлора из канадских месторождений, в отличие от Ф. Махачки пришел к выводу, что бетафит следует относить к минералам с пирохлоровой структурой, предлагая выделять среди них три серии: пирохлора — микролита — бетафита. Эльсвортит и гатчеттолит он рассматривает как промежуточные члены, которые не рекомендует сохранять в номенклатуре минеральных наименований.

А. Ван дер Вин (Van der Veen, 1963) среди минералов структурного типа пирохлора выделяет три группы: пирохлора — микролита и титанопирохлора. В группе пирохлора и микролита он различает Ca, Na, F или OH-содержащие разности. Помимо этого им выделяются виды: хальколамприт и пиррит в пирохлорах; неотанталит, Vi-микролит в микролитах. Особо он выделяет: урансодержащие виды и разновидности (эльсвортит, гатчеттолит, менделеевит, блонстрандит) — минералы, идентичные с бетафитом и титан-бетафитом; TR-виды и разновидности (обручевит, шетелигит, коппит мариньякит); прочие разновидности и виды — пандаит, Ва-пирохлор, Рb-микролит. Следует отметить, что данный исследователь не совсем последователен, так как остаются неясными соотношения между разностью, видом и разновидностью.

Э. М. Бонштедт-Куплетская (1966) при рассмотрении вопроса систематики минералов группы пирохлора — микролита делает четкое разграничение между минеральным видом и разновидностью. В основу выделения минеральных видов она берет соотношение ниобия, титана и тантала, а разновидностей — состав катионов группы А (табл. 61).

Приняв в целом правильный принцип систематики минералов, Э. М. Бонштедт-Куплетская не нашла в ней места для целой группы урановых минералов: эльсвортита — менделеевита — гатчеттолита. Следует обратить внимание и на номенклатуру наименований. С одной стороны она вводит новые рациональные названия уранмикролит вместо джалмаита, пирохлор-микролит вместо неотанталита, а с другой стороны сохраняет собственные названия, такие, как пандаит, мариньякит и др. Эта классификация, как и предыдущие, основана на химическом принципе и не учитывает структурных особенностей мине-

## Систематика минералов группы пирохлора по Э. М. Бонштедт-Куплетской

Группа А	Группа В					
	Nb>Ti, Ta	Ta>Nb, Ti	Ti>Nb, Ta	Ti~Nb>Ta	Ti~Ta>Nb	Nb~Ta>Ti
Ca, Na	Пирохлор	Микролит	—	—	—	Пирохлор-микролит
Ca, U	Уран-пирохлор	Уран-микролит	Титан-бетафит	Бетафит	Тантал-бетафит	—
Y, U	Обручевит	—	—	Иттро-бетафит (титано-обручевит)	—	Тантал-обручевит
Ce	Мариньякит	—	—	—	—	—
Ba	Пандаит	Рейкебурит	—	—	—	—
Pb	Плюмбопирохлор	Плюмбо-микролит	—	—	—	—
Bi	—	Вестгрениит	—	—	—	—

ралов рассматриваемого типа. Как видно из приведенных данных, у различных исследователей нет единого представления об индивидуальности минералов и соотношениях этих минералов в пределах данного структурного типа.

В настоящей работе делается попытка произвести классификацию минералов структурного типа пирохлора на основе химического состава и структурных особенностей минералов<sup>1</sup>.

Проведенные рентгенометрические исследования минералов структурного типа пирохлора показали, что среди этих минералов строго различаются два ряда:

1) минералы, обладающие упорядоченной структурой, отвечающей пространственной группе  $Fd\bar{3}m$  при размерах кубической элементарной ячейки  $a = 10,38—10,58 \text{ \AA}$ ;

2) минералы, обладающие дифракционной картиной, которая отвечает структурному типу флюорита с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  и размером элементарной ячейки  $a_0 = 5,13—5,18 (10,26—10,36) \text{ \AA}$ , которая рассматривается как неупорядоченная пирохлоровая структура.

Исходя из этого, целесообразно минералы структурного типа пирохлора подразделить на упорядоченные и неупорядоченные. При этом среди упорядоченных будут как кристаллические, так и метамиктные разновидности, а среди неупорядоченных — только метамиктные. Следует отметить, что минералы с упорядоченной структурой независимо от агрегатного состояния обладают более высокими значениями размера элементарной ячейки, чем с неупорядоченной — метамиктные. У метамиктных разновидностей независимо от упорядочен-

<sup>1</sup> Свои соображения по классификации минералов группы пирохлора авторы направили в Международную комиссию по минералам, где в настоящее время составляется классификация минералов этой группы.

ности структуры обычно отмечается резко пониженный показатель преломления.

Дальнейшее расчленение минералов следует произвести по составу катионов группы В, разделив их на танталовые, ниобиевые и титано-ниобиевые, выделив таким образом главные минеральные виды этого структурного типа: микролит, пироклор, бетафит. В дальнейшем в каждом минеральном виде по соотношению катионов группы А нужно выделять минеральные разновидности, например, кальциево-нат-

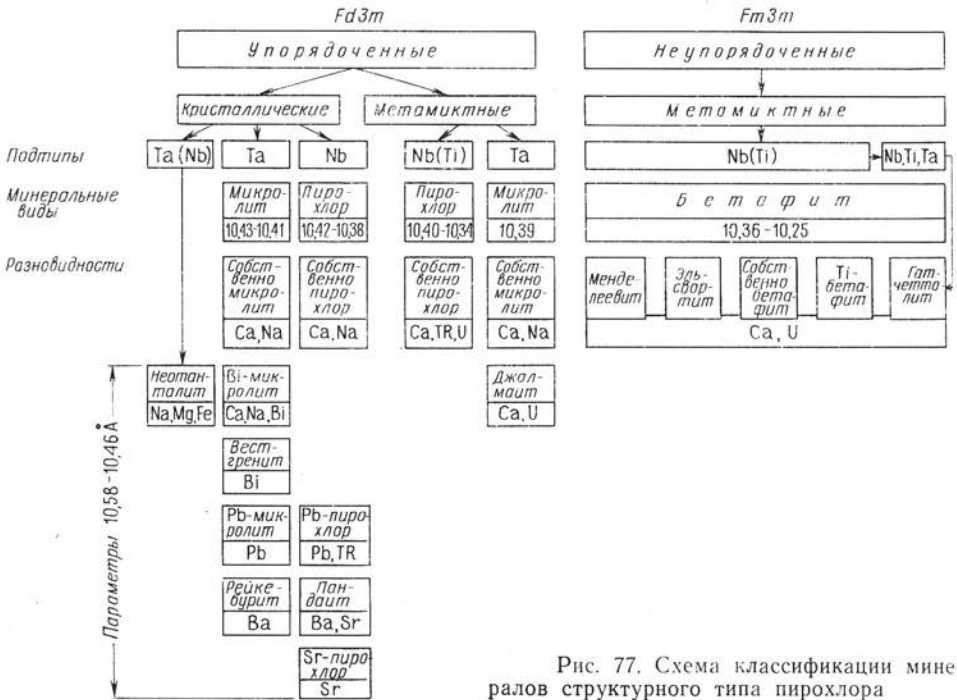


Рис. 77. Схема классификации минералов структурного типа пироклора

риевого состава (пироклор, микролит), кальциево-урано-редкоземельного (различные пироклоры); кальциево-уранового (гатчеттолит, бетафиты, эльсвортиты, менделеевиты) и др. Все эти разновидности в различной степени гидратированы. В тесной связи с составом катионов группы А и гидратацией находится стехиометричность или дефектность пироклоровых минералов, а также ряд физических свойств и в первую очередь плотности и показатель преломления.

Классификация минералов структурного типа пироклора в общем виде схематически изображена на рис. 77.

### Физические свойства

У минералов структурного типа пироклора проявляется зависимость физических свойств от химического состава. В первую очередь это сказывается на плотности минералов, показателе преломления, параметрах элементарной ячейки (табл. 62, 63).

**Физические свойства минералов структурного типа пирохлора  
(ряд пирохлора — микролита)**

Свойства минералов	Микролит	Джалмаит	Висмут-микролит	Рейкебургит
Размер элементарной ячейки, Å	10,41—10,43	10,34—10,40	10,43—10,46	10,56—10,58
Морфология кристаллов	Октаэдры	Октаэдры, октаэдры (113)	Октаэдры	Октаэдры
Агрегатное состояние	Кристаллический (метамиктный)	Метамиктный	Кристаллический	—
Спайность	Не наблюдается	—	Отсутствует	—
Излом	Занозистый, неровный, раковистый	Раковистый	Неровный	—
Твердость по Моосу	—	5,5	—	—
Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	658—753	—	—	485—498
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,95—6,50	5,44—6,25	6,30—6,426	5,68—5,80
Цвет	Желтый, бурый	Желтовато-бурый, зеленовато-бурый, бурый, буровато-черный	Темно-зеленый до изумрудно-зеленого	Розовый, розовато-бурый до бесцветного
Блеск	Стеклообразный до жирного	Стеклообразный до жирного	Алмазный	—
Магнитная восприимчивость, $\mu \cdot 10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	—	—	—	—
Диэлектрическая проницаемость	4,8—5,71	4,23	4,92	—
Экзопик рекристаллизации, °С	—	470	—	—
Цвет в проходящем свете	Бесцветный до светло-золотистого	Оливково-зеленый, буровато-желтый	Бесцветный, серый	Розовый до фиолетового
Показатель преломления	1,925—2,085	1,97—2,07	2,044—2,06	—
Отраженный свет	—	13—15%	—	13,2
Внутренние рефлексы	Бесцветные, желто-бурые	Бесцветные, бурые	—	—
Источник			Н. Е. Залашкова (1957—1959 г.)	A. Van der Veen (1963 г.)

Свойства минералов	Вестгрениит	Плюмбо-микролит	Неотанталит	Пирохлор	Пирохлор
Размер элементарной ячейки, Å	10,485	10,56	—	10,422—10,38	10,34 10,40
Морфология кристаллов	—	Октаэдры	Октаэдры	Октаэдры в сочетании с кубом, ромбическим додекаэдром, тетрагон-триоктаэдром	
Агрегатное состояние	—	Кристаллический	—	Кристаллический	Метамиктный
Спайность	—	—	—	Неясная (111)	Нет
Излом	Неровный	—	—	Неровный раковистый	Раковистый
Твердость по Моосу	5	6,0	5—6		
Твердость, кг/мм <sup>2</sup>				539—764	384—518
Плотность, г/см <sup>3</sup>	6,5	6,5—7,2	5,19	4,08—4,75	3,79—4,83
Цвет	Желтый, розовый, бурый	Зеленовато-желтый, оранжевый	Желтый	Бурый, от светлого до темного с красным-оттенком, темно-красный до черного, желтый, лимонно-желтый	
Блеск	Смоляной тусклый	Жирный	Алмазный	Алмазный, стеклянный, смоляной	Стеклообразный, смоляной
Магнитная восприимчивость, $\mu \cdot 10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	—	—	—	Диаманитный	0,230—2,04
Диэлектрическая проницаемость	—	—	—	4,67—5,07	4,10—4,92
Экзопик рекристаллизации, °С	—	—	—	—	510—560
Цвет в проходящем свете	—	—	Бесцветный	Бесцветный до светло-золотистого	Светло-золот. до светло-бурого
Показатель преломления	>2,0	—	1,96	2,095—2,175	1,92—2,065
Отраженный свет	—	18,2	—	14,0—18,0%	10,7—14,5%
Внутренние рефлексы	—	—	—	Бурые, красновато-бурые, желтые	
Источник	О. Knoring, М. Е. (1963 г.)	А. Safiannikoff e. g. (1961)	Дж. Дэна и др. (1951 г.)		

Свойства минералов	Ст-пандаит	К-Ст-пиро-хлор	Стронциевый пирохлор	Плюмбо-пирохлор	Измененный пирохлор лимонно-желтый
Размер элементарной ячейки, Å	10,562	10,58—10,584	10,47	10,534—10,57	10,40—10,41
Морфология кристаллов	Октаэдры с гранями куба	Корродированные октаэдры	Октаэдры	Октаэдры	—
Агрегатное состояние	Метамиктный	Метамиктный	Кристаллический	Кристаллический	Кристаллический
Спайность	Очень слабо по (111)	—	—	—	—
Излом	Раковистый	—	—	—	Раковистый
Твердость по Моосу	—	—	6,0	—	5,0
Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	550	315—366	—	—	367
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,00	3,42—3,48	4,11	5,04—6,34	3,75—3,95
Цвет	Желтовато-серый до светло-оливково-серого	Зеленоватый, зеленовато-белый	Розовато-кремовый, почти белый	Красный, зеленовато-желтый, темно-бурый	Янтарно-желтый, медово-желтый, зеленоватый
Блеск	—	—	Жирный, перламутровый	—	Жирный до стекляного
Магнитная восприимчивость, $л \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$	—	—	—	7,56	—
Диэлектрическая проницаемость	—	—	—	5,70	4,92—5,10
Экзопик рекристаллизации, °С	540	560	—	—	—
Цвет в проходящем свете	—	—	Бесцветный	Красновато-бурый, желто-бурый	Бесцветный до серовато-золотистого
Показатель преломления	2,08—2,09	1,95—1,985	2,04	2,025—2,11	2,03—2,085
Отраженный свет	13,2	13,3 до 11,0	—	16,4—24,2	15,6
Внутренние рефлексы	—	—	—	—	Соломенно-желтые до бесцветных
Источник	E. Jager e. a. (1959)	A. Van der Veen (1963), L. Van-Wambeke (1965)		H. B. Ско-робогатова (1966)	

Физические свойства минералов группы бетафита

Свойства минералов	Бетафит	Титан-бетафит	Гатчеттолит	Менделеевит	Эльсвортит
Сингония	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Размеры элементарной ячейки, Å	5,13—5,14	5,14—5,18	5,14—5,18	5,13—5,14	5,13—5,14
Морфология кристаллов	Октаэдры, ромбо-додекаэдры	Октаэдры с (011) и (111)	Октаэдры, октаэдры с гранями куба	Октаэдры	Октаэдры
Слайность	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Излом	Раковистый	Раковистый	Раковистый до неровного	Раковистый	Раковистый до неровного
Твердость по Моосу	350—489	499—555	4,0—5,5	562—658	4—4,5
Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	4,04—4,25	3,93—4,34	4,37—4,90	4,09—4,75	3,5—3,90
Плотность, г/см <sup>3</sup>	Стекланный до жирного	Стекланный	Жирный до смоли-стого	Стекланный до полуметаллического	Стекланный до алмазовидного
Цвет	Темно-бурый, бурый; желто-бурый с зеленоватым оттенком	Черный с буроватым оттенком	Черный, темно-бурый, желто-бурый, часто зеленоватый оттенок	Смоляно-черный, темно-шоколадный	Бурый, желто-бурый, желтый с зеленоватым оттенком, черно-бурый, шоколадно-бурый
Агрегатное состояние	Метамиктный	Метамиктный	Метамиктный	Метамиктный	Метамиктный
Удельная магнитная восприимчивость, л · 10 <sup>4</sup> , см <sup>3</sup> · г	—	8,4—8,6	9,70	9,7—16,1	—
Диэлектрическая проницаемость	4,76—5,86	4,88	3,42—3,89	4,66—4,88	4,62—5,68
Показатель преломления	1,84—2,00	1,78—1,82	1,9—2,02	2,07—2,095	1,78—1,99
Цвет в проходящем свете	Бурый до темно-бурого; золотисто-бурый	Светло-бурый, бурый	Бурый, желто-бурый, золотистый	Бурый, золотистый	Золотистый, бурый, темно-бурый (мутный)
Температура рекристаллизации, °С	680—720	720	680—720	410—440	650—690



Для структурного типа пирохлора характерны кристаллы, представленные октаэдрами, иногда в комбинации с кубом, ромбическим додекаэдром и тетрагонтриоктаэдром. В природе установлено изменение облика кристаллов в связи с ориентированным нарастанием пирохлора на бадделеите.

Пирохлор из доломито-кальцитовых карбонатитов, по данным Н. З. Евзиковой (1960 г.), находится в эпитактическом срастании с бадделитом, вследствие чего наблюдается определенная связь между формой кристаллов пирохлора, их относительной величиной и характером двойников бадделеита.

Мелкие кристаллы пирохлора, из-под которых со всех сторон выступает бадделеитовое основание, всегда изометричны. Крупные кристаллы пирохлора, выросшие на слоистые двойники бадделеита, также изометричны. Кристаллы пирохлора, выросшие на одиночных бадделеитовых пластинках и достигшие краев ребер (010) бадделеита, обладают отчетливо выраженным удлинением вдоль этого направления. Чем меньше отличается по своей величине кристалл пирохлора от обрастаемой им бадделеитовой пластинки, тем большее искажение претерпевает его габитус, который в конце концов становится похожим на габитус типичного тетрагонального минерала. Таким образом, причиной искажения облика кристаллов пирохлора является влияние основания.

Плотность является одним из ведущих признаков определения минералов этой группы, являясь функцией атомных весов катионов, входящих в их состав. Колебания плотности для каждой разновидности обусловлены различными изоморфными замещениями и развитием вторичных процессов изменения.

В структурном типе пирохлора своей резко повышенной плотностью выделяются танталовые члены — микролит, висмутовый микролит и джалмаит. Их плотность колеблется от 6,5 до 5,5 г/см<sup>3</sup>, у остальных разновидностей не выше 4,5. Среди микролитов, в свою очередь, выделяется гидратированный микролит, имеющий пониженную плотность (от 6,0 до 5,05 г/см<sup>3</sup>), тогда как у типичного микролита она достигает 6,2—6,5 г/см<sup>3</sup>.

В ниобиевом и титано-ниобиевых рядах резко различаются:

а) пирохлор кристаллический, менделеевит, пирохлор метамиктный, гатчеттолит и титан-бетафит; плотность от 4,0 до 4,5 г/см<sup>3</sup>;

б) эльвортит и гидратированный пирохлор; плотность от 3,5 до 4,0 г/см<sup>3</sup>.

Уменьшение плотности второй группы минералов, вероятно, связано с дефектностью их структуры и с наличием значительного количества воды.

По величине микротвердости минералы структурного типа пирохлора четко подразделяются на две группы: повышенная микротвердость отмечается для микролитов, кристаллических пирохлоров и менделеевита (540—764 кг/мм<sup>2</sup>); остальные минералы характеризуются пониженными значениями микротвердости до 285 кг/мм<sup>2</sup>. Это, по-видимому, обусловлено тем, что у метамиктных пирохлоров и особенно у минералов группы бетафита в результате дефицита катионов и гидратации происходит ослабление форм связи между элементами кристаллической решетки.

Спайность у рассматриваемых минералов обычно отсутствует, но иногда проявляется по октаэдру. Плохая спайность по (111) отмечалась в полированных шлифах у пандайта. Излом раковистый и неровный. Блеск стеклянный до смолистого и жирного. У кристаллических пироксидов и микролита иногда алмазный.

Для минералов структурного типа пироксидов характерна вся гамма буроватых цветов от светлых до темных; при этом у пироксидов она часто сопровождается красноватым оттенком, а у бетафитов — зеленоватым. Есть разновидности темно-красные до черных. Черная и смоляно-черная окраска чаще проявляется у менделеевита, гатчетолита, титан-бетафита и у отдельных разновидностей эльсвортита. При этом по цвету метамиктный пироксид нельзя отличить от кристаллического. Измененные пироксиды имеют весьма непостоянную окраску. Цвет их зеленоватый, желтовато- и зеленовато-серый, светло-оливково-серый, розовато- и лимонно-кремовый, зеленовато-желтый и зеленовато-белый до белого. Микролиты — бесцветные, лимонно-желтые, желто-бурые до буровато-коричневых.

Встречаются зональные кристаллы пироксидов и микролитов. В титановых разновидностях часто наблюдается пятнистая окраска.

Диэлектрическая проницаемость колеблется от 3,42 до 5,86. По величине магнитной восприимчивости пироксиды относятся либо к диамагнетикам, либо магнитная восприимчивость их колеблется от  $0,250 \cdot 10^{-6}$  до  $2,04 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г. Минералы группы бетафита обладают повышенной магнитной восприимчивостью  $(7,46—16,1) \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г. Обычно рН суспензии у пироксидов больше 7,8, у танталовых членов 7,0—7,3.

В проходящем свете минералы структурного типа пироксидов не отличаются какими-либо специфическими особенностями, которые позволили бы их легко диагностировать.

Микролиты и кристаллические пироксиды обычно бесцветны или слабо окрашены в желтовато-серый или буровато-желтый цвет. Как правило, они прозрачны или полупрозрачны. Метамиктные пироксиды отличаются золотистой или более густой окраской, доходящей до бурых тонов; бетафит и его разновидности имеют бурую и темно-бурю окраску, которая характеризуется неоднородностью распределения. Чаще они полупрозрачны. Все эти минералы в скрещенных николях изотропны.

По показателю преломления можно выделить несколько групп минералов:

1) пироксиды кристаллические 2,06—2,175; пироксиды метамиктные 1,93—2,025;

2) микролиты 2,023—2,085; микролиты гидратированные 1,925—2,00;

3) бетафиты, менделеевит 2,07—2,095; эльсвортит, гатчетолит, бетафит, титан-бетафит 1,80—1,99.

Наибольшим показателем преломления обладают кристаллические пироксиды, пониженный показатель преломления отмечается у микролитов. Резко пониженный показатель преломления имеют метамиктные и гидратированные члены, что вполне увязывается с составом минералов.

В отраженном свете — серые, цирконо-касситерито- и сфалерито-подобные. Отражательная способность 10,7—18,0%; у плюмбопирохлора до 24,2%. Повышенные значения отражательной способности более типичны для кристаллических пирохлоров. Внутренние рефлексы бурые, красновато-бурые до светло-желтых и бесцветных. В темноокрашенных разностях заметны с трудом. Полируются хорошо, но из-за большой хрупкости в шлифах отмечается большое количество выбоинок. В шлифах характеризуются изометричными сечениями, что позволяет их отличать от других титано-тантало-ниобатов,



Рис. 78. Зональные выделения пирохлора. Прозр. шлиф, при одном николе, увел. 200

которые, как правило, обладают таблитчатой формой выделения. В отличие от минералов структурного типа перовскита, обладающих также кубическим обликом, эти минералы изотропны и, как правило, более светлоокрашенные.

Минералы структурного типа пирохлора очень часто обладают неоднородным строением. Неоднородный характер агрегатов обусловлен либо тончайшей вкрапленностью анатаза, которая весьма типична для гатчеттолитов и эльсвортитов, либо выражается в зональном строении. Зональные кристаллы весьма характерны для пирохлоров и джалмаита. Ю. Л. Капустиним (1964 г.) отмечались зональные выделения гатчеттолита, замещенного пирохлором.

Неоднородный характер агрегатов наиболее типичен для измененных пирохлоров и эльсвортита; это проявляется в колломорфно-зональном строении или в петельчатых структурах замещения. Колломорфно-зональное строение минералов в проходящем свете обусловлено чередованием различно окрашенных зон (рис. 78). Не менее отчетливо это проявляется в отраженном свете, где видно сочетание компонентов с различной отражательной способностью (рис. 79).



Рис. 79. Колломорфно-зональное строение пирохлора (компоненты с различной отражательной способностью). Черное — дефекты пилировки. Полир. шлиф, при одном никеле, увел. 150

Часто наблюдаются включения ильменита и гнездообразные выделения вторичных продуктов.

В титан-бетафите отмечаются включения уранинита, который распределен в нем крайне неравномерно — от единичных разрозненных зерен до гнездовых скоплений размером до 0,45 мм (рис. 80). В проходящем свете уранинит черный (непрозрачный), в отраженном свете отличается повышенной отражательной способностью относительно титан-бетафита.

Зональные кристаллы одного из месторождений были изучены Д. А. Минеевым и Н. И. Разенковой (1962 г.). Выяснилось, что зональность обусловлена неравномерным распределением радиоактивных элементов. Зоны повышенной радиоактивности окрашены в более темный цвет (коричневые), а зоны меньшей радиоактивности — в светлый. Эти зоны различаются между собой и по твердости: в радиоактивных зонах твердость меньше, чем в светлых слаборадиоактивных зонах (530 и 590 кг/мм<sup>2</sup> соответственно). Однако хрупкость светлоокрашенных зон выше, чем темных. Темные зоны являются слабопластичными. По степени радиоактивности установлены четыре зоны: нерадиоактивная, слаборадиоактивная, зоны средней и максимальной радиоактивности. Отмечается 19-кратное колебание в содержании радиоактивных элементов в пределах одного кристалла (от 1,9% равновесного урана в наиболее радиоактивной зоне до 0,1% равновесного урана в наименее радиоактивной зоне).

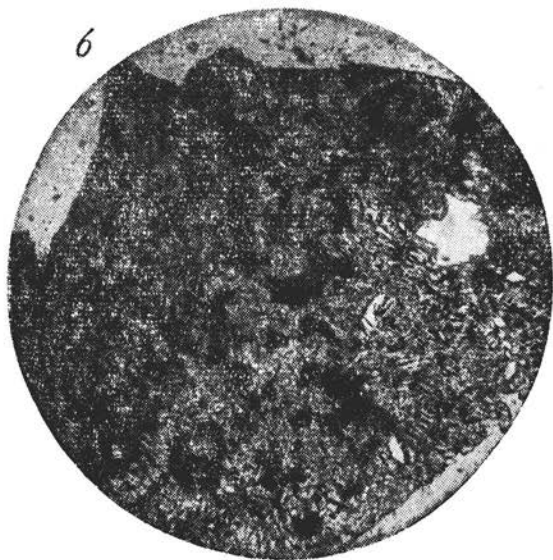
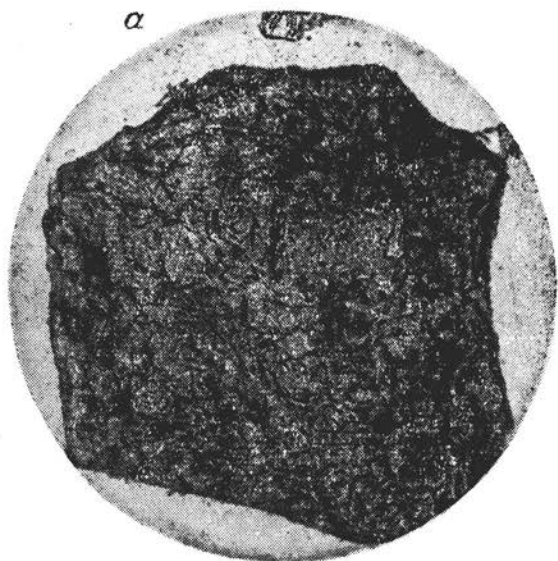
Д. А. Минеевым и Н. И. Разенковой (1962 г.) установлено, что зональное строение кристаллов пирохлора хорошо выявляется при травлении в нагретой до кипения смеси  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$  (конц.). При этом наиболее интенсивно протравливается темная зона, обладающая максимальной радиоактивностью. Светлые малорадиоактивные зоны и зоны средней радиоактивности почти не травятся. Травление выявило также и трещиноватость в кристаллах пирохлора.

Пирохлоры, как правило, в ультрафиолетовых лучах не люминесцируют. Однако измененные пирохлоры янтарно-желтого цвета имеют зеленовато-желтое свечение, характерное для урана. В прокаленном состоянии люминесценция отмечается регулярно.

Б. В. Чесноковым (1960 г.) был изучен характер люминесценции вишневогорских пирохлоров. Все разновидности пирохлора этого месторождения, будучи прокаленными до 800—1000°С, приобретают коричнево-желтое свечение в ультрафиолетовых лучах. Б. В. Чесноков отмечает, что люминесценция прокаленных пирохлоров в ультрафиолетовых лучах может быть использована в качестве диагностического признака для отличия их от других редкометаллических минералов.

Интересные результаты получены при обжиге пирохлора из цирконовых руд (Н. Г. Исаков, 1960 г.), который был проведен с целью повышения эффективности обогащения этих руд. В условиях окислительного обжига физические свойства и пирохлора и циркона изменяются незначительно, лишь существенно меняется их окраска. Пирохлор из красно-бурого становится оранжево-желтым, а буро-серая окраска циркона превращается в белую. Наиболее эффективные результаты получены после восстановительного обжига при различных температурах. При этом физические свойства циркона опять-таки изменяются мало, но зато пирохлор претерпевает существенные преоб-

разования — по мере повышения температуры происходит увеличение плотности, показателя преломления, межплоскостных расстояний, диэлектрической проницаемости. Но наиболее резко возрастает магнитная восприимчивость минерала с  $6,55 \cdot 10^{-6}$  до  $251,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г, что и является определяющим условием для разделения этих двух трудно различимых минералов.



**Термические исследования.** Минералы структурного типа пирохлора при нагревании ведут себя по-разному. Так, по характеру дифференциальной кривой нагревания кристаллические пирохлоры отличаются от метамиктных, а среди последних резко обособляются гатчеттолит, эльсвортит, бетафит. Несколько особое положение занимает по своим термическим свойствам менделеевит. В связи с этим указанные выше минералы целесообразно рассмотреть отдельно.

**Кристаллические пирохлоры.** Дифференциальные кривые нагревания их не имеют термических эффектов и практически представлены прямой линией, на которой иногда в интервале температур 50—300°С наблюдается пологий эндотермический прогиб, свидетельствующий о постепенном выделении небольшого количества воды. У измененных разностей этот эндотермический эффект усиливается и наибольший прогиб обычно наблюдается при 150—200°С. Кривые обезвоживания кристаллических пирохлоров, полученные в атмосфере CO<sub>2</sub> Ц. Л. Амбарцумян (1961 г.), свидетельствуют о том, что наибольшие потери в весе (от 50 до 70%) имеют место до температуры 400°С, а затем после перерыва в 100° в интервале 500—600°С отмечается еще дополнительная потеря веса (порядка 15—20%). Наконец, в области температур 700—800°С отмечаются потери в весе, составляющие до 30%, которые связаны, по-видимому, с выделением фтора. Доказательством последнего является следующий факт; при прокаливании образцов кристаллических пирохлоров при температурах порядка

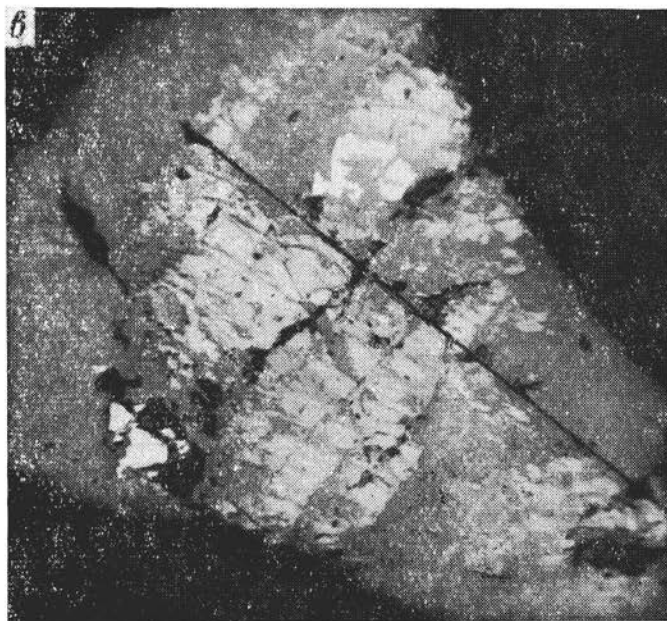


Рис. 80. Неоднородное распределение уранинита в бетафите.  
*а, б* — прозр. шлиф, при одном николе, увел. 100, черное — уранинит, серое — бетафит; *в* — полир. шлиф, при одном николе, увел. 200, светло-серое — уранинит, серое — бетафит, белое — ильменит

700—800°С неоднократно отмечалось разъедание кварцевых ампул. Таким образом, вода, наблюдаемая в пирохлорах, большей частью выделяется до 100°С и только незначительная часть ее выделяется при 500—600°С. В интервале температур 700—800°С происходит выделение фтора.

Метамиктные пирохлоры отличаются от кристаллических наличием резко выраженного экзотермического пика с максимумом от 510 до 560°С, обусловленного процессами рекристаллизации. Интенсивность проявления этого экзотермического эффекта зависит в первую очередь от степени метамиктности минерала. Возможно, в некоторых случаях уменьшение высоты пика вызвано выделением некоторого количества воды в интервале 500—600°С. Помимо экзотермического пика на кривых нагревания часто улавливается небольшой эндотермический прогиб в интервалах 100—300°С, совершенно аналогичный такому же эффекту у кристаллических разновидностей. У измененных метамиктных пирохлоров этот эндотермический эффект выражен значительно более резко. На кривых потерь в весе наблюдается совершенно постепенное выделение воды в интервалах от 100 до 400—500°С. Процессы кристаллизации на кривой потерь в весе не сказываются. В интервале 600—800°С выделяется фтор.

Джалмаит. Кривая нагревания джалмаита весьма близка к кривой нагревания метамиктных пирохлоров, только температура рекристаллизации его несколько ниже (порядка 470°С). Четко проявлен в интервале 20—400°С эндотермический эффект, при этом наибольшее количество воды выделяется при 200°С.

Менделеевит. Кривые нагревания отличаются от рассмотренных для метамиктных пирохлоров пониженной температурой экзотермического пика, варьирующей в пределах 410—440°С. Кривая обезвоживания характеризуется прерывистым характером выделения воды. При этом около 30% воды выделяется до 100°С, а вся вода удаляется к 600°С. Выше 600°С потерь в весе не отмечается.

Гатчеттолит, эльсвортит, бетафит, титан-бетафит. Эти минералы при нагревании ведут себя резко отлично от ранее рассмотренных, хотя и относятся к одному и тому же структурному типу. Как было показано выше, все они характеризуются большими вариациями состава, присутствием в различных количествах титана, редких земель, урана и главное — высокими содержаниями воды, количество которой в них нередко достигает 15%. Данные минералы отличаются следующими особенностями поведения при нагревании. Весьма резко проявляется эндотермический эффект, охватывающий широкий интервал температур от 20 до 300—350°С, что свидетельствует о постепенном удалении воды. Максимальное количество воды выделяется при 170—190°С. В интервале 400—500°С наблюдается второй менее отчетливо выраженный эндотермический эффект (максимум 430—460°С), всегда имеющий подчиненный характер относительно первого. На некоторых кривых нагревания он отсутствует (преимущественно у эльсвортитов).

Экзотермический эффект, связанный с переходом минералов в кристаллическое состояние, проявлен обычно значительно слабее, чем у пирохлоров, и протекает при более высоких температурах порядка 650—730°С. Слабый экзотермический пик на кривых нагрева-



ния может быть объяснен тем, что значительное количество тепла, выделяемого при рекристаллизации, расходуется на удаление воды. На некоторых кривых нагревания при температурах порядка 850—950°С наблюдается второй (небольшой) экзотермический эффект, связанный, по-видимому, с образованием новой фазы (ферсмита или ильменорутила). На кривых потерь в весе отчетливо видно, что удаление воды начинается уже с самого начала нагревания и продолжается до 500°, а в отдельных случаях до 600° и даже до 700°С. Выделение воды происходит постепенно без каких-либо скачков, при этом наибольшие потери в весе отмечаются до температуры 300°С, когда удаляется примерно 60% всей воды.

### СТРУКТУРНЫЙ ТИП ИЛЬМЕНОРУТИЛА

К данному структурному типу, производному по рутилу, относятся два минерала — стрюверит, ильменорутил и их разновидности: оловосодержащий стрюверит, ванадиевый ильменорутил, марганцоильменорутил.

#### Кристаллическая структура

Структура простейшего по составу окисла — рутила  $TiO_2$  (рис. 81) характерна для ряда более сложных по составу минералов из группы титано-тантало-ниобатов. Если рассмотренная выше структура типа колумбит-танталита имеет своим прототипом по постройке из октаэдров брукит-поллиморфная модификация  $TiO_2$ , то рутил является прототипом для стрюверита и ильменорутила.

В кристаллической структуре рутила имеет место трехмерная вязь  $Ti$ -октаэдров, осуществляемая путем обобществления вершин и ребер. Элементарная ячейка тетрагональная, пространственная группа  $P4/mnm$ . В производных структурах стрюверита и ильменорутила октаэдры заселены помимо  $Ti$  еще и  $Ta$ ,  $Nb$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ , статистически замещающими  $Ti$  по позициям металла в структуре рутила, при упорядоченном размещении ( $Mn$ ,  $Fe$ ) и  $Ta$  ( $Nb$ ,  $Ti$ ) — формируется структура тапиолита (трирутиловая).

Структура типа рутила широко распространена среди синтетических соединений, которые охарактеризованы размерами их тетрагональных элементарных ячеек, по данным К. Брандт (Brandt, 1943) (табл. 64). Для природных соединений приводится таблица значений межплоскостных расстояний (табл. 65).

Существование изоморфизма ионов как в группе А, так и в группе В открывает широкие возможности для образования минералов структурного типа рутила с различным А-составом. Известны природные образования со структурой рутила и высоким содержанием ва-

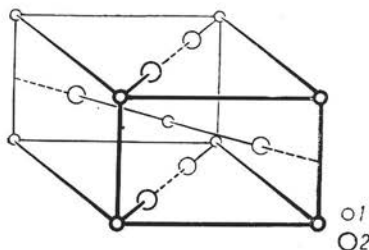


Рис. 81. Структура типа рутила.  
1 — титан; 2 — кислород

Таблица 64

Параметры элементарных ячеек соединений  
со структурой типа рутила, Å

Соединения	<i>a</i>	<i>c</i>	Соединения	<i>a</i>	<i>c</i>
CrTaO <sub>4</sub>	4,626	3,009	CrSbO <sub>4</sub>	4,517	3,042
FeTaO <sub>4</sub>	4,672	3,042	AlSbO <sub>4</sub>	4,510	2,962
RhTaO <sub>4</sub>	4,684	3,020	FeSbO <sub>4</sub>	4,623	3,011
CrNbO <sub>4</sub>	4,635	3,005	RhSbO <sub>4</sub>	4,601	3,100
FeNbO <sub>4</sub>	4,68	3,05	GaSbO <sub>4</sub>	4,59	3,03
RhNbO <sub>4</sub>	4,686	3,014	RhVO <sub>4</sub>	4,607	2,923

Таблица 65

Значения межплоскостных расстояний рутила,  
ильменорутита и стрюверита

Рутил (В. И. Михеев, 1957 г.)			Ильменорутит (В. И. Михеев, 1957 г.)			Стрюверит (Н. Е. Залашкова; Г. А. Сидоренко, 1959 г.)		
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
110	3,242	9	110	3,269	8	110	3,25	10
101	2,488	8	101	2,497	6	101	2,495	9
200	2,294	2	200	2,305	2	020	2,305	4
111	2,189	7	111	2,185	2	111	2,202	5
210	2,053	3	—	—	—	210	2,063	2
121	1,689	10	121	1,695	10	121	1,699	10
220	1,624	8	220	1,626	6	220	1,641	7
002	1,482	3	002	1,483	2	002	1,495	3
310	1,453	4	310	1,456	4	130	1,465	6
031	1,362	6	031	1,386	4	031	1,375	7
112	1,347	3	112	1,360	2	112	1,361	6
—	—	—	—	—	—	022	1,257	2
321	1,169	2	—	—	—	231	1,183	7
—	—	—	—	—	—	040	1,161	4
222	1,093	4	—	—	—	222	1,106	6
330	1,082	2	—	—	—	330	1,095	5
141	1,041	5	—	—	—	141	1,054	7
—	—	—	132	1,047	6	132	1,047	7
322	0,9629	3	—	—	—	240	1,038	6
402	0,9032	2	213, 412	0,895	4	—	—	—
203	0,8886	4	510, 431	0,881	4	—	—	—
332	0,8748	5	—	—	—	—	—	—
223	0,8417	3	—	—	—	—	—	—
<i>a</i>	4,586			4,615			4,64±0,01	
<i>c</i>	2,956			2,978			3,00±0,01	

надия (Гайдукова, 1966). По данным Х. Гольдшмидта (Goldschmidt, 1960), соединения со структурой рутила образуются в системах Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с CoO, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO.

## Рентгенометрические исследования

При описании структурного типа отмечалось, что простейшая структура рутила  $TiO_2$  довольно широко распространена среди тантало-ниобатов, где ее представляют ильменорутил и стрюверит. Основные компоненты минералов — железо, тантал, ниобий, титан — статистически размещены по позициям титана в рутите. Именно статистический характер замещений не вызывает изменений в симметрии элементарной ячейки и лишь незначительно увеличивает ее параметры по сравнению с рутилом.

Следствием этого является трудность диагностики ильменорутила и стрюверита и отличие их от собственно рутила. Необходимо выполнение исследований по прецизионному определению параметров элементарной ячейки различных по составу ильменорутилов, так как благодаря близости ионных радиусов  $Ti$ ,  $Ta$ ,  $Nb$ ,  $Mn^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  изменения этих параметров при изоморфных замещениях будут чрезвычайно малы (табл. 66). Тем не менее при переходе от рутила к ильменору-

Таблица 66  
Параметры элементарной ячейки, Å

Минералы	<i>a</i>	<i>c</i>
Рутил	4,594	2,959
Ильменорутил	4,56—4,64	2,95—2,99
Стрюверит	4,64	3,00

тилу или стрювериту, т. е. по мере замещения титана на тантал и ниобий, *a* и *c* увеличиваются. При этом *a* в большей степени, чем *c*, что может быть объяснено с кристаллохимических позиций: структура собственно рутила построена октаэдрами катиона ( $Ti$ ), которые вдоль оси *c* связаны через общие ребра, а в направлении оси *a* — через поделенные вершины. Как следствие постройка в первом направлении более прочна, во втором (*a*) более мобильна. Замещение  $Ti$  на равные по размеру ионы  $Ta$  и  $Nb$  в силу более высокого заряда (скомпенсированного  $Fe$ ) и атомного номера последних должно вести к усилению отталкивания катионов. Следствием является увеличение прежде всего параметра *a*.

### Химический состав

В настоящее время опубликовано 50 химических анализов рассматриваемых минералов, большая часть которых принадлежит ильменорутилам. Основными компонентами состава этих минералов являются титан, ниобий и тантал. В наибольших количествах встречается титан. Содержание  $TiO_2$  колеблется от 31,1 до 87,3%,  $Nb_2O_5$  от 0,20 до 33,7%,  $Ta_2O_5$  от 0 до 49,1%. Суммарные содержания  $N_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  также широко варьируют (от 4,68 до 55,5%).

В ильменорутилах содержание  $Ta_2O_5$  достигает 23,5%, а  $Nb_2O_5$  33,3%; в стрюверитах колеблется от 6,0 до 49,1%, а  $Nb_2O_5$  доходит до 12,5%. Следует подчеркнуть, что по мере увеличения в минералах суммы ниобия и тантала в них закономерно снижается содержание титана.

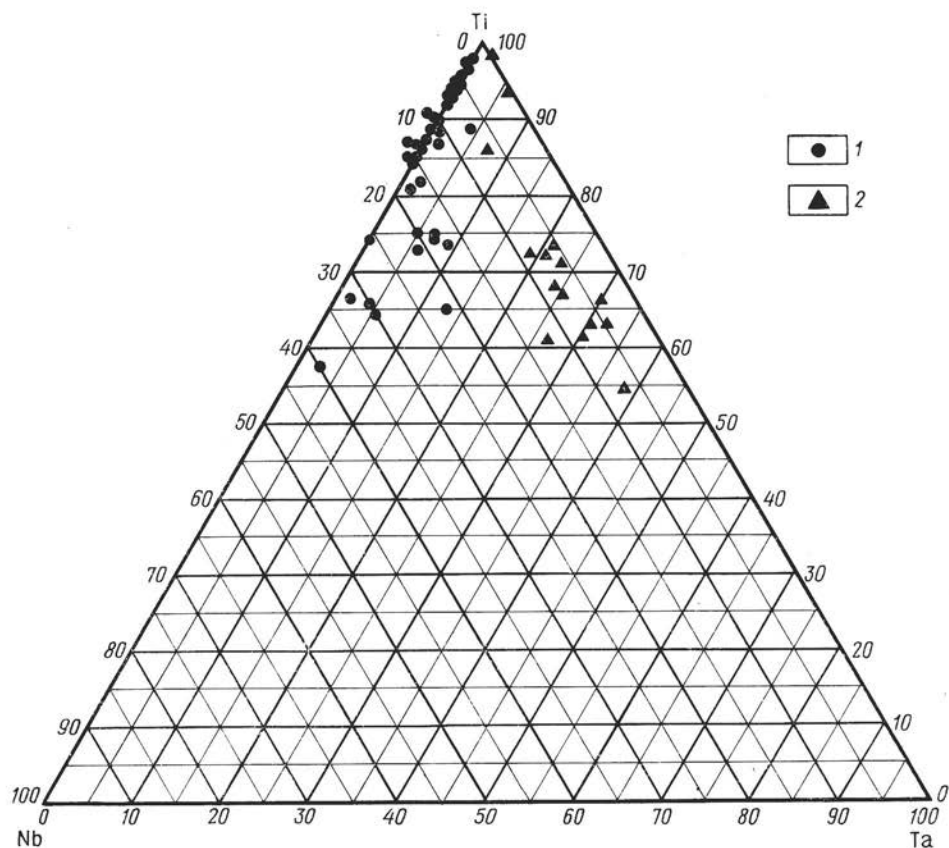


Рис. 82. Диаграмма, отражающая соотношение катионов группы В в ильменорутилах—струверитах (в атомн. %).  
1 — ильменорутил; 2 — струверит

Весьма характерно для этих минералов наличие в их составе железа, преимущественно в виде  $FeO$ , хотя нередки разности и с  $Fe_2O_3$ . Последние более типичны для ильменорутилов. При этом в большинстве анализов содержание  $Fe_2O_3$  не превышает 2,5%, и лишь иногда составляет 5—11%. Наряду с этим рассматриваемые минералы отличаются отсутствием марганца.

Лишь в одном случае установлены высокие содержания  $MnO$  близкие к  $FeO$  (15,9—19,1 соответственно) при значительном снижении двуокиси титана (до 37,1%). Эта разновидность описана в литературе под названием манганойльменорутила. Постоянной примесью, особенно характерной для струверитов, является  $SnO_2$ . Интересна

разновидность стрюверита, содержащая повышенное количество олова, где последнее в отличие от других тантало-ниобатов сочетается с FeO, а не с MnO.

На диаграмме, отражающей соотношение Nb—Ti—Ta (рис. 82), минералы структурного типа ильменорутила размещаются в титановом углу треугольника выше 55 атомн. % Ti. При этом ильменорутиль тяготеет к стороне треугольника ниобий—титан и содержат не более 15 атомн. % Ta, а стрювериты располагаются вдоль линии титан—тантал и имеют в своем составе обычно до 15% атомн. % ниобия. Таким образом, намечается как бы две ветви минералов титан—ниобий и титан—тантал, которые скорее всего не дают непрерывного изоморфного ряда.

### Классификация

Минералы рассматриваемого структурного типа представлены ниобий- и танталсодержащими рутилами. Анализ состава минералов показывает, что для их наименования решающее значение имеет соотношение ниобия и тантала. В связи с этим к стрюверитам принято относить разновидности, где преобладает тантал над ниобием, а к ильменорутилам — наоборот, ниобий над танталом. Этот принцип разделения на ниобиевые и танталовые члены строго выдерживается во всех титано-тантало-ниобатах и, безусловно, не должен быть нарушен и для данных минералов. Однако в работе, посвященной исследованию ильменорутилов — стрюверитов, С. И. Лебедева (1968) выдвигает новый принцип разделения указанных минералов, а именно ильменорутилами она предлагает называть разности, где  $\frac{Nb, Ta, Fe}{Ti} > 1$ , стрюверитами — разности с  $\frac{Ti}{Ta, Nb, Fe} \geq 1$ .

Мы не можем согласиться с предложенной трактовкой минералов структурного типа ильменорутила — стрюверита. При таком подходе теряется основной принцип подразделения разновидностей всех титано-тантало-ниобатов на ниобиевые и танталовые члены, будь то пироклор-микрولиты или колумбит-танталиты.

Таким образом, в данном структурном типе следует различать два минеральных вида — ильменорутил и стрюверит — и их разновидности — ванадиевый ильменорутил, манганоильменорутил и оловосодержащий стрюверит.

### Физические свойства

Ильменорутил и стрюверит относятся к числу слабоизученных минералов, которые очень трудно диагностируются (табл. 67). До настоящего времени диагностика этих минералов практически опирается на химический анализ. Даже рентгенометрические данные не позволяют уверенно отличать эти минералы от рутила.

Минералы характеризуются черной окраской, обычно непрозрачны. Среди них выделяется светло-серым цветом и землистостью ванадиевый ильменорутил. Спайность у ильменорутила ясная по (110), несовершенная по (100); у стрюверита отсутствует. Иногда появляется

Физические свойства минералов структурного типа ильменорутила

Свойства минералов	Ильменорутил	Ванадиевый ильменорутил	СтрOVERит	Оловодержащий стрOVERит
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная	Тетрагональная	
Параметры элементарной решетки, Å: $a$	4,56—4,64	4,582	4,608—4,64	Структура рутила
$c$	2,45—2,99	2,962	2,978—9,00	
Морфология кристаллов	Призматические, вытянутые по оси $c$ ; таблитчатые, уплощенные по оси $c$	Толстотаблитчатые	Призматические и дипирамидальные	Изометричные, удлиненные
Слайность	Ясная по (110), несовершенная по (100)	—	Нет	Неясная
Штриховка	Продольная	—	По (101)	
Излом	Неровный до раковистого	—	Зернистый, неровный, раковистый	Зернистый, неровный
Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	860—1013	—	911—998 (до 1190)	830—928
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,34—5,18	3,60	4,8—5,59	5,49—5,7
Цвет	Черный	Светло-серый	Черный	Черный, сероватый

Блеск	Металлический, смолистый	Землистый, тусклый	Металлический, смолистый	Металлический, смолистый
Цвет в проходящем свете	Непрозрачен; также грязно-желто-зеленый	Непрозрачен	Непрозрачен до буровато-зеленого	Непрозрачен
$n_e$	2,66—2,67	—	} 2,50—2,56	} 2,20
$n_o$	2,32	—		
Двулучепреломление	0,34	—	0,10	
Оптический знак	Одноосный (+)	—	Одноосный (+)	
Плеохроизм	От черного, черно-бурого, синевато-зеленого, коричнево-фиолетово-бурого до темно-бурого, зеленовато-бурого, красно-бурого, коричнево-зелено-буро-желтого, желтого	—	От темно-зеленого и черного до светлого бурого и бурого	
Ограниченный свет	Слабо коричневатый. Сильно двуугражает. -Анизотропен с цветным оттенком от зелено-серого до розовато-коричневого. Внутренние рефлексы практически незаметны	Серый с голубоватым оттенком. Сильно анизотропен. Внутренние рефлексы — красновато-бурые	Серый $R_{5,0\mu m} = 20,9$ — 22,1%. Слабо двуугражает. Анизотропен с цветным оттенком. Двойники	

по (101) штриховка. Излом неровный, зернистый до раковистого. Блеск металлический, также смолистый. Плотность ильменорутилов 4,34—5,18 г/см<sup>3</sup>; у ванадиевой разновидности 3,60 г/см<sup>3</sup>. У стрюверитов от 4,8 до 5,7 г/см<sup>3</sup>.

Как правильно подметила С. И. Лебедева (1968), в ильменорутилах — стрюверитах наблюдается закономерная зависимость плотности от содержания TiO<sub>2</sub> (обратная зависимость) и от суммарного содержания пентоксидов ниобия и тантала (прямая зависимость). За-

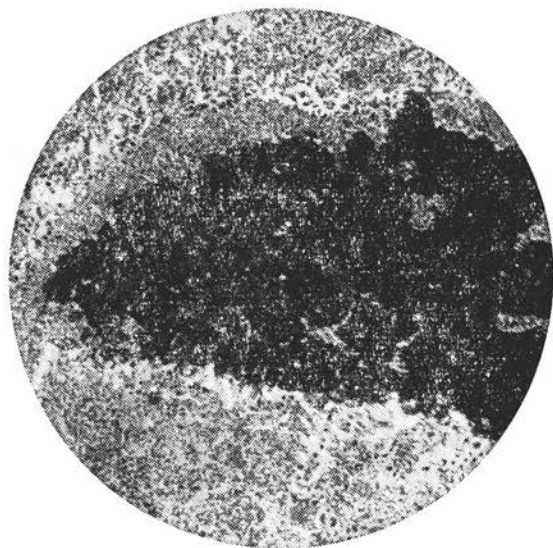


Рис. 83. Выделение ванадиевого ильменорутила. Зерна с кружевными краями. Прозр. шлиф, увел. 90

кономерной зависимости плотности этих минералов от одного из компонентов (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ни С. И. Лебедевой, ни авторами не установлено. По данным С. И. Лебедевой (1968), ильменорутил и стрюверит характеризуются анизотропией твердости, которая четко выражена на вариационных кривых двумя максимумами.

В проходящем свете чаще непрозрачны. Встречаются просвечивающие зерна грязно-желто-зеленого и буровато-зеленого цвета. Одноосные, положительные. С сильным плеохроизмом от черного, чернобурого, темно-зеленого до темно- и светло-бурого, зеленовато-бурого, красно-бурого и желтого. Весьма высокий показатель преломления и двупреломление. В шлифах отчетливо видна спайность, относительно которой наблюдается прямое погасание. Весьма своеобразно выглядит в прозрачных шлифах ванадиевый ильменорутил, который обычно представлен непрозрачными зернами с неровными краями, которые иногда имеют кружевной рисунок (рис. 83).

В отраженном свете серые, рутилоподобные. Ильменорутил имеет коричневатый оттенок, подобный ильмениту и магнетиту, а ванадиевый ильменорутил с голубоватым оттенком. Они также различаются и по степени двуотражения. Ильменорутил сильно двуотражает, а стрюверит имеет слабое двуотражение. Минералы сильно анизот-



Рис. 84. Ильменорутил с включениями ильменита (рельефное, с трещинками выкрошивания); в ильменорутиле отчетливо проявляется двуотражение. Полир. шлиф, увел. 70

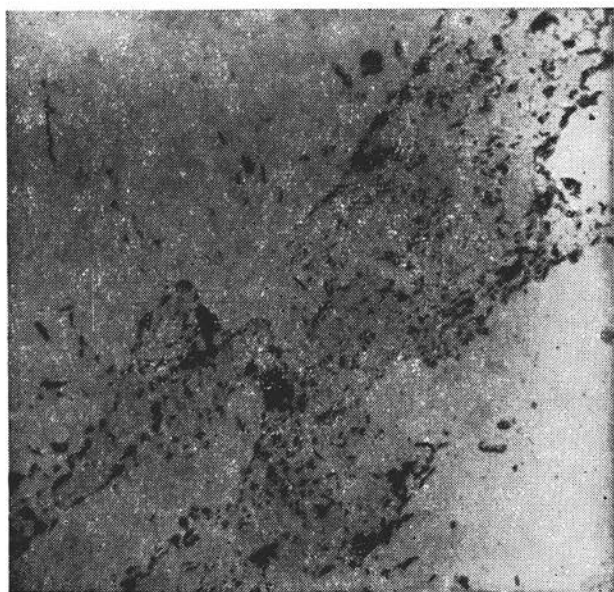
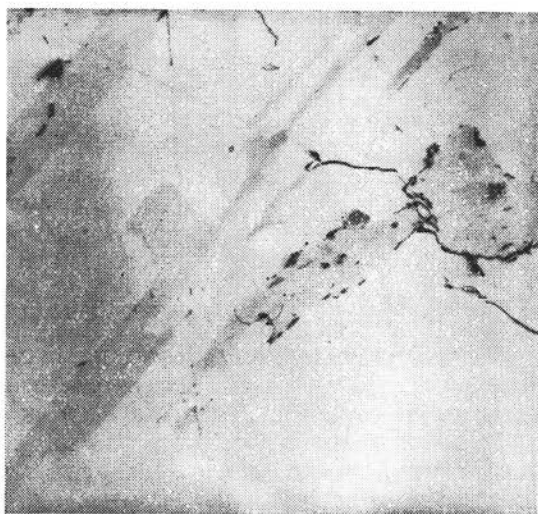


Рис. 85. Стрюверит (серое) с выделениями рутила (серый шероховатый). Полир. шлиф, увел. 200

ропны, с цветным эффектом от зеленовато-серого до розовато-коричневого, что позволяет их отличать от рутила. Часто проявляются двойники. Внутренние рефлексы практически не заметны, но у ванадиевого ильменорутила красноватобурые, ясно заметные.

Ильменорутил часто встречается в прорастании с ильменитом, от которого отличается по рельефу (ильменит обычно рельефен) и по характеру полировки (ильменит с трещинками выкрошивания). По отражательной способности соотношения таковы: максимальное значение  $R$  ильменорутила много больше  $R$  ильменита, а минимальное совпадает с  $R$  ильменита (рис. 84). У ванадиевого ильменорутила в полированных шлифах виден отчетливо кавернозный характер. Стрюверит часто содержит выделения рутила и мелкие включения танталита; из-за хрупкости в шлифах много выбоинок (рис. 85).

### СТРУКТУРНЫЙ ТИП ТАПИОЛИТА

К рассматриваемому структурному типу относится тапиолит, представляющий собой танталат железа, в котором тантал и железо замещаются соответственно ниобием и марганцем. Однако в природных условиях этот тетрагональный ряд не достигает ниобиевого конца подобно ромбической колумбит-танталитовой серии, а ограничивается соотношениями ниобия к танталу не более 1:1. Разновидность, обогащенная ниобием, носит название моссита. Помимо моссита целесообразно выделить еще одну разновидность танталита — оловотапиолит и старингит (Бразилия, описан в 1969 г. Е. А. Вичке и др.).

### Кристаллическая структура

Кристаллическая структура тапиолита (рис. 86) является производной по структуре рутила путем упорядоченного размещения по существу эквивалентных ионов двух типов по позициям титана в рутиле.

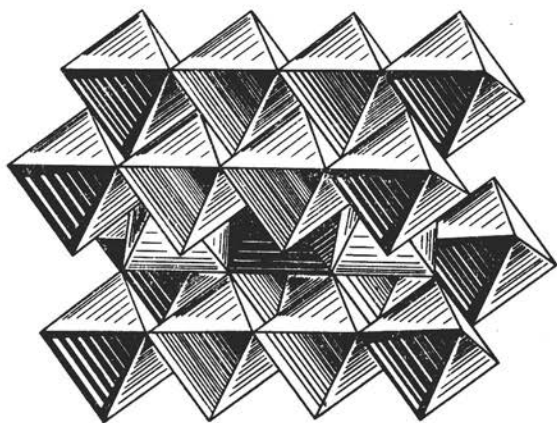


Рис. 86. Структура тетрагональной модификации  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$

В структуре последнего в направлении оси  $c$  тянутся колонки октаэдров, связанных друг с другом через общее ребро. По этому направлению и идет упорядочение ионов двух типов в структуре тапиолита путем чередования двух Nb- или Ta-октаэдров с одним Fe- или Mn-окта-

эдром. Следствием такого «порядка» является увеличение периода идентичности структуры по оси *c* в три раза по сравнению с рутиловым, что дает структуре тапиолита название «трирутиловой». Симметрия структуры и пространственная группа сохраняются идентичными с рутилом. Параметры элементарной ячейки определяются составом минералов или их синтетических аналогов.

Подобна структура и мооссита, который по существу является вторым крайним членом изоморфной серии тапиолит  $\text{Fe}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$  — мооссит  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ .

### Рентгенометрические исследования

Тапиолит может рассматриваться как упорядоченная форма ильменорутил-стриюверита. Упорядоченное размещение Ta и Nb имеет прямым следствием утроение периода *c* и общее увеличение линейных параметров по сравнению с рутиловым, что легче проследить на более простых по составу синтетических соединениях. Структуру тапиолита имеют главным образом танталаты; замещение тантала на ниобий вызывает разупорядочение в размещении катионов, что ведет к структуре рутила. Известны параметры следующих соединений (Brandt, 1943):

	<i>a</i>	<i>c</i>
Mg Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4,70	9,18
Fe Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4,67	9,14
Ca Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4,73	9,16
Ni Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4,70	9,10

У синтезированного нами тапиолита  $(\text{FeTa}_2\text{O}_6)$   $a=4,676$ ;  $c=9,125$  Å. Сами по себе замещения в группе А мало изменяют параметры ячейки в пределах структуры тапиолита, при этом *c* изменяется несколько больше, чем *a*.

Для природных образований известны надежные определения параметров тапиолитов: из Новой Зеландии  $a=4,753$ ;  $c=9,276$  Å (О. Хаттон, 1958 г.), из СССР (Чэнь Де-пянь, 1962)  $a=4,754$ ;  $c=9,249$  Å. Последний имеет состав  $(\text{Fe}_{0,50}{}^{2+}\text{Mn}_{0,17}{}^{2+}\text{Mg}_{0,01}\text{Fe}_{0,31}{}^{3+})_{0,99}(\text{Ta}_{1,30}\text{Nb}_{0,55}\text{Ti}_{0,15})_2\text{O}_{6,07}$ . Эти определения обнаруживают малые изменения *a* по сравнению с синтетическими образцами и значительное увеличение *c*, т. е. в направлении упорядочения в расположении катионов, являющегося направлением более тесной связи координационных полиэдров. Замещение (Ta, Nb, Ti) на большие по размеру ионы  $\text{Fe}^{2+}$  (0,74) и  $\text{Mn}^{2+}$  (0,80) может вызвать это изменение. Не исключен и сдвиг в позиции анионов вследствие сложного характера изоморфных замещений и соответствующего перераспределения усилий связи.

Тем не менее дебаеграмма тапиолита относительно стабильна, что обеспечивает его диагностику. Значения межплоскостных расстояний даны в табл. 68.

Значения межплоскостных расстояний тапиолита

<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
002	4,57	1 $\beta$	323	1,342	1
101	4,20	2	206	1,292	4
110 $\beta$	3,702	5	323	1,211	6
110 $\alpha$	3,358	9	400	1,189	3
103 $\beta$	2,853	5	226	1,134	5
103 $\alpha$	2,567	10	330	1,122	3
200	2,364	5	118	1,090	1
113	2,261	1	413	1,082	5
211	2,068	1	316	1,076	5
212	1,930	4	420	1,065	3
201	1,863	1	416 $\beta$	1,023	1
220 $\beta$	1,856	2	336 $\beta$	1,003	2
213	1,749	10	426 $\beta$	0,9688	1
105	1,716	2	523 $\beta$	0,9419	3
220	1,678	4	510	0,9339	3
301	1,561	1	416	0,9229	4
006	1,539	2	336	0,9084	7
310	1,505	4		0,8822	1
312	1,432	1	426	0,8747	5
303	1,413	6	2,010	0,8612	2
116	1,395	5	523	0,8488	8
			440	0,8408	1

## Химический состав

Характерной особенностью состава минералов ряда тапиолит — моссит является резкое преобладание тантала над ниобием и железа над марганцем. Содержание  $Ta_2O_5$  колеблется от 70,5 до 84,5% и лишь в некоторых случаях снижается до 62,5—63,5%. Причем в этих анализах устанавливаются максимально высокие содержания  $Nb_2O_5$  16,2—21,2% (обычно не превышают 13%, а чаще 7—9%). Специфической примесью тапиолит-мооситов является  $SnO_2$ , присутствующая в количестве не более 1,25%. Однако в некоторых тапиолитах отмечаются повышенные содержания  $SnO_2$  (1,7—8,9%), которые закономерно сопровождаются повышением содержаний марганца (6,0—14,5%). Обычно такие сочетания характерны для танталовых членов, что наблюдается отчетливо в воджинитах.

Указанная закономерность подтверждается экспериментальными исследованиями П. Квенселя (1941 г.), в результате которых установлено, что увеличение содержаний ниобия уменьшает смесимость между  $SnO_2$  и колумбитовой фазой, за счет чего образуется механическая смесь этих компонентов. Повышение содержаний тантала увеличивает растворимость  $SnO_2$  в колумбит-танталитах.

Основным компонентом состава катионов группы А является железо, которое представлено в основном закисной формой. Правда, в анализах последних лет наряду с закисным железом установлена и его окисная форма. Причем по аналогии с колумбитами здесь имеют-

ся разности с преобладанием  $\text{Fe}^{3+}$  над  $\text{Fe}^{2+}$ . Содержание  $\text{FeO}$  колеблется в пределах 9,19—16,85% и лишь в марганцевой разновидности снижается до 1,34%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 0,83 до 9,03%.

### Пересчет химических анализов

Произведенные пересчеты анализов показывают, что тапиолиты имеют формулу  $\text{AB}_2\text{O}_6$ . При этом часто  $\text{Fe}^{3+}$  распределяется между катионами группы А и В, вследствие чего рассчитывать анализы этих минералов более целесообразно, исходя из общей суммы катионов  $\text{A}+\text{B}=3$ . В ряде случаев, когда в анализах нет отдельного определения закисного и окисного железа, пересчеты приводят к значительному избытку катионов в группе А, указывая, что часть железа в тапиолитах должна быть в трехвалентном состоянии.

Формулы тапиолитов показывают, что соотношения между ниобием и танталом в них непостоянны; есть тапиолиты, обогащенные ниобием, в которых ниобий, однако, составляет не более 1/4 части катионов группы В. В разновидности, обогащенной оловом, последнее по расчету входит как в группу В, так и в группу А. Группа А на 75—80% сложена железом, а в оловосодержащем тапиолите Западной Австралии в таком же количестве присутствует марганец.

Таким образом, состав природных тапиолитов подтверждает экспериментальные данные Дж. Море и Г. Тромажюра (1964 г.), которые установили, что тапиолит имеет ограниченную область состава. Составы, более богатые ниобием, чем  $\text{Fe}(\text{Nb}_{0,15}\text{Ta}_{0,85})_2\text{O}_6$ , обычно указывают, что содержание марганца может достичь состава ( $\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}$ )  $\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Однако оловосодержащий тапиолит из Скогбеле имеет содержание марганца в группе  $\text{A}=0,74$ , что значительно превышает эту цифру. Очевидно, в данном случае решающее значение имеет олово, которое, видимо, и способствует сохранению структуры тапиолита.

### Классификация

Из рассмотрения состава тапиолитов вытекает, что в этом структурном типе помимо ниобиевой разновидности моссита среди этих минералов следует выделить еще одну разновидность — оловотапиолит.

### Физические свойства

Тапиолит-моссит в ряде случаев довольно трудно отличить по внешним признакам от колумбит-танталитов, с которыми они весьма близки по химическому составу и ряду свойств. В связи с этим знание особенностей физических свойств рассматриваемых минералов может быть очень полезным (табл. 69).

Для тапиолитов, как и для других тантало-ниобатов, существует взаимозависимость физических свойств и химического состава. В первую очередь это проявляется в зависимости плотности от содержания пятиоксида тантала. Ф. Перменжа (1955 г.) считает, что связь плотности тапиолитов с составом подчиняется уравнению И. Бермана, которое было предложено для колумбит-танталитов. Сопоставление произ-

## Физические свойства минералов структурного типа тапиолита

Свойства минералов	Тапиолит	Моссит	Старингит
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная	Тетрагональная
Параметры элементарной ячейки, А: $a$ $c$	4,737—4,764 9,183—9,250	4,711 9,12	4,742 9,535
Морфология кристаллов	Дипирамидальные, короткопризматические по (001), изредка удлинённые по оси $c$		Мелкие включения в тапиолите
Двойники	Простые и полисинтетические по (013)		—
Агрегатное состояние	Кристаллические		Кристаллический
Спайность	По (110) несовершенная		—
Штриховка	Комбинационная		—
Излом	Неровный до раковистого		—
Твёрдость, кг/мм <sup>2</sup>	724—824	—	1033—1187
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,09—7,65	6,45—6,93	—
Цвет	Чёрный, просвечивает красно-бурым		—
Блеск	Полуметаллический, алмазовидный, смоляной		—
Удельная магнитная восприимчивость, $n \cdot 10^6 \text{см}^3/\text{г}$	22,9—24,6	—	—
Диэлектрическая проницаемость	9,57—9,80	—	—
Цвет в проходящем свете	Темно-бурый до красновато-бурого и непрозрачного. Иногда окраска пятнистая		—
Показатели преломления	2,42—2,53 2,27—2,35	— —	— —
Двупреломление	0,12—0,20	—	—
Оптический знак	Одноосный (+) (—)	—	—
Плеохроизм	От темно-красного, красно-бурого, бурого и желтого до черного, темно-красного и темно-бурого	—	—
Отраженный свет	Светло-серый $R_g$ —17,5—18,9 $R_p$ —15,0—16,9 Заметно двуотражает. Сильно анизотропен с цветным оттенком от фиолетово-серого (зелено-синего) до оливково-серого, коричн. (зел.-сер.) Внутренние рефлексы темно-красно-бурые до темно-красных Двойники	—	Серый 470 546 589 650 мкм $R_g$ 14,5 13,9 13,7 13,6 $R_p$ 12,8 12,1 12,0 11,8 Слабо двуотражает. Анизотропен. Внутренние рефлексы — желто-оранжевые и буровато-красные

веденных расчетов с экспериментальными данными показывает, что отмечающиеся отклонения плотности не превышают 5% от расчетных; чаще экспериментальные значения плотности ниже вычисленных по этой формуле.

Н. С. Самсоновой (1966 г.) предложен график, связывающий величину плотности с содержанием в тапиолитах  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  (рис. 87). С нашей точки зрения, этот график дает большие ошибки, чем уравнение И. Бермана.

Спайность по (110) несовершенная. Хрупкие. Излом неровный до раковистого. Твердость 6—6,5. Микротвердость 724—824 кг/мм<sup>2</sup>. Цвет черный, просвечивает красно-бурым. Блеск полуметаллический, алмазовидный, смоляной. Магнитная восприимчивость близка к колумбитам. Диэлектрическая проницаемость 9,57—9,80. В ультрафиолетовых лучах не люминесцирует. Авторадиография с экспозицией в 13 суток потемнения на пластинке не показала.

В проходящем свете в шлифах темно-бурые до красновато-бурых, также непрозрачные (окраска иногда неоднородная). Сильно плеохроируют от светло-бурого и красно-бурого до полной абсорбции. Одноосные. Оптический знак, как и у колумбит-танталитов, непостоянен; у тапиолита из Марокко (Pergemgeat) и Верхней Вины (А. Н. Винчелл) оптический знак (+), а у тапиолита из Казахстана (Чень Де-цян) (—). Показатели преломления  $n=2,42—2,53$ ;  $n=2,27—2,33$ . Двупреломление очень высокое (0,12—0,20).

В отраженном свете сфалеритоподобные. Серовато-белые с голубоватым оттенком. Отражательная способность  $R_g=17,5—18,9$ ;  $R_p=15,0—16,9$ . Заметно двуотражает.

Сильно анизотропны с цветным эффектом от фиолетово-серого (зеленовато-синего) до оливково-серого, коричневого (зеленовато-серого). Внутренние рефлексии заметны в воздухе. Цвет их от темно-красно-бурого до темно-красного. Полируются хорошо. Вследствие хрупкости наблюдаются трещинки выкрошивания. Весьма характерны двойники. В ассоциации с микролитом имеет заметно более высокую отражательную способность.

Исследование оптических свойств тапиолитов, произведенное Р. Хатчинсоном (1955 г.) и подтвержденное рентгеноструктурными данными, позволило выявить некоторые особенности этих минералов. Он установил, что тапиолиты по фигурам поляризации и вращательным свойствам легко отличаются в полированных шлифах от колумбит-танталитов. Угол вращения плоскости поляризации у тапиолитов колеблется от 1,7 до 2,90°, а у колумбит-танталитов от 0,9 до 1,5°. Изменение угла вращения плоскости поляризации у тапиолитов, по мнению Р. Хатчинсона, связывается с различиями состава или степенью

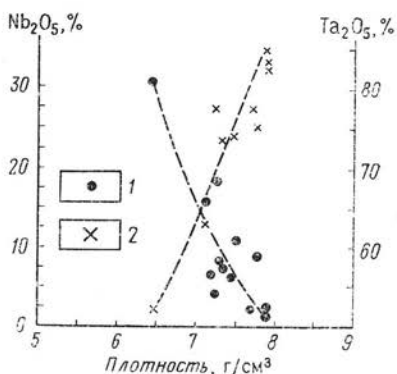


Рис. 87. Зависимость плотности тапиолита от содержания в нем пентаоксида ниобия (1) и тантала (2). По Н. С. Самсоновой, 1966

упорядоченности структуры. Сила дисперсии варьирует от соотношения в тапиолитах  $\text{FeO}$  к  $\text{MnO}$ .

Выявить зависимость других оптических свойств, в частности показателей преломления, от состава не удалось вследствие очень малого количества данных. По-видимому, это связано также и с малыми колебаниями в минералах соотношений тантала и ниобия. Можно лишь говорить о том, что оптический знак тапиолитов скорее всего зависит от валентных соотношений железа. Железо и марганец в значительной мере, видимо, определяют и характер двупреломления этих минералов.

Довольно легко тапиолиты можно отличить от колумбит-танталитов в шлифах, поскольку последние обычно двуосные, а тапиолит одноосен. В полированных шлифах тапиолит отличается постоянным наличием простых и сложных двойников и, как правило, четким двуотражением и цветным эффектом анизотропии. Макроскопически при внимательном изучении можно колумбиты отличить от тапиолита по спайности, которая отсутствует у последнего. По плотности тапиолит резко отличается от колумбита и перекрывается частично с танталитом.

### СТРУКТУРНЫЙ ТИП ЭШИНИТА

До последнего времени в литературе обсуждается вопрос о существовании изоморфного ряда между иттриевым титанониобатом — приоритом  $\text{YNbTiO}_6$  и цериевым — эшинитом  $\text{CeNbTiO}_6$ . Вопрос об изоструктурности приорит-бломстрандина и эшинита возник в связи с идентичностью пространственных групп этих минералов и близостью параметров их элементарных ячеек. Однако этих данных еще недостаточно для утверждения о существовании непрерывного изоморфного ряда, поскольку до настоящего времени не обнаружены минералы промежуточного состава. Кроме того, кристаллическая структура пока расшифрована только для эшинита.

В последнее время А. И. Комков (1966 г.) получил в гидротермальных условиях ряд синтетических соединений в системе  $\text{YNbTiO}_6$ — $\text{CeNbTiO}_6$ , которые характеризуются постепенным изменением параметров при переходе от одного к другому. Это позволяет утверждать, что в соединениях  $(\text{Y, TR})\text{NbTiO}_6$  со структурой эшинит-приорита может иметь место непрерывный изоморфный ряд, т. е. можно говорить о наличии изоструктурности эшинита с приорит-бломстрандином без разрыва смесимости в условиях гидротермальных. При синтезе из расплава (Александров, 1962) ряд разорван.

Таким образом, в структурном типе эшинита следует рассматривать два ряда изоструктурных между собой минералов: ряд эшинита и ряд приорита, считая приорит иттриевым аналогом эшинита —  $\text{CeNbTiO}_6$ .

### РЯД ЭШИНИТА

К минералам ряда эшинита помимо эшинита следует относить линдокит и их разновидности: тороэшинит, алюмолиндокит, танталлиндокит и кальциолиндокит; сюда же относится натрониобит.



## Кристаллическая структура

Определение структуры эшинита проведено В. Б. Александровым (1962) на кристаллической разновидности минерала, близкой по составу к линдокиту. Основой структуры является трехмерный каркас из В-октаэдров, статистически заселенных ионами ниобия и титана. Октаэдры через общее ребро соединены в пары, пары — через общие вершины связаны в зигзагообразные ленты, тянущиеся по направлению оси  $c$ ; через вершины же ленты сочленяются одна с другой, обра-

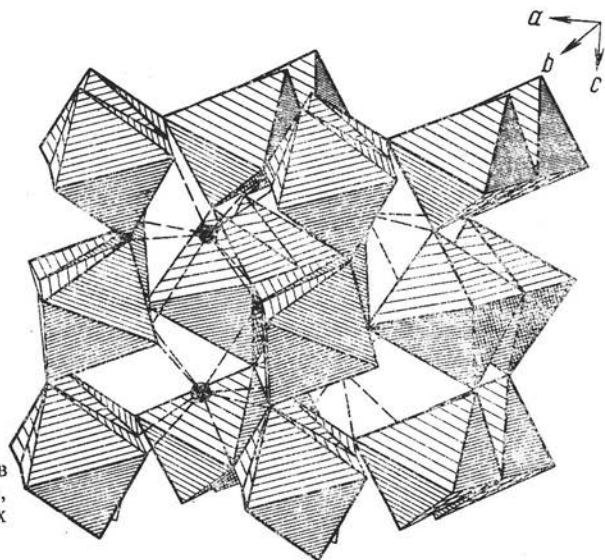


Рис. 88. Структура эшинита в аксонометрии. Показаны (Nb, Ti) октаэдры и атомы редких земель (черные кружки)

зая трехмерный каркас. Ионы А, представленные редкоземельными элементами цериевой группы, располагаются в восьмивершинниках, соединяющихся через общее ребро в цепочки, также тянущиеся в направлении оси  $c$ , но изолированные друг от друга. Каждый А-полиэдр имеет по одному общему ребру с шестью соседними В-октаэдрами. Каждый ион кислорода связан и с А- и с В-ионами. Кристаллическая структура эшинита представлена на рис. 88. Ромбическая элементарная ячейка эшинита состава  $(\text{TR}_{2,72}\text{Ca}_{0,68}\text{Fe}_{0,24}^{2+}\text{Mn}_{0,08}\text{Th}_{0,04})(\text{Nb}_{4,04}\text{Ta}_{3,98}[\text{O}_{22,6}\text{OH}_{1,4}])$  имеет размеры:  $a=5,37$ ;  $b=11,08$ ;  $c=7,56$  Å. Пространственная группа  $Pbnm$ ;  $Z=4$ .

В настоящее время можно считать доказанной изоструктурность эшинита с приорит-бломстрандином (А. И. Комков, 1966 г.). Доказательства получены путем гидротермального синтеза ( $300^\circ\text{C}$ ,  $300$  кг/см<sup>2</sup>, 20 ч) ряда соединений состава от  $\text{YNbTiO}_6$  до  $\text{CeNbTiO}_6$ . Непрерывность изменения параметров элементарной ячейки полученных соединений показывает, что в соединениях ряда эшинит — приорит между иттрием и церием имеет место непрерывный изоморфизм (А. И. Комков, 1966 г.). В табл. 70 даны размеры элементарных ячеек соединений, синтезированных А. И. Комковым.

Следует отметить, что структурный тип эшинита устойчив для соединений с цериевой группой редкоземельных элементов в позиции

Параметры элементарных ячеек соединений со структурой типа эшинита, Å

Соединения	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
YNbTiO <sub>6</sub>	5,18	10,97	7,41
Y <sub>0,75</sub> Ce <sub>0,25</sub> NbTiO <sub>6</sub>	5,23	10,98	7,45
Y <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> NbTiO <sub>6</sub>	5,28	10,98	7,48
Y <sub>0,25</sub> Ce <sub>0,75</sub> NbTiO <sub>6</sub>	5,34	10,97	7,52
CeNbTiO <sub>6</sub>	5,40	10,98	7,57

А, для соединений с иттрием и иттриевыми редкоземельными элементами в позиции А более устойчива структура типа эксенита, в кото-

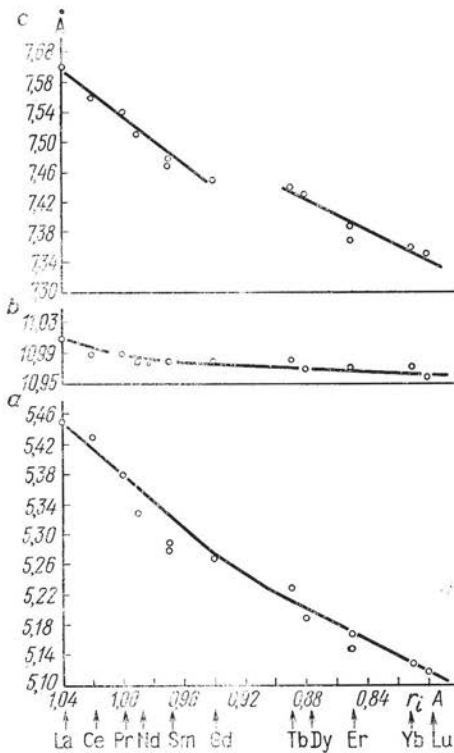


Рис. 89. Зависимость параметров элементарной ячейки синтетических соединений со структурой типа эшинита от состава катионов группы А. По данным А. И. Комкова, 1962 г.

рой и кристаллизуются титано-ниобаты иттрия и иттриевых редких земель при высокотемпературном синтезе (Александров, 1962). Титано-ниобаты иттрия и иттриевых редких земель со структурой эшинита, известные как приорит и блонстрандин, чрезвычайно неустойчивы, встречаются, как правило, в природных условиях в метамиктном состоянии и при прокаливании при температурах порядка 900°С кристаллизуются в структуре эксенита. Однако прокалывание более низкотемпературное (600—700°С) может восстановить структуру типа эшинита и для этих минералов. Следует отметить, что непрерывного перехода между структурными типами эшинита и эксенита нет. Поэтому перекристаллизация восстановленного приорита в эксенитовую структуру идет через полное разрушение, формирование кубической фазы со структурой пирохлора и последующей кристаллизации эксенитовой фазы.

Структура эшинита имеет целый ряд синтетических соединений, охарактеризованных параметрами элементарной ячейки, размеры которой определяются величиной ионного радиуса главным образом А (рис. 89).

## Рентгенометрические исследования

Минералы группы эшинита, как правило, метамиктны и изучаются по продуктам прокаливания (рекристаллизации). Структура эшинит-линдокита отличается высокой стабильностью и существенным образом не изменяется при длительном и высокотемпературном прокаливании, за исключением кальциевого линдокита, структура которого разрушается при  $900^{\circ}\text{C}$ , давая при этом две фазы: рутиловую и кубическую с  $a=10,20\text{ \AA}$ .

Раскристаллизация всех других минералов происходит, начиная с температуры  $700^{\circ}\text{C}$ ; однако при этом выявляется, что дифракционная картина еще очень слаба. Прокаливание при  $800\text{--}850^{\circ}\text{C}$  приводит к хорошей раскристаллизации эшинита и линдокита, которая сопровождается образованием кубической фазы со структурой типа  $\text{CaF}_2\text{--CeO}_2$  с размером элементарной ячейки  $10,28\text{--}10,32\pm 0,02\text{ \AA}$  ( $5,14\text{--}5,16$ ). Следует отметить, что прокаливание до высокой температуры ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) обычно приводит к исчезновению кубической фазы; которая уступает место эшинитовой.

Восстановление собственной кристаллической структуры минерала происходит тем быстрее, чем менее метамиктен образец. При значительной степени метамиктности этот процесс растягивается на больший температурный интервал и ему предшествует кристаллизация кубической фазы, отмеченной выше.

Линдокит и эшинит характеризуются идентичностью и относительно постоянством дифракционной картины (значениями  $d/n$  и  $I$ ), но наблюдается некоторое отличие дебаеграммы их от структурного аналога — синтетического  $\text{CeNbTiO}_6$  (табл. 71).

Для минералов ряда эшинита типичны следующие размеры элементарной ячейки:  $a=5,308\text{--}5,44$ ;  $b=10,79\text{--}11,08$ ;  $c=7,051\text{--}7,58\text{ \AA}$ . Размеры элементарной ячейки определены после графического индцирования дебаеграммы эшинита по методу Палатника на основе размеров ячейки эшинита, приводимых А. И. Комковым (1959 г.).

При высокотемпературном ( $1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ ) прокаливании и при прокаливании в вакууме структура эшинита, как правило, остается неизменной.

На дебаеграммах некоторых линдоцитов после эшинитовой фазы появляется в качестве второй (второстепенной) фазы — кубическая, но с меньшим размером элементарной ячейки,  $a=5,10\text{ \AA}$  — неупорядоченная структура типа пироклора, которая при дальнейшем прокаливании вновь исчезает. Это соответствует фазе иного состава, чем первая и, очевидно, может быть связано с изменением состава минерала при высокой температуре.

Линдокит по размерам элементарной ячейки близок к собственно эшиниту, хотя параметры ячейки у него несколько варьируют (табл. 72).

Увеличение параметров  $a$  от  $5,30\text{--}5,32$  до  $5,41\text{ \AA}$  и  $c$  от  $7,41\text{--}7,43$  до  $7,47\text{ \AA}$  при практически  $b=\text{const}$  может быть связано с изменениями состава минерала.

При описании структурного типа эшинита было приведено сопоставление параметров элементарной ячейки синтезированных соединений с составом А при постоянном составе В (Nb, Ti), которое показало

Значения межплоскостных расстояний минералов структурного ряда эшинита

Натрониобит*			Эшинит, при 1000° С			Линдокит, при 600° С	
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>
—	—	—	020	5,41	1	—	—
101	4,8	2	101	4,33	3	—	—
002	3,79	4	002	3,67	3	3,74	1
	3,36**	2	112	3,22	5	3,31	1
130	3,06	9	022	3,11	4	3,23	2
112	2,97	10	130	3,00	8	3,00	8
131	2,79	2	112	2,98	10	2,94	10
200	2,69	3	131	2,77	3	2,80	1
041	2,60	1	200, 122	2,66	5	2,66	2
140	2,47	1	041	2,58	2	—	—
221	2,39	3	103	2,50	2	—	—
103	2,30	1	140	2,43	3	2,44	1
0,42	2,25	2	103, 221	2,28	4	—	—
—	—	—	222	2,21	4	2,21	1
150	2,04	1	230	2,15	3	—	—
151	1,99	1	004, 231	2,07	3	2,01	3
240	1,93	3	222, 150	2,01	6	—	—
004	1,89	5	151	1,958	4	1,958	1
043	1,87	1	133, 240	1,917	3	1,911	1
143	1,76	2	004	1,877	6	1,878	6
242	1,72	6	043, 241	1,846	3	—	—
330	1,60	8	060, 213	1,800	1	—	—
			061	1,775	2	—	—
			134	1,757	1	1,743	1
			143	1,729	3	—	—
			242	1,694	7	1,694	7
			251	1,645	1	1,645	1
162	1,59	4	330, 134	1,596	9	1,596	8
204	1,544	4	204	1,540	8	1,537	5
170	1,523	4	170	1,504	2	1,504	1
171	1,481	2	171	1,474	5	1,474	1
			—	1,451	1	—	—
			—	1,420	1	—	—
			172	1,397	3	1,400	1
				1,344	3	1,333	1
				1,293	4	1,291	1
				1,275	2	—	—
				1,253	1	1,246	1
				1,236	1	—	—
			026, 334	1,211	7	1,211	4
			126	1,176	8	1,178	2
				1,161	5	—	—
				1,137	1	1,140	1
				1,127	4	—	—
				1,109	4	—	—
				1,095	6	1,088	2
				1,067	5	1,067	1
				1,045	6	1,045	4
				1,017	4	1,017	2
				1,006	6	1,005	4
				0,997	5	—	—
<i>a</i>	5,34		5,35			5,33	
<i>b</i>	—11,15		10,89			10,89	
<i>c</i>	7,57		7,47			7,51	

\* *d* и *l* — данные Г. А. Ковалева (Кухаренко и др., 1965).

\*\* Возможно является отражением кварца, так как единственное пенндцируемое отражение.

Параметры элементарной ячейки минералов  
структурного типа эшинита, Å

Параметры	Эшинит	Линдокит	
		метамиктный	кристаллический
<i>a</i>	5,29—5,35	5,38—5,41	5,26—5,415
<i>b</i>	10,89—11,01	10,86—11,03	(10,74) 10,94—11,08 (11,145)
<i>c</i>	7,45—7,50	7,41—7,51	(7,36) 7,48—7,50 (7,56—7,58)

Примечание. В скобках указаны размеры, встречающиеся в единичных случаях.

слабое влияние изменений ионного радиуса катиона А на параметр *b* и значительное на *a* и *c*. Однако природные образования — минералы группы эшинит-линдокита — представляют собой значительно более сложные по составу соединения, в которых изоморфные замещения широко развиты и в А- и в В-составляющих. Именно это явление имеет следствием отсутствие какой-либо корреляции структурных параметров (размеров элементарной ячейки — *a*, *b*, *c*, *V*) эшинитов даже со значениями средних ионных радиусов ионов А и В ( $r_iA$  и  $r_iB$ ). Данные табл. 73 представляют рассчитанные по кристаллохимическим формулам эшинитов и линдоцитов, значения  $r_iA$  и  $r_iB$  и параметры элементарных ячеек. Из этих данных можно сделать следующие общие выводы.

Таблица 73

Параметры элементарной ячейки эшинитов, Å

№ пп.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$V_A$	$r_iA$	$r_iB$	$\frac{r_iA}{r_iB}$
1	5,34 (5,32)	10,98 10,99	7,50 7,49	439,749 437,916	1,010	0,678	1,489
2	(5,33)	10,96	7,48	436,958	1,00	0,658	1,520
3	5,29	10,98	7,44	432,146	0,990	0,684	1,447
4	5,32	10,98	7,48	436,934	1,027	0,682	1,506
5	5,32	10,98	7,48	436,934	1,009	0,672	1,501
6	5,36	11,01	7,52	443,782	1,023	0,692	1,478
7	5,33	10,97	7,50	438,526	1,042	0,647	1,611
8	5,32	10,94	7,48	435,342	1,001	0,649	1,542
9	5,38	11,08	7,56	450,655	1,032	0,677	1,524
10	5,38	10,91	7,42	435,523	1,031	0,646	1,596
11	5,26	10,74	7,36	415,784	1,025	0,675	1,518
12	5,41	11,15	7,58	457,237	1,024	0,679	1,508
13	5,352	11,01	7,51	442,531	0,927	0,652	1,422
14	5,31	10,98	7,46	434,946	0,979	0,694	1,411
15	5,44	10,90	7,49	444,127	0,966	0,652	1,432
16	5,44	10,90	7,49				

1. Наибольшим постоянством отличаются размеры элементарных ячеек собственно эшинитов, наименьшие из которых относятся к наиболее богатым титаном и  $\text{Fe}^{2+}$  разностям.

2. Параметры линдоцитов и их состав претерпевают более значительные колебания, но четкой является лишь увеличение всех трех параметров у разновидностей, обогащенных ниобием. Содержания алюминия не влияют на параметры, несмотря на относительно высокие атомные количества его на формульную единицу, что ставит вопрос: а входит ли алюминий в  $\text{Nb}=\text{Ti}$  каркас минерала? Именно каркасный характер кристаллической структуры эшинита имеет своим следствием влияние на параметры прежде всего ионов В, трехмерная вязь октаэдров которых служит основой структуры, ионы А занимают как бы полости в этом каркасе. Высокие заряды этих ионов [ $\text{TR}^{3+}$  или ( $\text{U}, \text{Th}^{4+}$ )] могут, конечно, вызывать деформацию этих октаэдров и изменение параметров, но определяющими останутся ионы В.

По данным А. А. Кухаренко и др. (1965), натрониобит относится по кристаллической структуре в группу эвксенит-ферсмита (результаты рентгенографического анализа минерала получены Г. А. Ковалевым). Однако простое сопоставление наборов межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей натрониобита со стандартными данными для минералов кристаллохимической группы эвксенита позволяет считать вывод А. А. Кухаренко и других неверным, а натрониобит по структурной характеристике следует отнести в группу эшинита.

В табл. 71 дана характеристика натрониобита в сопоставлении с эталоном «эшинит», которое позволило провести индигирование отражений дебаеграммы натрониобита и определить размеры его элементарной ячейки:  $a=5,34\pm 0,03$ ;  $b=11,15\pm 0,01$  и  $c=7,57\pm 0,03$  Å. Последние цифры были использованы для проверки индигирования путем нахождения расчетных значений  $d$ , которые приведены в той же таблице.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Прокаливание метамиктных минералов структурного типа эшинит-линдокита восстанавливает их кристаллическую структуру, о чем свидетельствует полная аналогия дифракционных картин прокаленных метамиктных линдоцитов и кристаллического линдокита.

2. Рекристаллизация минералов сопровождается наряду с ромбической фазой образованием кубической фазы с  $a=5,10$  или  $10,28-10,32$  Å (неупорядоченная структура типа пирохлора или флюорит), которая при дальнейшем прокаливании, обычно выше  $900-1000^\circ\text{C}$ , полностью исчезает.

3. Линдоцит имеет дифракционную картину, подобную эшиниту, и близкие с ним размеры элементарной ячейки.

4. Размеры элементарной ячейки этих минералов колеблются в относительно широких пределах; при этом параметры эшинитов более постоянны, чем у линдоцитов, что, видимо, связано с большим постоянством состава этих минералов.

5. В гидратированных разностях линдокита после обычной кубической фазы появляется новая кубическая фаза с меньшими параметрами решетки  $a=5,10$  или  $10,19-10,20$  Å, которая также сосуществует с ромбической модификацией, а затем (выше  $1000-1100^\circ\text{C}$ ), как и

предыдущая, исчезает. Следовательно, наличие той или иной кубической фазы свидетельствует о неполном восстановлении собственной структуры минералов.

6. Выделять «иттриевый» эшинит в самостоятельную разновидность нецелесообразно. Скорее всего исследованные образцы были неоднородными и представляли собой смесь нескольких метамиктных минералов, в том числе эшинита и браннерита.

7. Натрониобит следует отнести к структурному типу эшинита.

### Химический состав

В настоящее время имеется около 40 анализов минералов ряда эшинита. По химическому составу эшинит-линдокиты относятся к титаноиобатам редких земель с преимущественным развитием редкоземельных элементов цериевой группы. Содержания титана и ниобия в них колеблются в следующих пределах:  $Nb_2O_5$  16,15—52,22%;  $TiO_2$  10,76—39,06%. Характерно преобладание ниобия над титаном; лишь в некоторых случаях (тороэшинит, кальциолиндокит и танталлиндокит) титан находится в подчиненных количествах относительно ниобия (в вес. %). Эти минералы обычно содержат незначительные количества тантала. Повышенные содержания тантала характерны для минералов, связанных с гранитными комплексами. Особенно богат танталом танталлиндокит из гранитных пегматитов.

На диаграмме (рис. 90), отражающей соотношение атомных количеств катионов группы В, все рассматриваемые минералы располагаются вдоль линии, показывающей соотношения между ниобием и титаном (поскольку тантала в них практически нет) в широкой области от 28 до 82 атомн. %  $Ti$ . Наибольшее количество анализов группируется в пределах 40—65 атомн. %  $Ti$ . В редких случаях содержание  $Ta$  достигает 5—7,5 атомн. % и только в танталлиндоките до 18 атомн. %.

Существенную роль в составе этих минералов играют редкоземельные элементы и торий (рис. 91). Содержание окислов редких земель колеблется от 15,94 до 35,75% и только в кальциолиндоките составляет 2,7%. Содержание двуокиси тория варьирует еще более широко от 0,05 до 29,56%. Уран в этих минералах практически отсутствует. Лишь в четырех анализах зафиксировано содержание окислов урана в 2,0—4%. Весьма характерно для минералов содержание  $CaO$  (0,75—13,5%), а также окислов железа 0,13—7,68%.

Следует заметить, что в содержаниях тория и кальция отмечается определенная закономерность. Обычно разности, обогащенные торием, бедны окисью кальция и наоборот.

На диаграмме, отражающей соотношение атомных количеств катионов группы А, все эти минералы занимают поле, расположенное между 40—85 атомн.% редкоземельных окислов. При этом наибольшее число анализов тяготеет к области выше 55%. Атомные количества радиоактивных элементов и кальция также подвержены существенным колебаниям (2—50 атомн. %). Повышенные содержания кальция характерны для линдокитов и особенно для кальциолиндокита, а в значительной части эшинитов содержания атомных количеств кальция составляют 10—20%. Особенно четко на этой диаграмме обособляются линдокиты по содержанию тория, количество которого в них не превы-

шает 10 атомн. %, в то время как в эшинитах оно колеблется от 10 до 30—45 % и более.

Среди минералов структурного типа эшинита обособляются две группы минералов (табл. 74):

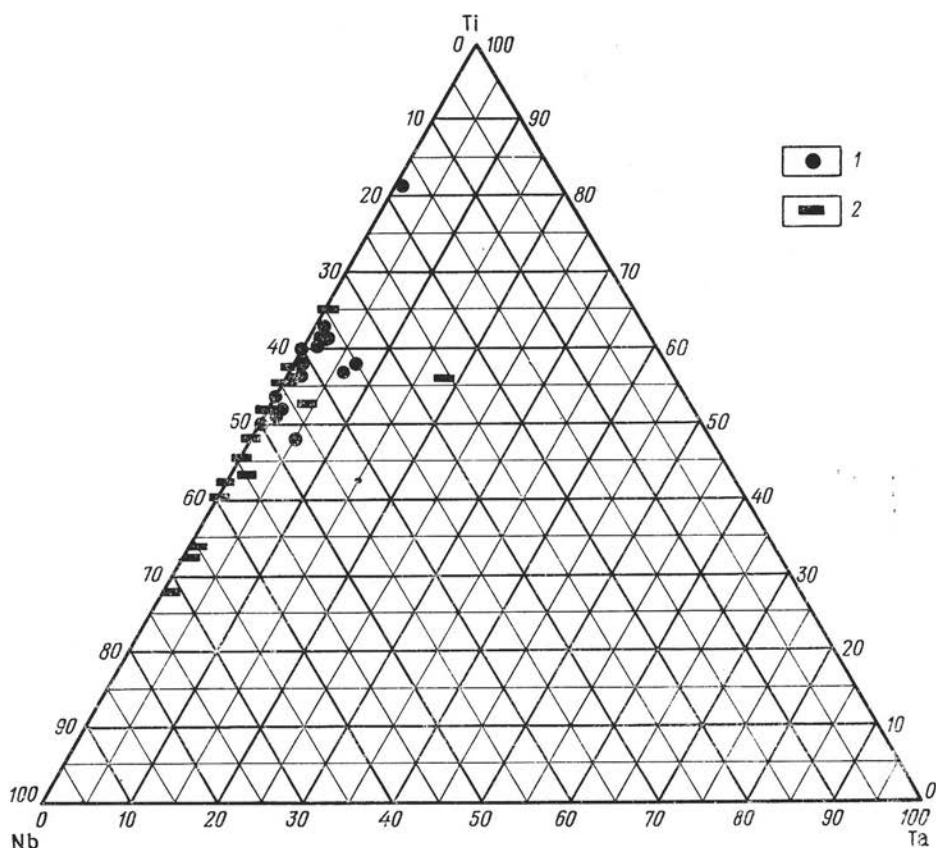


Рис. 90. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы В в эшинитах (1) и линдокитах (2) (в атомн. %)

Таблица 74

Сравнительная химическая характеристика эшинита и линдокита по основным компонентам, %

Минералы	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Эшинит	16,45—32,51	18,47—29,55	1,64—2,81 (4,40) (0,75)	15,94—29,30 (33,99) (2,17)	9,51—29,56 — —	0,55—1,65 (до 2,78) —
Линдокит	27,62—52,22	10,76—39,06	2,25—7,15 (13,49)	22,66—35,74	0,05—5,17	0,45—1,85



1) богатые торием >10 атомн. % Th (9,51—29,56 вес. %), 2) бедные торием <10 атомн. % Th (0,05—5,17 вес. %).

Первые ближе всего отвечают составу нормального эшинита, а вторые очень близки к линдокиту. Последний характеризуется низким содержанием ThO<sub>2</sub> (4,95%), повышенным содержанием CaO (4,86%) и

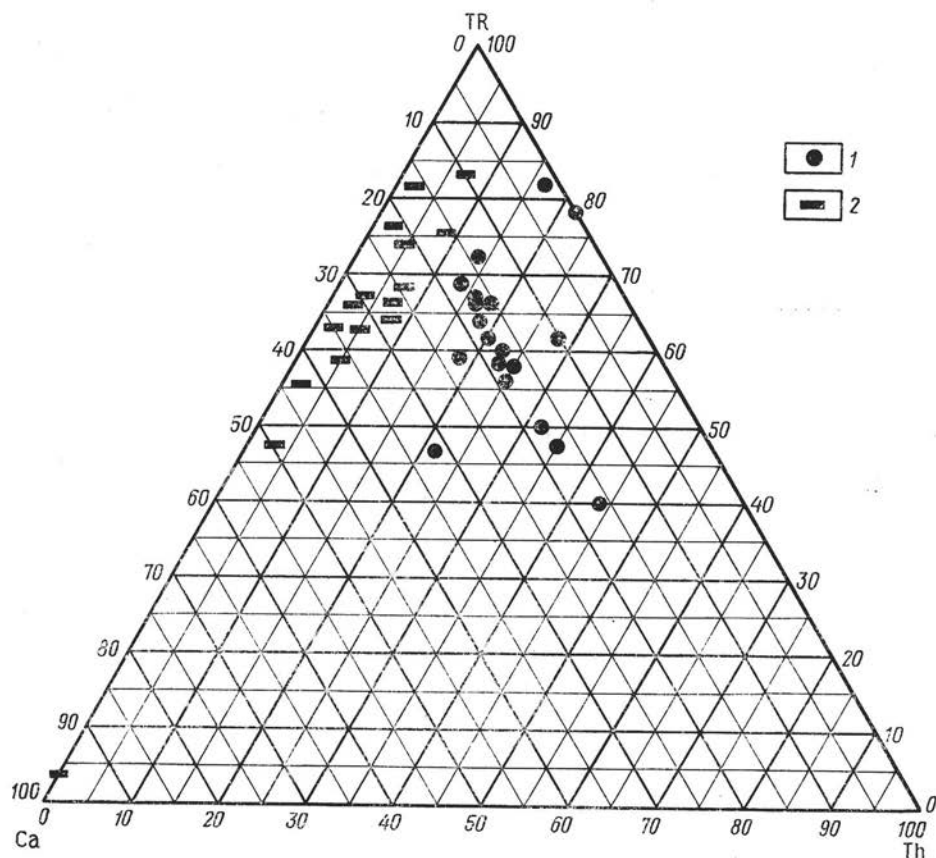


Рис. 91. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы А в эшинитах (1) и линдокитах (2) (в атомн. %)

высоким содержанием Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (41,43%), при пониженном количестве TiO<sub>2</sub> (16,39%).

Исходя из близости химического состава эшинитов, бедных торием, с линдокитом, весьма целесообразно рассматривать их как линдокиты. Выделение их в особую разновидность, отвечающую названию линдокита, вполне обоснованно, поскольку последние отличаются от собственно эшинитов также рядом физических свойств.

Изоструктурность эшинитов, содержащих большие количества тория, и линдокитов, содержащих незначительное количество тория, но обогащенного кальцием, показывает, что в природе возможны минералы с малым количеством как тория, так и кальция. И действительно,

такие разности существуют, но они отличаются обычно высокими содержаниями редкоземельных элементов. А. И. Комковым (1959 г.) был синтезирован «идеальный» эшинит, не содержащий ни тория, ни кальция —  $\text{CeNbTiO}_6$ . Исходя из этого, эшиниты можно рассматривать как разновидности этого соединения, где церий частично замещен торием и в незначительной мере кальцием, т. е.  $2\text{TR} \leftarrow \text{Ca}, \text{Th}$ . Линдокиты с этой точки зрения являются разностями, где церий замещается кальцием  $2\text{TR} \leftarrow 3\text{Ca}$ .

В природных соединениях скорее имеют место гетеровалентные изоморфные замещения:  $\text{Nb}, \text{Ca} \rightarrow \text{Ti}, \text{TR}$ ;  $\text{Nb}, \text{TR} \leftarrow \text{Ti}, \text{Th}$ , которые обуславливают замещение титана и редких земель или титана и тория в одном случае ниобием и кальцием, а в другом — ниобием и редкими землями, что в общем случае ведет к составу линдокитов.

### Состав редкоземельных элементов

Авторы располагали данными около 40 анализов по разделению редких земель в эшинитах и линдокитах<sup>1</sup>.

Характерной особенностью этих минералов является резкое преобладание в составе редкоземельных окислов редких земель цериевой группы. Содержание последних всегда превышает сумму редкоземельных элементов иттриевой группы и иттрия, а количество последнего обычно больше иттриевых редких земель. Исключение представляют линдокиты Сибири, значительно обогащенные иттрием. Содержание в эшинитах и линдокитах редких земель иттриевой группы (за редким исключением) не превышает 15% от суммы редкоземельных элементов, а в большинстве анализов обычно менее 10%. Содержания же иттрия и редких земель цериевой группы в этих минералах колеблются в широких пределах; так, количество цериевых редких земель варьирует от 33,0 до 98%, а иттрия от 1,3 до 54%.

По характеру соотношения редкоземельных окислов в эшинит-линдокитах выделяется четыре типа кривых (рис. 92). Специфической особенностью рассматриваемых минералов является довольно устойчивый состав редких земель в эшинит-линдокитах (тип I) и значительное разнообразие в составе редкоземельных элементов в линдокитах (с II по IV типы). Характер кривых закономерно изменяется от I к IV типу в основном по соотношению церия и неодимия. При этом в первом типе в минералах церий преобладает над неодимием, а в остальных типах соотношения этих элементов изменяются, что особенно резко фиксируется на кривых типа III, тип IV характеризуется двумя максимумами на Nd и Dy.

Соотношение отдельных редкоземельных элементов в этих минералах позволяет сделать следующие выводы.

1. Отчетливо выделяются две группы минералов, различающихся по сумме  $\text{La} + \text{Ce}$ . В первую группу попадают эшиниты и линдокиты I типа, а во вторую группу линдокиты всех остальных типов. Для I типа характерны содержания  $\text{La} + \text{Ce}$  40—69%, а для линдокитов

<sup>1</sup> Разделение редких земель производилось рентгеноспектральным методом. В работе используются результаты анализов Р. Л. Баринского, Дж. Батлера и других; 11 анализов выполнены Е. М. Шмелевой (ВИМС) из минералов, изучавшихся авторами.

отмечается закономерное снижение суммарного содержания La+Ce от 44,7 до 11,9% (тип II—V).

2. Для линдоцитов весьма своеобразно отношение La/Nd, колеблющееся от 0,05 до 0,45. Для эшинитов это отношение обычно выше и

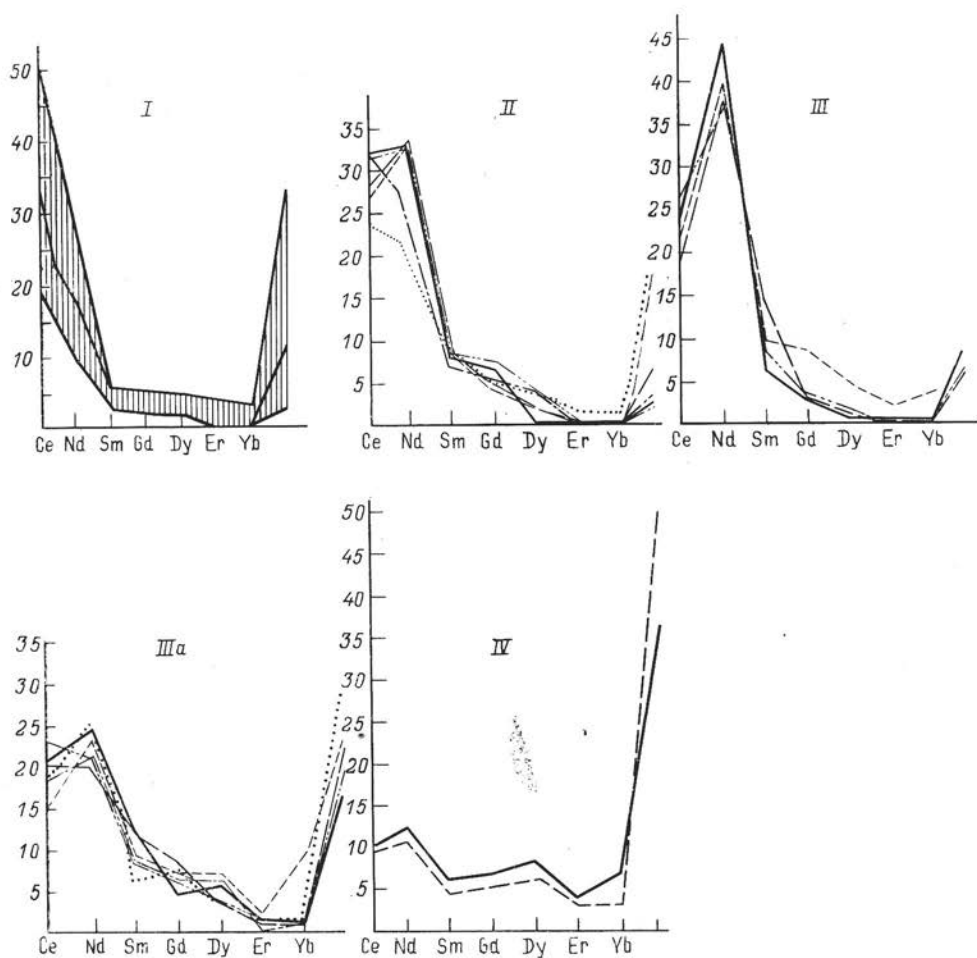


Рис. 92. Распределение четных редкоземельных элементов в эшинит-линдокитах  
 I — эшинит-линдоцит (20 анализов), II—III—IV — линдоциты, I, II, III — щелочные сиениты и их измененные разновидности, IIIa — гранитные пегматиты, IV — пегматиты щелочных сиенитов

варьирует от 0,52 до 2,2 (чаще 0,8—1,1). Исключением является эшинит, описанный Б. А. Макаровичем (1959 г.) как иттриевый (0,21), а среди линдоцитов — линдоцит из карбонатитов и алюмолиндоцит с La/Nd 1—1,12.

3. Характерно для этих минералов отношение Ce/Nd, которое также позволяет разделить эти минералы на те же две группы: а) линдоциты (со II по IV тип) — 0,50—1,20; б) эшинит-линдоциты (I типа) — 1,5—3,3. В этом случае иттриозэшинит попадает в группу эшинита. Лин-

докиты же по Ce/Nd и La/Nd, близкие к эшинитам, отличаются от них минимальными содержаниями редкоземельных элементов иттриевой группы.

В свое время Е. И. Семенов (1958 г.) отметил, что среди эшинитов (обычно цериевых) можно выделить неодимовые эшиниты, считая целесообразным рассматривать их в качестве самостоятельного минерала. Проведенные исследования подтвердили правильность этого предположения и установили, что неодимовый состав редких земель типичен для линдокита.

Таким образом, отношения La/Nd и Ce/Nd можно рассматривать для данных минералов как индикаторные.

Некоторые разновидности рассматриваемых минералов характеризуются необычно высокими соотношениями Ce/La (4,5—10) против обычных 1,35—3,75. Изменение этого отношения связано, очевидно, с условиями образования данных минералов. Замечено, что повышенные отношения Ce/La характерны для минералов, связанных с процессами изменения (альбитизацией, грейзенизацией), а также для минералов из пород гранитного ряда.

### Пересчет химических анализов

При пересчете химических анализов минералов ряда эшинита следует учитывать, что они содержат значительное количество редкоземельных элементов, в связи с чем необходимо учитывать соотношение между иттрием и всеми другими редкоземельными окислами, а также соотношение между редкими землями иттриевой и цериевой группы, так как разница в атомном весе указанных элементов существенно влияет на состав катионов. Точно так же необходимо знать степень окисления железа, которое влияет на соотношение катионов групп А и В.

Пересчеты химических анализов эшинитов и линдоцитов приводят к формуле типа  $AB_2O_6$ . Полученные формулы показывают, что количество катионов в группе А колеблется от 0,87 до 1,10. Однако большая часть анализов имеет в группе А количество катионов 0,93—1,01. Наибольшие отклонения от формулы отмечаются в одном из анализов ( $A_{1,10}B_2O_{6,05}$ ), что можно скорее всего объяснить тем, что, очевидно, здесь неправильно определена валентность железа. Этой же причиной, видимо, следует объяснить отклонения и в других случаях.

Наибольший дефицит в группе А, скорее всего, можно связать со следующим: при разделении редкоземельных элементов оказалось заниженным содержание иттрия, в результате чего средний атомный вес редкоземельных элементов повысился, а это и вызвало недостаток крупных катионов в группе А.

Обращает внимание постоянный дефицит в анионной части формулы, где количество кислорода колеблется от 5,56 до 5,97. Если даже учесть, что эшинит-линдокиты гидратированы, и принять всю воду, входящую в их состав, за гидроксил, то и в этом случае дефицит анионов в формуле не покрывается. Возможно, среди редкоземельных окислов церий представлен не только трехвалентной формой, но имеется также и  $Ce^{4+}$ . В целом для минералов ряда эшинита можно предложить формулу типа  $AB_2X_6$ , где в анионную часть, помимо кислоро-

да, входят фтор, а возможно, и гидроксил. Следует иметь в виду, что совершенно необходимо при анализе минералов определять степень валентности железа, а также церия и производить раздельное определение различных типов воды.

С учетом состава редкоземельных окислов формула эшинитов имеет вид:  $(Ce, Nd, Th, Ca)(Ti, Nb)_2O_6$ , а линдоцитов:  $(Nd, Ca)(Nb, Ti)_2O_6$ .

### Физические свойства

Физические свойства минералов ряда эшинита приведены в табл. 75, из рассмотрения которой следует.

1. Эшиниты характеризуются большим постоянством свойств сравнительно с линдоцитами, что является следствием их довольно устойчивого химического состава.

2. Эшиниты обладают повышенной плотностью, что, очевидно, связано с повышенными содержаниями в минерале тория. Среди линдоцитов необычно высокая плотность отмечается у танталлиндокита; резко пониженная у алюмолиндокита, что обусловлено высоким содержанием в минерале алюминия.

3. По удельной магнитной восприимчивости минералы этого ряда практически не различаются, что также вполне увязывается с их составом. Магнитная восприимчивость этих минералов обуславливается редкоземельными элементами цериевой группы, которые обладают невысокими величинами магнитных моментов.

4. Эшиниты встречаются исключительно в метамиктном состоянии, а среди линдоцитов наблюдаются как метамиктные, так и кристаллические разновидности. При этом кристаллические разности распространены довольно широко.

5. Эшинит и линдоцит различаются между собой по температуре рекристаллизации.

Спайность обычно отсутствует. Установлена несовершенная спайность лишь в танталлиндоките параллельно (100). Но обычно проявляется штриховка на грани (010) по (100), а в кальциолиндоките установлена слабо выраженная отдельность. Излом раковистый; у линдоцитов также неровный (занозистый) до полураковистого. Блеск смолистый, жирный, стеклянный. По цвету эшиниты, как правило, отличаются от линдоцитов. Для эшинитов более типична черная окраска, иногда с буроватым оттенком. Линдоциты обычно темно-бурые до светло-бурых и изредка черные и черно-бурые.

В связи с тем, что эшиниты являются метамиктными, они обычно изотропны. Линдоциты же бывают как изотропными (метамиктные разности), так и анизотропными (кристаллические). Окраска их в проходящем свете также различна. Эшиниты обычно темно-вишнево-красные и красно-бурые, а линдоциты темно-бурые до золотисто-бурых; иногда красноватый и оливковый оттенок. Темные разности обычно слегка прозрачны (мутные). Кристаллические линдоциты обладают плеохроизмом в бурых тонах. Знак удлинения ( $\pm$ ) свидетельствует об ориентировке (001)  $N_m$ . В шлифах отчетливо проявляется отдельность и изогнутость кристаллов (рис. 93). Двуосные, положительные, с большим углом оптических осей. Линдоциты Китая имеют малый  $2V$  (Чжан Пэй-шань 1963 г.).

Физические свойства мине

Свойства минералов	Эшинит	Торозэшинит	Линдокит метамиктный	Линдокит кристаллический
Сингония	Ромбическая	—		Ромбическая
Параметры элементарной ячейки, Å				
<i>a</i>	5,29—5,35	Дебаеграмма	5,26—5,41	5,26—5,415 (10,74) (11,45)
<i>b</i>	10,89—11,01	идентична	10,86—11,03	10,94—11,08 (7,36) (7,56; 7,58)
<i>c</i>	7,45—7,50	эшиниту	7,41—7,51	7,48—7,50
Пространственная группа	<i>Pbmn</i>	—	—	$D^{16}_{zh} - Pbmn$
Форма кристаллов	Призматическая	Неправильные выделения	Таблитчатые и призматические	Длиннопризматические до тонкопризматических и игольчатых
Спайность	Нет	—	Нет	Не установлена
Штриховка	На грани (010), по (100)	—	По удлинению	По удлинению
Излом	Раковистый	Раковистый	Раковистый, полураковистый	Неровный (зано- зистый)
Твердость по Моосу	5,5—6,6	6,2	5,9—6,4	
Твердость, кг/мм <sup>2</sup>	734—824	714	593—764	—
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,17—5,38	5,25	4,8—5,132	4,55—5,14
Блеск	Смолистый до стеклянного	Смолистый	Смолистый (жирный)	Смолистый до алмазного
Цвет	Смоляно-черный до бурого	Бурый до темно-бурого	Черный, черно-бурый, темно-коричневый	Темно-бурый до красно- и светло-бурого
Агрегатное состояние	Метамиктный	Метамиктный	Метамиктный	Кристаллический
Экзопик рекристаллизации, °С	780—815	790	763—782	—
Удельная магнитная восприимчивость, $n \cdot 10^{-6} \text{см}^3/\text{г}$	(6,2—6,7) 8,2—10,5	—	—	6,5—7,3
Диэлектрическая проницаемость	4,40—4,80	—	5,55—5,80	5,11—6,65
Показатель преломления	2,21—2,375	2,16	2,10—2,26	$n_g = 2,50—2,34$ $n_m = 2,375—2,37$ $n_p = 2,27—2,28$
Цвет в проходящем свете	Темно-вишнево-красный; красно-бурый	—	Темно-бурый, мутный	Красно-бурый, золотисто-бурый
Оптический знак	Изотропен	Изотропен	Изотропен	(+)
2 <i>V</i>	—	—	—	75° ± 2
Двупреломление	—	—	—	0,045—0,060
Отраженный свет	—	—	—	—

## ралов ряда эшинита

Танталлиндокит	Алюмолиндокит	Кальциолиндокит	Натроннобит
5,308	5,352	$5,44 \pm 0,02$	$5,34 \pm 0,03$
10,983	11,01	$10,90 \pm 0,02$	$11,15 \pm 0,1$
7,463	7,051	$7,49 \pm 0,02$	$7,57 \pm 0,03$
Уплощение по (010) призмы	Неправильные выделения и прожилки	Пластинчатые, иногда псевдокуби- ческие	Кубические и окта- эдрические (псевдо- морфозы)
Несовершенная параллельно (100)	—	Не установлена	Не выражена
Продольная	—	Слабо выраженная отдельность	—
Полураковистый	—	—	—
6,4	—	—	5,5—6
764	—	—	—
5,87	—	3,94	4,40
Стекланный	—	Жирный до смо- листого	Алмазный до смолистого
Темно-коричневый, до красно-бурого	—	Зеленовато-серый	Желтый, бурый, буро-черный
Метамиктный	Метамиктный	Кристаллический	Кристаллический
800	720	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
$2,21 < n < 2,23$	—	—	$n_g = 2,21—2,24$ $n_p = 2,10—2,13$
Оливково-бурый	—	—	Бледно-желтый, буроватый
Изотропен	Изотропен	—	(—)
—	—	Высокое	10—35°
Спайность по удли- нению, желтовато- бурые внутренние рефлексы	—	Заметно анизотропен. Двуотражения не наблюдается	0,10—0,11 —

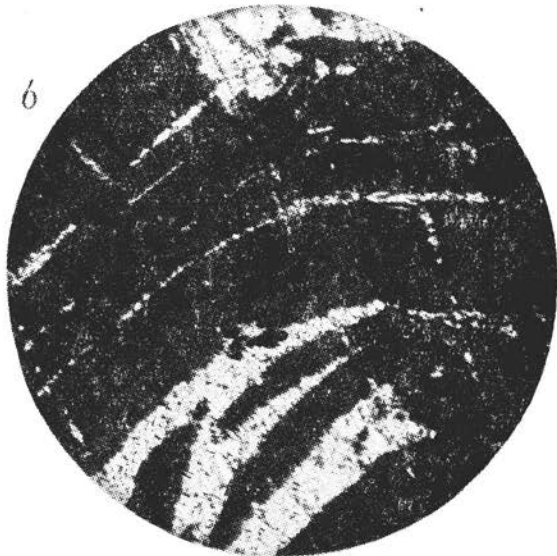
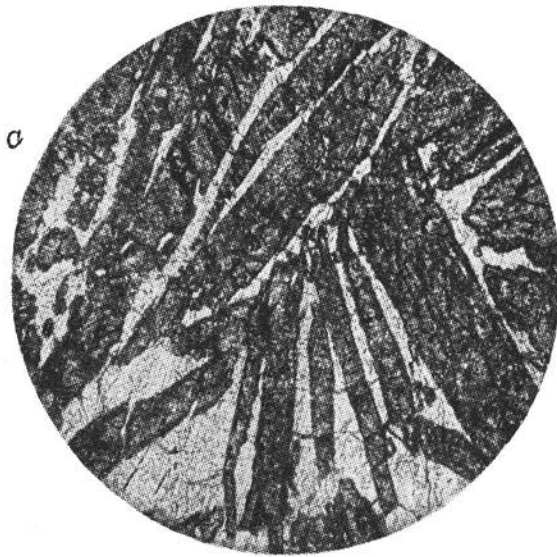


Рис. 93. Кристаллы линдокита. Прозр. шлиф, при одном николе, увел. 200



В отраженном свете светло-серые. Эшинит в ассоциации с магнетитом имеет слабый голубоватый оттенок и пониженную отражательную способность. От гематита отличается очень резко, обычно изотропен. Внутренние рефлексы буровато-красные и красные, заметны с трудом (в выбоинках и около трещинок).

Линдокит в отраженном свете сильно анизотропен; двуотражает. Внутренние рефлексы от заметных до сильных (красно-бурые до светло-бурых). Кристаллы длиннопризматического облика, обычно значительно изогнуты с отчетливой отдельностью.

Натрониобит обладает своеобразными оптическими свойствами. В проходящем свете бледно-бурый. Не плеохраирует. Двуосный (—)  $2V$  от 10 до 30—35°, дисперсия  $v > r$  сильная. Удлинение отрицательное, иногда положительное. Угасание прямое, иногда  $N_p'$  составляет с удлинением угол до 10—15°.

Термические исследования эшинита и линдокита позволили установить температуру перехода минералов из метамиктного состояния в кристаллическое, которая колеблется в пределах 755—815°С и отличается от температуры рекристаллизации других титано-тантало ниобатов. Дифференциальные кривые нагревания рассматриваемых минералов характеризуются наличием весьма плавного эндотермического эффекта в области температур от 100 до 300°С с максимумом при 200—210°С. Величина прогиба эндотермического эффекта изменяется в зависимости от степени гидратации минерала. В ряде случаев эндотермический эффект на кривых нагревания не проявляется.

Переход минерала из метамиктного состояния в кристаллическое фиксируется резким изотермическим эффектом в виде острого пика. Экзотермический эффект у линдокитов имеет максимум при температуре 763—782°С, а по данным А. Г. Жабина (1961 г.) при 735°С; для алюмолиндокита указывается температура 720°С (Еськова и др., 1964). Таким образом, экзотермическая реакция у различных линдокитов характеризуется в общем более низкими температурами, чем у эшинита; исключение представляет танталлиндокит (800°С). У эшинитов основная экзотермическая реакция несколько смещена в сторону более высоких температур (780—815°С). Кроме того, у эшинитов обычно наблюдается небольшой побочный экзотермический эффект, который предшествует основному, проявляясь при температурах 720—750°С и лишь в отдельных случаях при 760—785°С. Этот побочный эффект фиксируется в виде ступеньки около основного пика, изредка он дает самостоятельный пик.

Таким образом, процесс перехода в кристаллическое состояние в каждом конкретном случае у эшинитов растянут на большой температурный интервал (60—80° и даже на 120°), чем у линдокитов (30—50°), и происходит скачкообразно — в два приема. Рекристаллизация же линдокита происходит в более коротком температурном интервале и совершается в один прием. Природа этого явления до настоящего времени не выяснена. Возможно, она связана с особенностями состава и степенью метамиктности этих минералов.

На кривых нагревания рассматриваемых минералов часто отмечается небольшой по величине экзотермический эффект в виде плавного горба при температуре 880—950°С. Эта экзотермическая реакция, по-видимому, связана с полным восстановлением структуры эшинита

и исчезновением кубической фазы, которая обычно фиксируется на ранних стадиях рекристаллизации минерала.

Кривые обезвоживания показывают, что эшиниты и линдокиты содержат небольшие количества воды (не более 3,5%), которая целиком удаляется при нагревании до 600°С. Выше 600°С потерь в весе уже не отмечается. Основное количество воды выделяется до 300—400°С, когда потери в весе составляют от 45 до 65%.

### Классификация

Классификацию рассматриваемых минералов целесообразно проводить, исходя из состава и структурных особенностей. По соотношению катионов группы В в ряду эшинита обособляются ниобиевый

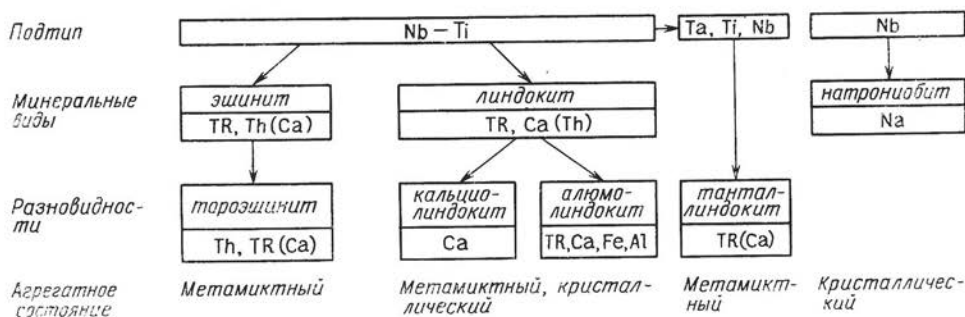


Рис. 94. Классификация минералов структурного типа эшинита

член — натрониобит и ниобо-титановые члены, различающиеся содержаниями тория (рис. 94). Один из них обогащен торием и является нормальным эшинитом, а другой содержит небольшие количества  $\text{ThO}_2$  и аналогичен линдокиту.

Здесь вполне уместно обсудить вопрос о разновидностях рассматриваемых минералов. В ряде статей последних лет описаны следующие разновидности эшинита: иттриевый эшинит (Б. А. Макарошкин, 1959 г.); ниобозэшинит (А. Г. Жабин, 1961 г.), торозэшинит, алюмоэшинит (Еськова и др., 1964), танталэшинит (Корнетова и др., 1963), кальциозэшинит (Гайдукова, 1966). Первые два названия, с нашей точки зрения, вообще излишни. Иттриевый эшинит не является исключением среди рассматриваемых минералов, поскольку по содержанию иттрия не отличается от многих эшинитов Урала и др. Ниобозэшинит также нецелесообразно выделять в самостоятельную разновидность, так как собственно эшинитов с такими высокими содержаниями ниобия не установлено, а разновидность, описанная под названием ниобозэшинита, по существу является линдокитом, для которого повышенные количества  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  именно и характерны. Торозэшинит действительно характеризуется повышенным содержанием  $\text{ThO}_2$  (29,5%, против обычных 10—20%) и, возможно, целесообразно считать его особой разновидностью. Алюмоэшинит и танталэшинит являются бесториевы-

ми разновидностями минерала ряда эшинита и поэтому должны быть отнесены к линдокиту и соответственно названы алюмолиндокитом, танталлиндокитом и кальциолиндокитом.

### РЯД ПРИОРИТ-БЛОМСТРАНДИНА

Приорит и бломстрандин представляют собой изоморфный ряд минералов, различающихся соотношением ниобия и титана. К приоритам принято относить разновидности, в которых содержание пятиоксида ниобия преобладает над двуокисью титана, а в бломстрандинах, наоборот, больше двуоксида титана.

Помимо приорита и бломстрандина к этому ряду минералов должен быть отнесен минерал синисит. Основанием к этому является структурная аналогия синисита и бломстрандина, а также близость их химического состава и физических свойств. Синисит следует считать разновидностью бломстрандина, которая характеризуется существенно цериевым составом редкоземельных элементов, тогда как бломстрандин — иттриевым.

### Рентгенометрические исследования

Рассматриваемые минералы, как правило, метамиктны и в связи с этим в естественном состоянии не дают дифракционной картины. В единичных случаях они являются кристаллическими.

Рекристаллизация приорит-бломстрандина начинается при  $600^{\circ}\text{C}$  (редко при  $500^{\circ}$ ), при этом появляется четкая (иногда слабая) дифракционная картина, которая характеризуется достаточно высокой стабильностью от образца к образцу и соответствует мономинеральному приориту. Фаза приорита существует в температурном интервале  $600\text{—}800^{\circ}\text{C}$ .

Используя размеры элементарной ячейки, определенные монокристалльным методом для приорита А. И. Комковым, графически проиндифицирована дебаеграмма минерала. Это позволило уже для ряда прокаленных образцов определить параметры, которые оказались следующими:  $a=5,16\pm 0,06$ ;  $b=10,93\pm 0,1$ ;  $c=7,36\pm 0,04$  Å.

При дальнейшем прокаливании ( $800\text{—}900^{\circ}\text{C}$ ) фаза приорита разрушается и возникает кубическая фаза со структурой неупорядоченного пирохлора и с размером элементарной ячейки  $a=10,11\text{—}10,15$  Å, которая может быть объяснена образованием сложного окисла иттриевых редкоземельных элементов.

Прокаливание до температуры  $900\text{—}1200^{\circ}\text{C}$  приводит к возникновению фазы эксенита. Последняя сосуществует с кубической фазой, обычно имеющей большие параметры решетки, чем предыдущая ( $a=10,16\text{—}10,22$  Å), и лишь в отдельных случаях с  $a=10,11\text{—}10,12$  Å. Монофазный эксенит при нагревании возникает крайне редко.

Все приориты переходят в эксенит; температура полиморфного превращения различна и колеблется от  $800$  до  $1200^{\circ}\text{C}$ . Кристаллические разности сохраняют структуру приорита неизменной до  $1100\text{—}1200^{\circ}\text{C}$ .

Значения межплоскостных расстояний образцов  
приорит-бломстрандина (700° С) и синисита  
(900° С)

Приорит — блострандин			Синисит	
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>
020	5,41	2	—	—
101, 021	4,30	3	—	—
111	3,94	1	3,67	5
130 $\beta$	3,31	2	3,27	6
112 $\beta$	3,15	4	—	—
022	3,03	3	—	—
130	2,97	8	3,00	10
112	2,883	10	2,97*	5
131	2,748	3	—	—
122	2,615	1	2,60	3
200, 041	2,581	4	2,56*	6
103 $\beta$	2,406	1	2,41	3
132	2,214	5	2,21	2
222 $\beta$	2,183	2	—	—
151 $\beta$	2,094	2	2,12	2
004 $\beta$	2,007	4	1,995	1
222	1,964	5	—	—
151	1,934	5	1,911	6
133, 240	1,888	2	—	—
004	1,835	7	1,840	5
060, 043, 214	1,815	3	1,815*	7
061	1,766	2	1,776	5
134 $\beta$	1,720	1	1,703*	4
242, 301	1,673	8	1,653	6
171 $\beta$	1,603	1	—	—
134	1,571	7	1,574	2ш
330, 312	1,547	4	1,547*	8
252	1,517	1	—	—
204	1,501	8	1,498	6
171	1,459	4	—	—
172	1,385	3	—	—
$\beta$	1,312	3	—	—
	1,281	2	1,283	5
	1,259	1	1,232	3
	1,211	1	1,222	4
	1,189	8	1,181*	4
	1,162	5	1,171	1
	1,149	3	1,149*	6
	1,123	5	1,131	1
	1,102	1	—	—
	1,093	1	1,090	1
	1,083	1	—	—
	1,067	5	1,064	1
	1,051	4	1,050*	6
	1,038	4	—	—
	1,030	4	1,028	4ш
	1,018	2	—	—
	1,008	3	1,001	1
	1,000	2	0,989*	6ш

\* Отражения кубической фазы с  $a = 10,28 \pm 0,02$  Å.

Следует подчеркнуть, что непрерывного перехода от структуры приорита к структуре эвксенита не наблюдается. Возникновению фазы эвксенита при нагревании предшествует разрушение приорита с последующим образованием кубической фазы, соответствующей, по-видимому, окислу редких земель  $\text{CeO}_2 = \text{CaF}_2$ , с размером элементарной ячейки, зависимым от ионного радиуса редкоземельного элемента. Прерывистый характер перехода приорита в эвксенит становится понятным, если принять (основываясь на идентичности пространственных групп), что кристаллическая структура приорита близка к эшиниту. Следует учитывать и следующее: структура эшинита имеет каркасный характер, в то время как структура эвксенита может рассматриваться в качестве «слоистой», построенной слоями (Ti-Nb)-октаэдров и полиэдров катионов группы А. Принципиальные различия указанных структур исключают непрерывное полиморфное превращение и объясняют наблюдавшиеся явления.

Особого внимания заслуживает минерал синисит, отличающийся более высокой температурой перехода из метамиктного состояния в кристаллическое (начальная температура рекристаллизации минерала повышается до  $800^\circ\text{C}$ ). При восстановлении первоначальной структуры минерала в температурном интервале  $800\text{—}1000^\circ\text{C}$  наряду с ромбической фазой сосуществует кубическая фаза с  $a = 10,28\text{—}10,32 \text{ \AA}$ . При дальнейшем прокаливании (выше  $1000^\circ$ ) возникает фаза со структурой синисита, близкая к приорит-бломстрандину (табл. 76). Величина параметров кубической фазы находится в полном соответствии с составом редких земель минерала и близка к цериевому ряду.

Близость значений межплоскостных расстояний синисита позволяет провести сопоставительное индцирование дебаеграммы и определить размеры элементарной ячейки минерала:  $a = 5,15$ ;  $b = 10,97$ ;  $c = 7,35 \text{ \AA}$ .

Сходство дебаеграммы и параметров решетки синисита с приоритом послужило основанием для отнесения его к ряду приорит-бломстрандина.

### Химический состав

Рассматриваемые минералы по составу являются ниобо-титанатами редких земель. В приорит-бломстрандине редкоземельные окислы представлены иттриевой группой, а в синисите — цериевой.

На диаграмме, отражающей соотношение главных катионов группы В (рис. 95), минералы располагаются вдоль линии треугольника Nb—Ti, приурочиваясь к области 50—80 атомн. % Ti. При этом бломстрандины и синисит расположены выше 65 атомн. % Ti, а приориты ниже этой области. Минералы характеризуются невысокими содержаниями Ta до 8 атомн. % в бломстрандин-синисите и до 10—12% — в приорите. В отдельных образцах приорит-бломстрандинов из СССР содержание  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  составляет 5,37—8,25 вес. %. Обычно в этих минералах присутствуют алюминий, кремний (до 3 вес. %) и олово (порядка 0,08—0,20%). Первые более типичны для приоритов, а  $\text{SnO}_2$  — для бломстрандинов. Постоянно присутствует железо, (от 0,5 до 6%). Изредка отмечаются цирконий и вольфрам.

Диаграмма, отражающая соотношение катионов группы А—Са—TR—U+Th (рис. 96), свидетельствует о том, что в состав группы А в основном входят редкоземельные окислы (более 60 атомн. %). Содержания редких земель в этих минералах варьируют от 21,5 до 36,5 вес. %. Радиоактивные элементы присутствуют в количестве до

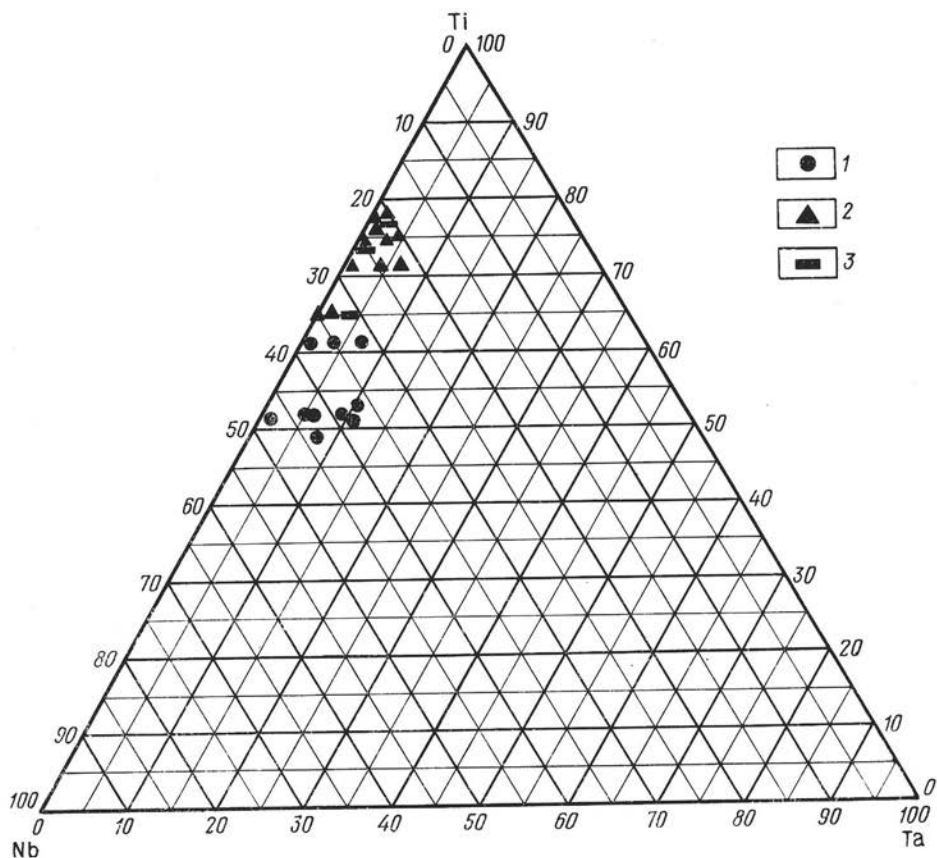


Рис. 95. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы В в приорите (1), синисите (3) и блонстрандине (2) (в атомн. %)

20 атомн. %. Более высокие содержания их наблюдаются в блонстрандинах и синисите. При этом в приорите обычно несколько преобладает уран над торием, а в блонстрандине и синисите — наоборот. В последнем абсолютные содержания урана и тория обычно выше, чем в приорите.

Окись кальция в приорит-блонстрандинах присутствует в небольших количествах (до 4,5 вес. %), что составляет до 30—35 атомн. % количеств ведущих катионов группы А. Систематически в этих минералах отмечаются окислы свинца (до 1—2%), а также окись магния и марганца (до 0,5 вес. %).

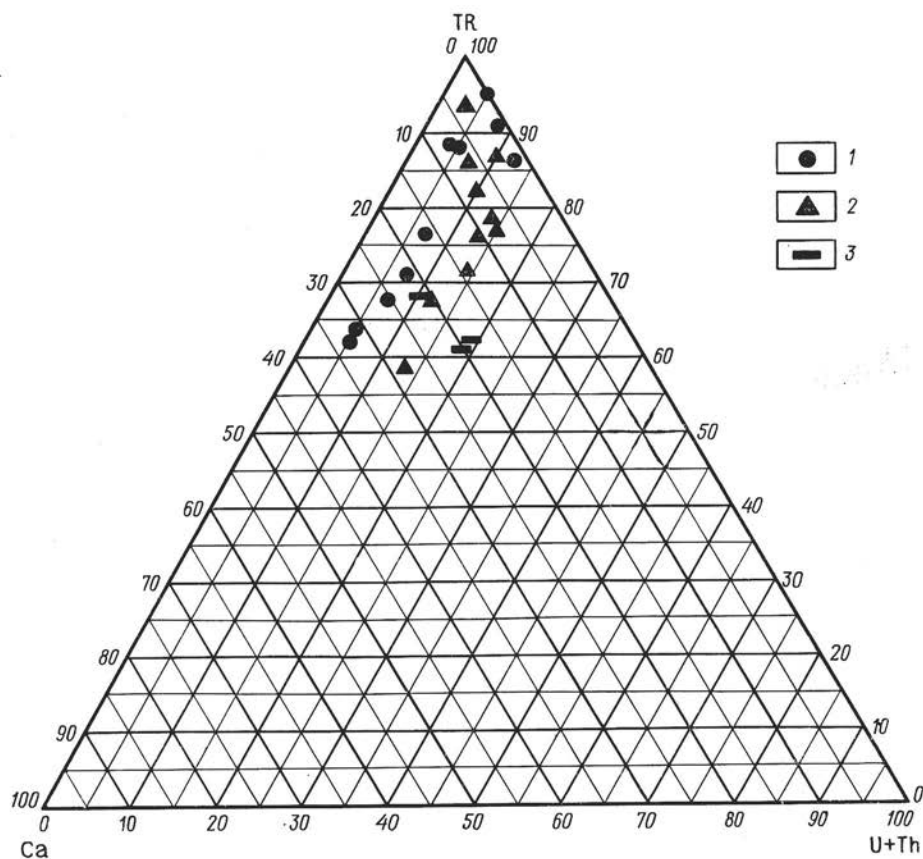


Рис. 96. Диаграмма, отражающая соотношение ведущих катионов группы А в приорите (1), синсците (3) и блонстрандине (2) (в атомн. %)

### Состав редкоземельных элементов

Состав редкоземельных элементов в приорит-блонстрандинах, показывает, что эти минералы должны быть отнесены к комплексным с резким преобладанием иттрия над всеми редкоземельными окислами и преобладанием иттриевой группы над цериевой. Повышенное количество редкоземельных элементов цериевой группы отмечается в приорите Норвегии из гранитных пегматитов.

По соотношению отдельных редкоземельных элементов среди приоритов можно выделить несколько типов (рис. 97). Кривые I—II типа различаются главным образом по соотношению иттрия. Эти кривые (без учета иттрия) характеризуются симметричным строением с резко выраженным диспрозиевым максимумом. Кривые типа III имеют существенно иной характер. Для них весьма типично резко повышенное содержание иттрия и значительное обогащение приоритов редкоземельными элементами иттриевой группы относительно цериевой. Эти кривые характеризуются слабым подъемом от церия к эрбию и иттер-

бию и резким скачком от последних к иттрию. В типе III проявляется диспрозиевый максимум. Резко отличный состав редких земель имеет синисит (IV тип). Для него типично отчетливо пониженное содержание редких земель иттриевого ряда при значительном преобладании цериевых редкоземельных окислов над иттрием. Кривая состава редкоземельных элементов синисита очень близка к линдокиту II типа.

Соотношение  $\Sigma Y/\Sigma Ce$  в этих минералах не остается постоянным. Среди приоритов намечается ряд с последовательно убывающими значениями этого коэффициента от 14 до 0,42.

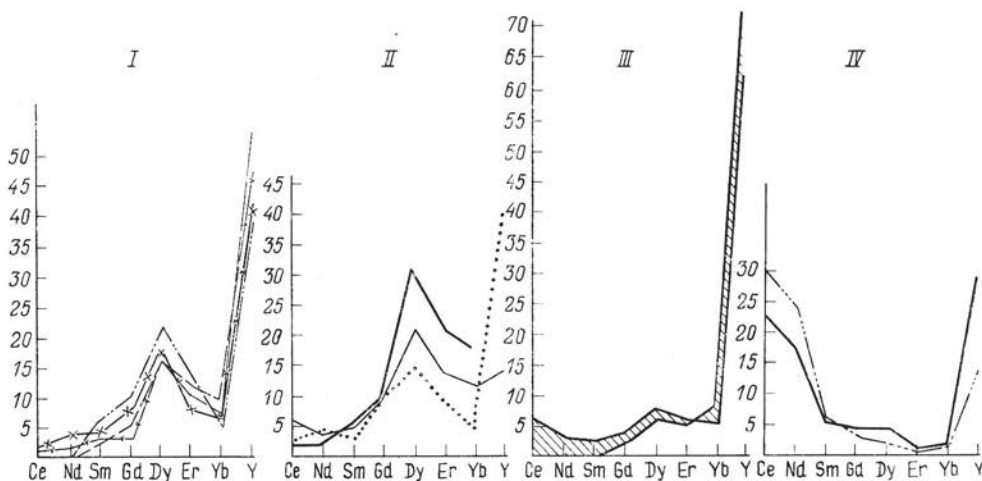


Рис. 97. Распределение четных редкоземельных элементов в приорит-бломстрандинах (I—III), в синисите (IV)

Анализ состава редкоземельных элементов ряда приорита показывает, что рассматриваемые минералы резко различаются по содержанию иттрия. Среди них можно выделить две группы: 1) с содержанием иттрия выше 60% и 2) с содержанием иттрия до 60%. Каждая из этих групп характеризуется строго определенными соотношениями иттербия к диспрозию: 0,20—0,55 (II группа); 0,70—2,43 (I группа).

Среди рассматриваемых минералов имеются образования, связанные как с гранитными пегматитами (Норвегия, Китай), так и со щелочными гранитоидами (СССР, Сибирь). Поскольку рассматриваемые минералы независимо от генезиса не обнаруживают строгой приуроченности к той или другой группе по соотношению  $\Sigma Y/\Sigma Ce$ , то скорее всего они связаны с более поздними метасоматическими процессами, проявившимися в этих образованиях.

### Пересчеты химических анализов

Пересчет химических анализов приорит-бломстрандинов и синисита, как и других титано-тантало-ниобатов, затрудняется наличием в них значительного количества редкоземельных элементов, урана и железа. Без учета состава редких земель и валентного состояния же-



леза и урана пересчеты анализов этих минералов весьма неопределенны.

Состав рассматриваемых минералов несколько отклоняется от стехиометрической формулы типа  $AB_2X_6$ . При этом фиксируется дефицит катионов в группе А и особенно в анионной части. Поскольку валентность железа в присутствии урана определять затруднительно, то вполне возможно, что железо входит в состав этих минералов в закисной форме.

### Классификация

По соотношению ниобия и титана здесь можно выделить два минеральных вида: приорит ( $Nb > Ti$ ) и блонстрандин ( $Ti > Nb$ ). Цериевый состав редкоземельных окислов позволяет рассматривать синисит как разновидность блонстрандина.

### Физические свойства

Отличить минералы структурного типа приорит-блонстрандина от эвксенит-поликраза без рентгеноструктурных исследований весьма затруднительно, так как в большинстве случаев эти минералы не имеют ясно выраженных кристаллографических форм, а по своему химическому составу и физическим свойствам они весьма близки.

В. Бреггер (Brögger, 1906 г.), впервые выделивший и изучивший эти виды, отличает приорит-блонстрандин от эвксенит-поликраза благодаря тому, что кристаллы первых вытянуты по оси  $a$  в то время как эвксениты-поликразы вытянуты по оси  $c$ .

А. Лакруа (Lacroix, 1922), следуя В. Бреггеру, также отдельно описывает эвксениты и приорит-блонстрандины из пегматитов Мадагаскара, хотя сам он склонен относить их к одному минеральному виду.

Однако проведенное рентгеноструктурное изучение этих минералов, а также исследования А. И. Комкова (1959 г.), убедительно показали, что эти минералы обладают специфическими дифракционными картинками и относятся к различным структурам.

Особенности структуры приорит-блонстрандина и эвксенит-поликраза обуславливают различные формы их кристаллов и связанные с ними различные отношения осей. Поскольку приорит и блонстрандин можно различать лишь химическим путем по соотношению ниобия и титана, а все другие свойства у них одинаковы, в табл. 77 они объединены.

Приорит-блонстрандины чаще всего встречаются в природе в метамиктном состоянии. Однако в последние годы установлены и их кристаллические разновидности. Синисит встречается только в метамиктном состоянии. Спайность не установлена. Излом раковистый, плоскораковистый. Твердость высокая — порядка 5,5—6,5. Микротвердость 724—834 кг/см<sup>2</sup>, что соответствует по шкале Мооса 6,3—6,6. Плотность 4,5—5,34 г/см<sup>3</sup>. Цвет буровато-черный до темно-бурого, бурого и желто-бурого, также с красноватым оттенком. Блеск сильный, стеклянный, иногда до алмазовидного. С поверхности иногда жирный (смолистый). Диэлектрическая проницаемость 3,56—4,96. Удельная магнитная восприимчивость  $(9,85—23,3) \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г. Очень сильно радиоактив-

## Физические свойства минералов ряда приорит-бломстрандин

Свойства минералов	Приорит-бломстрандин	Синисит
Сингония	Ромбическая	
Отношение осей $a : b : c$	0,4746 : 1 : 0,6673	
Облик кристаллов	Призматический, таблитчатый, короткопризматический; вытянуты по оси $a$	Длинностолбчатый
Спайность	Не установлена	—
Штриховка	Горизонтальная	—
Излом	Раковистый, плоско-раковистый	Раковистый
Твердость по Моосу	5,5—6,5	6,5±
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,50—5,34	4,87—5,0
Блеск	Стекланный до алмазовидного; смолистый (жирный)	Стекланный до смолистого
Цвет	Темно-бурый, до бурого. Буровато-черный, темно-красновато-бурый	Темно-бурый, красновато-бурый, бурый
Агрегатное состояние	Метамиктный, кристаллический	Метамиктный
Экзотермическая реакция, °С	473—532	724—730
Удельная магнитная восприимчивость, $\mu \cdot 10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	9,90—23,3	9,85
Диэлектрическая проницаемость	4,19—4,96	3,56
Показатель преломления	2,12—2,33 иногда 2,075 или 2,375	2,23—2,33 до 2,15
Цвет в проходящем свете	Золотистый и золотисто-бурый с красно-бурыми и темно-красными пятнами	Золотистый с красно-бурыми пятнами
Оптический знак и угол оптических осей	Изотропны или анизотропны Двуосный (—)	Изотропен
Двупреломление	В слабо анизотропных участках низкие серые цвета интерференции	
Параметры элементарной ячейки Å: $a$	5,14—5,18	5,15
$b$	10,85—11,04	10,97
$c$	7,32—7,39	7,35

вен. Авторадиография с экспозицией в 13 суток дает интенсивное потемнение пластинок.

В проходящем свете окраска обычно пятнистая — золотистая и золотисто-бурая с красно-бурыми и темно-красными пятнами, которые имеют четкие, расплывчатые контуры. Показатель преломления колеблется от 2,12 до 2,33 (изредка 2,075 или 2,375). Изотропен вследствие метамиктности. Иногда частично анизотропен, с низким двупреломлением. Прямое угасание относительно удлинения кристаллов. В отраженном свете серый (касситерито- или сфалеритоподобный).

Твердый. Полируется хорошо. Изотропен. Заметные до сильных внутренние рефлексы — желто-бурые, красновато-бурые.

В. Б. Александров (1963) изучал прокаленные до различной температуры образцы приорита в прозрачном шлифе. После прокаливания до 300°С в приорите на общем фоне изотропного вещества появляется много анизотропных участков, угасающих в одном зерне одновременно. При 450°С весь приорит становится анизотропным. При 700—800°С мутнеет, становится малопрозрачным (фарфоровидным). Окраска темноокрашенных разностей при прокаливании до 900°С светлеет. Часто появляется зеленоватый оттенок.

Призматический облик кристаллов приорита позволяет отличить их от минералов группы пирохлора и перовскита. От ромбических титанотантало-ниобатов отличимы не всегда. От самарскита и эшинита можно отличать в проходящем свете; от эвксенита по форме кристаллов, а также по дебаеграмме, снятой до температуры полиморфного превращения.

Дифференциальные кривые нагревания минералов ряда приорит-бломстрандин весьма близки к метамиктным пирохлорам. На всех кривых нагревания фиксируется эндотермическая реакция, проявленная в температурном интервале от 20 до 300°С с максимумом 200—222°С. Этот эффект, выраженный в виде плавных незначительных по величине прогибов, связан с выделением воды. Судя по кривым обезвоживания, вода в этих минералах выделяется в интервале температур от 200—300 до 600°С, при максимальном удалении воды от 300—400 до 600°С.

В интервале температур 400—600°С происходит рекристаллизация минералов. Переход из метамиктного состояния в кристаллическое сопровождается экзотермической реакцией, в результате которой на кривых нагревания появляются весьма отчетливые экзотермические пики, максимумы которых находятся в пределах 473—532°С. В зависимости от степени метамиктности образцов величина этого пика резко колеблется.

На кривых нагревания приорит-бломстрандинов отмечаются еще две экзотермические реакции с максимумами 680—780 и 900—920°С, которые проявляются не всегда достаточно отчетливо. Первая из них скорее всего связана с появлением кубической фазы и разрушением структуры приорита, а вторая — с формированием структуры эвксенита. Последняя часто отсутствует на кривых нагревания, что, по-видимому, объясняется возникновением фазы эвксенита выше 1000°С.

Несколько отличный характер кривых нагревания имеют приориты Внутренней Монголии (КНР), которые характеризуются раздвоенностью основного экзотермического пика. Соотношения между главным и побочным пиком меняются — иногда более четко выражен первый, в других случаях, наоборот, второй, а иногда они по величине одинаковы. Температура максимумов этих пиков близка к температуре рекристаллизации. Максимум главного пика 473—491, а побочного 533—576°С. С чем связана скачкообразная рекристаллизация приоритов Китая достоверно установить не удалось. Вероятно, побочный пик связан с окислением урана, а основной пик — с переходом минералов в кристаллическое состояние. Возможно, кривые нагревания приори-

тов с раздвоенным пиком свидетельствуют о содержании в них урана частично в четырехвалентной форме.

Дифференциальная кривая нагревания синисита отличается от предыдущих минералов более высокой температурой рекристаллизации, максимум которой 724—730°С. При температуре 900°С на кривых нагревания иногда фиксируется незначительный экзотермический эффект, связанный с появлением кубической фазы.

### СТРУКТУРНЫЙ ТИП БЕХИЕРИТА

В этом структурном типе известен один минерал бехиерит, представляющий собой борат тантала и ниобия  $(\text{Ta}, \text{Nb})\text{BO}_4$ . Он установлен на о-ве Мадагаскар (Mrose, Rose, 1961).

### Кристаллическая структура

Среди минералов и синтетических соединений титана, тантала и ниобия структура бехиерита выделяется своей индивидуальностью и прежде всего необычностью координации указанных ионов Ti, Ta и Nb,

а именно координационным числом 8.

По существу структура производна по структуре циркона, в которой кремний заменен на бор, цирконий — на ниобий и тантал. Таким образом, идет параллельное уменьшение ионных радиусов обоих ионов:  $r_i \text{Si } 0,42 \rightarrow r_i \text{B } 0,23$ ;  $r_i \text{Zr } 0,79 \rightarrow r_i \text{Nb } 0,69$ . Это, по-видимому, и обеспечивает сохранение структурного типа. На рис. 98 представлена структура циркон-бехиерита, в которой бор наследует тетраэдрическую координацию и ортоборатный характер этих полиэдров, не связанных непосредственно один с другим, ниобий имеет координационные полиэдры в форме восьмигранников, связанных

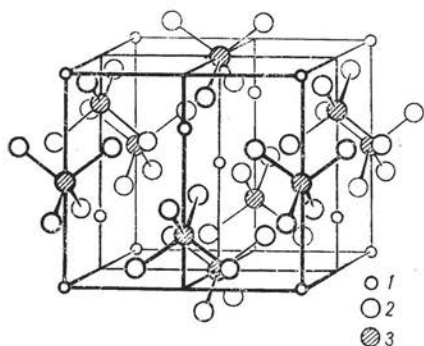


Рис. 98. Структура циркон-бехиерита.  
1 — ниобий; 2 — кислород; 3 — бор

в трехмерный каркас путем обобществления ребер и вершин. Необычная координация ниобия (координационное число, равное 8), неоправданное соотношение ионных радиусов Nb : O, вероятно, обуславливает редкость минерала.

Структура бехиерита характеризуется тетрагональной элементарной ячейкой с размерами:  $a = 6,206 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,472 \text{ \AA}$ ; пространственная группа  $I4/amd$  (Mrose, Rose, 1961).

Структура может допускать изоморфные замещения бора на малые ионы типа бериллия при замещении ниобия на обычный для него тантал. Не исключен как изоморфная примесь цирконий. Для изоморфизма в данном случае важна резкая разница в ионных радиусах A и B (в 2—3 раза).

Химический состав минерала не изучен. Известно, что Ta : Nb : Zr ~ ~ 18 : 1 : 0,4. Бехиерит представлен восьмигранными серовато-розовыми кристаллами с плотностью 7,86 г/см<sup>3</sup>. Твердость 7—7,5. Блеск алмазный. Ясная спайность по {110} и {010}. Кристаллы полупрозрачны. Одноосный (+)  $n > 2,0$ ,  $n_g - n_p$  высокое.

## СПИСОК СИНОНИМОВ

Алюмоэшиннит—алюмолиндокит  
 байерит (байэрит)—колумбит  
 блонстрандит—блонстрандин  
 бурый иттротанталит—фергусонит  
 висмутотанталит—висмутотанталит  
 вуджениит—воджинит  
 германнолит—колумбит  
 гринландит—колумбит  
 гринландит—колумбит  
 делоренцит—тантэвксенит  
 дианит—колумбит  
 дистомовая руда—эшинит  
 желтый иттротанталит—фергусонит  
 игдлоит—луещит  
 иксионит—иксиолит  
 иксионолит—икснолит  
 ильдефонсит—танталит  
 ильмениит—колумбит  
 иттроильмениит—иттротанталит  
 иттротантал—иттротанталит  
 калогеразит—симпсонит  
 калогерасит—симпсонит  
 кальциевый эшинит—кальциевый линдо-  
 кит  
 кимито—танталит—иксиолит  
 колумбат железа—колумбит  
 коппит—пирохлор  
 магнезиоколумбит—магноколумбит  
 манганомоссит—метамиктный колумбит  
 менгит—колумбит  
 ниобиевый перовскит—латрапит  
 ниобиевый перовскит—дизаналит  
 ниобит—колумбит  
 ниобпирохлор—пирохлор  
 ниобистый перовскит—дизаналит  
 ниобистый рутил—альменорутил  
 нуевит—шиикавант  
 оловожелезистый танталит—воджинит  
 оловотанталит—воджинит  
 оннеродит—срастание колумбита с са-  
 марскитом

пирохлор измененный—стронциевый пи-  
 рохлор  
 пиррит—пирохлор  
 прайорит—приорит  
 псевдowodжинит—моноклинный танталит  
 сидеротантал—танталит  
 синницит—синисит  
 синитит—синисит  
 сипилит—фергусонит  
 скогбелит—тапиолит  
 стибнионнобит—стибноколумбит  
 таммелатанталит—тапиолит  
 твердая танталовая руда—танталит  
 танталистый рутил—стриверит  
 танталополикраз—танталполикраз  
 танталпирохлор—микролит  
 танталэвксенит—тантэвксенит  
 танталэшинит—танталлиндокит  
 тантполикраз—танталполикраз  
 тирит—фергусонит  
 титанприорит—блонстрандин  
 тоддит—смесь колумбита и самарскита  
 торрелит—колумбит  
 угандит—висмутотанталит  
 уоджинит—воджинит  
 уранмикролит—джалмаит  
 уранионнобит—самарскит  
 уранотантал—самарскит  
 уранотанталит—самарскит  
 уранпирохлор—гачеттолит  
 фергусонит—фергусонит  
 фергюсонит—фергусонит  
 ферронльмениит—колумбит  
 хатдамит—микролит  
 черный иттротанталит—иттротанталит  
 эйксенит—эвксенит  
 эндейолит—пирохлор  
 эсхинит—эшинит  
 эшвегент—тантэвксенит

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров В. Б. Кристаллическая структура ферсмита. — «Докл. АН СССР», 1960, т. 132, № 3, с. 669—672.
- Александров В. Б. Кристаллическая структура эшнитта. — «Докл. АН СССР», 1962, т. 142, № 1, с. 181—184.
- Александров В. Б. Изоморфизм катионов в титано-тантало-ниобатах состава  $AB_2X_6$ . — «Докл. АН СССР», 1963, т. 153, № 3, с. 672—675.
- Багдасаров Ю. А. и др. Находка лущита в карбонатах Сибири. — «Докл. АН СССР», 1962, т. 147, № 5, с. 1168—1171.
- Барсанов Г. П. Принцип современной классификации минералов. — «Труды Минерал. музея АН СССР», 1959, вып. 9, с. 3—18.
- Барсанов Г. П., Гинзбург А. И. Торолит—танталат олова из м-ния Калбинского хребта. — «Докл. АН СССР», 1946, т. 54, № 7, с. 619—622.
- Белов Н. В. Структуры ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947, 237 с.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. — «Минерал. сб. Львовского геол. о-ва», 1950, № 4, с. 21—34.
- Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., Изд-во АН СССР, 1961, 67 с.
- Бонштедт-Куплетская Э. М. Минералогия щелочных пегматитов Вишневых гор. М., Изд-во АН СССР, 1951, 176 с.
- Бонштедт-Куплетская Э. М. К вопросу систематики минералов группы пирохлора-микролита. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1966, ч. 95, вып. 2, с. 134—144.
- Борисов С. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура симпсонита  $Al_4Ta_3O_{13}(F, OH)$ . — «Докл. АН СССР», 1962, т. 147, № 3, с. 683—686.
- Борисенко Л. Ф., Максимова Н. В., Казакова М. Е. Скандиевый иксиолит — новая разновидность тантало-ниобатов состава  $(A, B)_nO_{2n}$ . — «Докл. АН СССР», 1969, т. 189, № 3, с. 619—622.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Химические формулы минералов. Дискуссия и критика по формуле иринита. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1959, ч. 88, вып. 2, с. 207—212.
- Бородин Л. С., Казакова М. Е. Иринит — новый минерал из группы перовскита. — «Докл. АН СССР», 1954, т. 97, № 4, с. 725—728.
- Гайдукова В. С. О стронциевом пирохлоре и кальциевом эшнитте из карбонатитов. — В кн.: Очерки по геологии редких элементов. М., «Недра», 1966, с. 72—76. («Геология м-ний редких элементов», вып. 30).
- Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 2. — В кн.: Минералогия редких элементов, т. 2, ИМГРЭ. М., «Наука», 1964, с. 387—552.
- Гинзбург А. И. и др. Вольфрамоиксиолит — разновидность иксиолита. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1969, ч. 98, вып. 1, с. 63—73.
- Гинзбург А. И., Эпштейн Е. М. Карбонатитовые месторождения. — В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1968, с. 152—220.
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А. Находка кристаллической разновидности линдокита. — «Докл. АН СССР», 1962, т. 146, № 5, с. 1176—1178.
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А. Титано-тантало-ниобаты. М., «Недра», 1964, 116 с. («Геология м-ний редких элементов», вып. 23).
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А., Сморгачев И. Е. Новая модификация фергусонита —  $\beta$ -фергусонит. — В кн.: Новые данные по минералогии м-ний ред-

- ких элементов. М., Госгеолтехиздат, 1961, с. 28—29. («Геология м-ний редких элементов», вып. 9).
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А. Структурный тип самирезита.— «Рентгенография минерального сырья», 1971, вып. 8, с. 49—62.
- Еськова Е., Жабин А., Мухитдинов Г. Минералогия редких элементов.— В кн.: Минералогия и геохимия редких элементов Вишневых гор. М., «Наука», 1964, с. 81—244.
- Здорик Т. Б., Финягина Н. К. Линдокит и фергусонит в карбонатитах.— «Труды Минерал. музея АН СССР», 1966, вып. 17, с. 209—215.
- Ильменев Е. С. Штокверковое редкометалльное оруденение в нефелиновых сиенитах.— «Изв. вузов. Геология и разведка», 1958, № 11, с. 51—58.
- Кириллов А. С., Бурова Т. А. Луешиты из карбонатитов Кольского полуострова.— В кн.: Минералогия и геохимия, вып. 11, Л., Изд. ЛГУ, 1967, с. 28—39.
- Комков А. И. Структура природного фергусонита и его полиморфной модификации.— «Кристаллография», 1959, т. 4, № 6, с. 836—841.
- Комков А. И. О минералах серий эвксенит-поликразита и приорит-бломстрандита.— «Докл. АН СССР», 1959, т. 126, № 3, с. 641—644.
- Комков А. И. О параметрах элементарной ячейки и пространственной группе ферсмита и его искусственных аналогов.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1960, ч. 89, вып. 4, с. 455—458.
- Корнетова В. А. Находка форманита в СССР.— «Докл. АН СССР», 1964, т. 154, № 2, с. 359—362.
- Корнетова В. А., Александров В. Б., Казакова М. Е. О новой разновидности эшинита, богатой танталом, из гранитных пегматитов Сибири.— «Труды Минерал. музея АН СССР», вып. 14, 1963, с. 108—121.
- Кухаренко А. А., Орлова М. П., Булах А. Г. и др. Минералогия щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова и Северной Карелии.— В кн.: Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М., «Недра», 1965, с. 289—501.
- Лебедева С. И. Физические свойства (удельный вес и микротвердость) минералов группы ильменорутила-стриверита и зависимость их от состава. М., «Наука», 1968, 139 с.
- Макарошкин Б. А., Еськова Е. Я., Александров В. Б. О новой редкоземельной разновидности ферсмита.— «Докл. АН СССР», 1963, т. 148, № 1, с. 179—182.
- Макарошкин Б. А., Минеев Д. А., Александров В. Б. О цериевой разновидности фергусонита.— «Труды Минерал. музея АН СССР», вып. 16, 1965, с. 252—258.
- Максимова Н. В., Илюхин В. В. О кристаллической структуре торолита  $\text{Sn}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_7$ .— «Кристаллография», т. 12, № 1, 1967, с. 105—106.
- Матнас В. В. Оловотанталит—новая разновидность танталита. М., Госгеолтехиздат, 1961, с. 30—41. («Геология м-ний редких элементов», вып. 9).
- Матнас В. В. и др. О новом минерале магноколумбита.— «Докл. АН СССР», 1963, т. 148, № 2, с. 420—423.
- Минеев Д. А. Естественная система составов лантаноидов, распространенных в минералах. Материалы ИМГРЭ. Научные собрания, вып. 2, 1968, с. 27—53.
- Минералы (справочник). Т. II, вып. 3. Сложные окислы, титанаты, ниобаты, танталаты, антимонаты, гидроокислы. М., «Наука», 1967, с. 145—443.
- Недашковский П. Г., Минеев Д. А. и др. Новая находка магноколумбита.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1967, ч. 96, вып. 6, с. 720—723.
- Орлова М. П., Рождественский Ю. П., Баранова Е. Н. К минералогии редкометаллических карбонатитов Салланлатвинского массива (северная Карелия).— «Труды ВСЕГЕИ. Новая сер.», т. 96, 1963, 320 с.
- Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических соединений. М., Гостехиздат, 1950, 698 с.
- Римская-Корсакова О. М., Бурова Т. А., Франк-Каменецкий В. А. Луешит из карбонатитов Ковдорского массива.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1963, ч. 92, № 2, с. 173—183.
- Свешникова Е. В. и др. О титаносодержащем колумбите из щелочных массивов.— «Труды Минерал. музея АН СССР», 1965, вып. 16, с. 266—270.
- Сидоренко Г. А. О кристаллохимической классификации титано-тантало-ниобатов. М., «Недра», 1970, с. 21—29. («Рентгенография минеральн. сырья», № 7).
- Скоробогатова Н. В. Об одной разновидности редкоземельного пирохлора из албититов. М., Госгеолтехиздат, 1961, с. 152—160. («Геология м-ний редких элементов», вып. 9).

Скоробогатова Н. В. и др. О плумбопирохлоре. В кн. «Очерки по минералогии редких элементов». М., «Недра», 1966, с. 84—95. («Геология м-ний редких элементов», вып. 30).

Соседко А. Ф., Денисов А. П. Первая находка симпсонита в СССР.— «Докл. АН СССР», 1958, т. 118, № 4, с. 811—814.

Титано-тантало-ниобаты. М., Госгеолтехиздат, 1960, 167 с. («Геология м-ний редких элементов», вып. 10). Авт.: А. И. Гинзбург, С. А. Горжевская, Е. А. Ерофеева, Г. А. Сидоренко.

Тихоненков И. П., Казакова М. Е. Ниоболопарит — новый минерал из группы перовскита.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1957, ч. 86, вып. 6, с. 641—644.

Фельдман Л. Г., Коноплева И. Б. О некоторых титано-ниоботанталатах из альбитизированных амазонитовых пегматитов Восточной Сибири.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 19, «Наука», 1969, с. 86—112.

Хвостова В. А., Сретенская Н. Г. Оловосодержащий струверит из редкометальных гранитных пегматитов.— «Труды ИМГРЭ», вып. 16, 1963, с. 137—140.

Хвостова В. А. и др. Первая находка воджинита в СССР.— «Докл. АН СССР», 1966, т. 167, № 5, с. 1135—1138.

Хвостова В. А., Максимова Н. В. О минералах группы танталит-колумбита.— «Минерал. сб. Львовского ун-та», 1969, № 23, вып. I, с. 38—52.

Чесноков В. В. Сравнительная характеристика физических свойств кристаллических и метамиктных пирохлоров Вишневых гор. Тр. Свердловского горного ин-та, вып. 37, 1960, с. 183—185.

Чистякова М. Б., Казакова М. Е., Уханов Е. В. Новая находка стибниотанталита. «Труды Минерал. музея АН СССР», 1964, вып. 15, с. 251—255.

Чэнь Дэ-цянь, Сидоренко Г. А. Первая находка тапнолита в СССР.— «Минеральное сырье», 1962, вып. 4, с. 116—118.

Aleshin E., Roy R. Crystallochemistry of pyrochlore. J. Amer. Ceram. Soc., 45, 1, 1962, p. 18—25.

Arnott R. J. X-ray diffraction date of some radioactive oxide minerals.— «Am. Miner.», v. 35, N 5—6, 1950, p. 387—400.

Brandt K. X-ray studies on  $ABO_4$  compounds of rutile type and  $AB_2O_6$  compounds of columbite type. Arkiv. for Kemi, Min. och Geol., Bd. 17A, N 15, 1943.

Burke E. A. J., Kieft C., Felius R. O., Adusumilli M. S. Wodginite from north-eastern Brazil. Geologie en Mijnbouw, v. 49, N 3, 1970, p. 235—240.

Burke E. A. J., Kieft C., Felius R. O., Adusumilli M. S. Staringite, a new Sn-Ta mineral from north-eastern Brazil.— «Mineral Mag.», 37, N 288, 1969, p. 447—452.

Butler J. R. Rare earths in some niobate-tantalate.— «Miner. Mag. and Journ. of Min. Soc.», v. 71, N 240, 1958, p. 763—780.

Cerný P., Čech F., Povondra P. Review of ilmenorutile-struverite minerals. «N. Jb. Miner.», Abh. 101, 2, 1964, p. 142—172.

Fliescher M. Rare earths in the aeschynite-priorite series. The status of lyndochite.— «Mineral. Mag.», 35, N 274, 1966, p. 801—809.

Foye W. G. Manganotantalite from Portland, Connecticut.— «Am. Miner.», v. 14, N 2, 1929, p. 75.

Frenzel G. Zur Kenntnis von Bismutotantalit. «Neues Jahrbuch für Mineralogie», Stuttgart, 1955, p. 241—251.

Gasperin M. Contribution a l'etude des betafites. «Bull. Soc. franc. mineral et crist.», 81, N 4—6, 1958, p. 116—120.

Gasperin M. Contribution a l'etude de quelques oxydes doubles que forme le tantale avec l'etain l'uranium et le calcium. Application a la cassiterite et la betafite. «Bull. Soc. franc. mineral et crist.», 83, N 1—3, 1960, p. 1—21.

Goldschmidt H. J. An X-ray investigation of systems between Niobiumpentoxide and certain additional oxides.— «Metallurgia», 62, N 379, 1960, p. 241—250.

Harrison R. K., Horne J. E. T., Atkin D. Manganotantalite from Morrua, Mozambique. «Bull. Geol. Surv. Gr. Brit.», N 25, 1966, p. 77—84.

Hess H. D., Trumppour H. I. Second occurrence of fersmite.— «Am. Miner.», v. 44, No 1—2, 1959, p. 1—8.

Hogarth D. D. A study of pyrochlore and betafite.— «Canad. Miner.», 6, 1961, 610—633.

Horne J. E. T., Butler J. R. A second occurrence of lyndochite.— «Miner. Mag.», v. 34, N 268, 1965, p. 237—248.

Hurblat C. S. Ir. Bismutotantalite from Brazil.— «Am. Miner.», v. 42, 3—4, 1957, p. 178—183.



- Jager E., Niggli E., Van der Veen A. H. A hydrated barium strontium pyrochlore in a biotite rock from Panda Hill, Tanganyika.—«*Miner. Mag.*», v. 32, N 244, 1959, p. 10—25.
- Knoring O., Mrose M. Westgrenite and waylandite two new bismuth minerals from Uganda.—«*Am. Miner.*», v. 48, N 1—2, 1963, p. 415.
- Knoring O., Sahama Th., Lehtinen M. Scandian ixiolite from Mozambique and Madagascar.—«*Bull. Geol. Soc. Finland.*», N 41, 1969, p. 75—77.
- Knoring O., Sahama Th., Lehtinen M. Ferroan wodginite from Ankole, South-West Uganda.—«*Bull. Geol. Soc. Finland.*», N 41, 1969, p. 65—69.
- Knoring O. V., Sahama Th. G., Saari Esko. A note on the properties of manganotantalite.—«*Bull. Geol. Soc. Finland.*», N 222, 1966, p. 47—50.
- Lacroix A. *Mineralogie de Madagascar*. Tome I, Paris, 1922, p. 360—392.
- Machatschki F. Die Pyrochlor-Romeit Gruppe. *Chemie der Erde.*, Bd. 7, Jena, 1932, p. 56—76.
- Mélon J., Toussaint J. La thoreaulite de Kubitaka Punia, Maniema, (Congo belge) et la cristallographie de la Thoreaulite.—«*Ann. Soc. Géologique de Belgique*», 74, Bull. N 1—3, 1950—1951, p. 25—32.
- Mrose M. E., Rose H. J. Behierite (Ta, Nb)BO<sub>4</sub>, a new mineral from Manjaka, Madagascar.—«*Geol. Soc. Amer., Abstracts. Ann. Meeting, IIIA*», 1961.
- Nickel E. H., Rowland J. F., McAdam R. C. Ixiolite—a columbite substructure.—«*Am. Miner.*», v. 48, N 9/10, 1963, p. 961—979.
- Nickel E. H., Rowland J. F., McAdam R. C. Wodginite—a new tin-manganese tantalate from Wodgina, Australia and Bernice Lake, Manitoba.—«*Canad. Mineral.*», 7, 1963, p. 390—402.
- Nickel E. H. Latrappite—a proposed new name for the perovskite-type calcium niobate mineral from the Oka area of Quebec.—«*Canad. Mineral.*», 8, part. 1, 1964, p. 121—122.
- Erichsen de Oliweira O., Rocha Baptista Neysa, Baptista Augusto. Westgrenite no pegmatito de Tromba estado de Goias.—«*Ann. Acad. brasil. cienc.*», 42, N 1, 1970, p. 41—44.
- Pellas P. Sur une fergusonite anisotrope de Naegi (Japan).—«*Bull. Soc. Franc. mineral et Crist.*», t. 77, N 1—3, 1954, p. 461—473.
- Roth R. S., Waring J. L. Ixiolite and other polymorphic types of FeNbO<sub>4</sub>.—«*Amer. Miner.*», v. 49, N 3—4, 1964, p. 242—247.
- Roth R. S. Classification of perovskite and other ABO<sub>3</sub>—type compounds.—«*J. Res. Nat., Bur. Standarts*», 58, N 2, 1957, p. 45—58.
- Safiannikoff A. Un nouveau mineral de niobium.—«*Bull. seances Acad. Roy. Sci. Outre-Mer*», t. 5, N 6, 1959, p. 1251—1255.
- Safiannikoff A. et van Wambeke L. Sur un terme plombifere du groupe pyrochlore-microlite.—«*Bull. Soc. française de Miner. et de Crist.*», N 4, oct.—dec. t. 84, 1961, p. 382—384.
- Sörum H. Contribution to the mineralogy of the Söve deposits. II X-ray and thermal studies of the niobium minerals.—«*Kgl. Norske videnskab. selskabs forhandl.*», 28, N 2, 1955, p. 120—127.
- Sturdivant J. H. The Crystal Structure of Columbite.—«*Zeit. Krist.*», v. 75, 1930, p. 88—108.
- Van der Veen A. H. A study of pyrochlore.—«*Verhandel. Kon. Nederlands. Geol. Mijnbouwkundig Gehoortchap.*», Geol. Ser. 22, 1963, p. 1—188.
- Vorma Atso, Sivola Jaakko. Sukulaite—Ta<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and wodginite as inclusions in cassiterite in the granite pegmatite in Sukula Tamella in SW Finland.—«*Bull. commiss. geol. Finlande*», N 229, 1967, p. 183—187.
- Van Wambeke L., Brinck J. W. e. a. Les roches alcalines et les carbonatites du Kaiserstuhl.—«*Eur. 1827 d. f. e.*», 1964, 231 p.
- Van Wambeke L. A study of some niobium-bearing minerals of the Lueshe carbonatite deposit.—«*European Atomic Energy Community—Euratom 2110e*», 1965, 30 p.
- X-ray diffraction data cards (XRDC). Published by the American Society for Testing Materials.—«*Philadelpia set.*», 8, 1958, set. 9, 1959, Card. 103, 327 p.

## О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Предисловие . . . . .	3
Глава I. Характеристика минералов тантала и ниобия . . . . .	6
I. Общие особенности титано-тантало-ниобатов и их систематика . . . . .	6
II. Химический состав . . . . .	24
III. Состав редких земель . . . . .	33
IV. Условия образования . . . . .	39
V. Особенности диагностики . . . . .	55
Глава II. Характеристика структурных типов . . . . .	100
I. Островные титано-тантало-ниобаты . . . . .	101
Структурный тип фергусонита . . . . .	101
II. Островная — «групповая» структурная группа . . . . .	123
Структурный тип симпсонита . . . . .	123
III. Цепочечные структуры . . . . .	127
Структурный тип производный по корунду . . . . .	127
Структурный тип самирезита . . . . .	127
IV. Слоистые титано-тантало-ниобаты . . . . .	145
Структурный тип колумбит-танталита . . . . .	145
Структурный тип иксиолита . . . . .	177
Структурный тип воджинита . . . . .	183
Структурный тип самарскита . . . . .	191
Структурный тип торолита . . . . .	207
Структурный тип стибноколумбита . . . . .	211
Структурный тип ферсмит-эвксенита . . . . .	219
V. Каркасные титано-тантало-ниобаты . . . . .	235
Структурный тип перовскита . . . . .	236
Структурный тип пирохлора . . . . .	265
Структурный тип нльменорутила . . . . .	295
Структурный тип тапнолита . . . . .	304
Структурный тип эшнинита . . . . .	310
Структурный тип бехнерита . . . . .	338
Список синонимов . . . . .	339
Список литературы . . . . .	340

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Всесоюз. науч.-исслед. ин-т минерального сырья (ВИМС)

Горжевская Сусанна Александровна, Сидоренко Галина Александровна,

Гинзбург Анатолий Ильич

### ТИТАНО-ТАНТАЛО-НИОБАТЫ

(свойства, особенности состава и условия образования)

Редактор издательства *З. Д. Соломатина*

Техн. редактор *Т. Г. Сивова*

Переплет художника *А. Д. Мичурина*

Корректор *Т. М. Столярова*

Сдано в набор 24/1 1974 г.  
Формат 70×100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Уч.-изд. л. 26,71.

Бумага № 1.  
Тираж 800 экз.

Подписано в печать 2/VII 1974 г.  
Печ. л. 21,52 с вкл.  
Заказ № 51/11626—4.

Т-10078.  
Усл. п. л. 27,98.  
Цена 2 р. 97 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.  
Ленинградская картографическая фабрика объединения «Аэрогеология»