

36. *Ramdohr P.* Las especies mineralógicas Guana-
juatita y Paraguanajuatita. Com. Direct. rara la
invest. de les recur. miner. de Mexico. 1948.
Vol. 20.
37. *Strunz H.* Homöotypia Bi_2Se_3 – Bi_3Se_4 – Bi_4Se_5
U.S.W. (Platynit, Ikunolith, Laitakariite) //
Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1963. H. 7. S. 154–
157.
38. *Vorma A.* Laitakariitti, uusi Bi–Se-mineraali
Orijärveltä // Geologi. Helsinki, 1959. Vol. 11,
N. 2. S. 11–18.
39. *Vorma A.* Laitakarite a new Bi–Si-mineral //
Bull. Commis. geol. Finl. 1960. N 188. P. 1–9.
40. *Weibull M.* Om selenhaltig galenobismutit
fran Felu grufva // Geol. fören. Stockholm
förhandl. 1885. Bd. 7. S. 657–666.

УДК 549.461:548.32

С.В. РЯБЕНКО, Г.Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, Е.Н. ЗАВЬЯЛОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В ПРИРОДНОЙ СИСТЕМЕ CaF_2 – TRF_3

Природные редкоземельные разновидности флюорита, названные по составу преобладающих редкоземельных элементов (РЗЭ) иттрофлюоритом и церфлюоритом, относятся к числу редких и малоизученных минералов. Единичные находки иттрофлюорита, содержащего в своем составе около 20 мас.% $\Sigma\text{TR} + \text{Y}$, отмечались в гидротермалитах Средней Азии [9], пегматитах Японии [21], Кольского полуострова [5], полевошпатовых метасоматитах Восточной Сибири [2, 6], но достаточно он изучен не был. Наиболее детальное описание иттрофлюорита из пегматитов гранитоидного массива Украины с максимальным содержанием суммы РЗЭ 7 мас.% приведены в работах Е.П. Гурова и др. [7, 8]. Еще меньше известно о церфлюорите, выделенном лишь на основании единственного анализа флюорита, содержащем в своем составе $\Sigma\text{TR} + \text{Y} = 6,02\%$, и церий-иттриевом отношении около 2 [7].

Известно также о находке в пегматитах Южной Норвегии минерала твейтита с флюоритоподобной структурой и составом, отвечающим иттрофлюориту $\text{Ca}_{1-x}(\text{Y}, \text{TR})_x \cdot \text{F}_{2+x}$, где $x \sim 0,3$ [18]. Имеющиеся данные по твейтиту чрезвычайно противоречивы. Согласно первоначальным исследованиям, твейтит является моноклинным минералом с псевдокубической ячейкой и параметром $a_0 = 5,527 \text{ \AA}$. В дальнейшем на музейных образцах установлено, что изученный материал – многофазный и наряду с твейтитом содержит значительное количество иттрофлюорита [19]. Опираясь лишь на рентгенографическое изучение, исследователи пришли к выводу, что в действительности твейтит относится к гексагональной сингонии, а его идеализированный состав отвечает формуле $\text{Ca}_{14}\text{Y}_{15}\text{F}_{43}$.

В последние годы установлено, что редкоземельный флюорит как акцессорный минерал может быть встречен в некоторых редкометальных месторождениях, генетически связанных с приразломными кварц-полевошпатовыми метасоматитами и гранитоидами повышенной щелочности [11]. В отдельных случаях он отмечается в значительных количествах, что позволяет рассматривать его в качестве нового рудного минерала – возможного источника получения редких земель и иттрия. В этой связи изучен редкоземельный флюорит одного из месторождений Восточной Сибири.

Редкоземельный флюорит отмечается в составе гранитоподобных пород, слагающих массив линзовидной формы среди гнейсов и кристаллических сланцев нижнего протерозоя. В региональном плане массив приурочен к зоне сочленения нижнепротерозойских складчатых структур с выступом архейского фундамента [2]. Слагающие массив породы по минеральному и химическому составу близки между собой и отвечают щелочным (бескальциевым) гранитам – граносиенитам. Они характеризуются высоким содержанием SiO_2 (70–75%), Na_2O и K_2O (по 4–5%), Fe_2O_3 (2–3%), F (1–3%) и рядом рудогенных элементов с содержаниями, превышающими кларк для щелочных гранитов, – Ta, Nb, TR, Zr, Th, Be, Pb, Sn, U. Другой отличительной особенностью химического сос-

Т а б л и ц а 1

Результаты расчета дебаграмм редкоземельного флюорита из месторождения Восточной Сибири

Флюорит, ASTM-4-0864			1*		2		4		5		6		7	
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
111	3,153	94	3,15	7	3,15	7	3,15	7	3,16	7	3,17	6	3,14	9
200	—	—	—	—	—	—	—	—	2,74	<1	2,88	<1	2,72	<1
220	1,931	100	1,927	10	1,928	10	1,934	10	1,934	10	1,933	10	1,924	10
311	1,647	35	1,644	5	1,642	5	1,649	5	1,650	6	1,648	7	1,644	5
222	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,576	<1	1,562	<1
400	1,366	12	1,366	3	1,364	2	1,368	2	1,370	3	1,368	4	1,368	3
331	1,263	10	1,253	3	1,253	3	1,256	3	1,258	4	1,254	4	1,254	4
420	—	—	—	—	—	—	1,226	<1	1,225	2	1,225	2	1,223	1
422	1,1150	16	1,115	5	1,115	6	1,118	6	1,118	6	1,117	7	1,118	6
511	1,0512	7	1,052	4	1,052	4	1,053	4	1,054	4	1,053	5	1,054	5

* Номер образца.

П р и м е ч а н и е. Условные съемки: FeK α — излучение, камера РКД-57,3; диаметры препаратов (резиновые шарики, насыщенные порошком минерала, приготовленные по методу С. Химстре (Hiemstra, 1956 г.), мм: 5 — 0,2; 12 — 0,25; остальные — 0,5. При расчете дебаграмм дифрак-

тава является низкое (менее 1%), до полного отсутствия, содержание CaO, MgO, TiO $_2$, MnO, SrO. По минеральному составу это кварц-альбит-микроклиновые породы, имеющие в зависимости от наличия одного или двух темноцветных минералов аннитовые, аннит-рибекитовые, рибекит-арфведсонитовые, арфведсонит-эгириновые минерально-петрографические разновидности. В качестве аксессуарных минералов содержат тантало-ниобаты — пироксдор, колумбит, фергюсонит, эшинит, силикаты — циркон, малакон, окислы—ильменит, гематит, сульфиды — пирит, пиротин, сфалерит, галенит, фториды — криолит, флюорит, гагаринит, томсенолит, нейборит, прозопит и некоторые другие.

Редкоземельный флюорит распространен главным образом в аннитовых, аннит-рибекитовых и рибекит-арфведсонитовых разновидностях пород. Он образует неравномерную вкрапленность размером 0,01—0,3 мм, приуроченную к стыку зерен породообразующих минералов. Наиболее часто редкоземельный флюорит отмечается в зоне контакта массива с вмещающими породами, где развиты неоднородные по составу и текстурно-структурному рисунку их такситовые разновидности. В них этот минерал наряду с аксессуарной вкрапленностью слагает обогащенные участки в виде пятен изометричной формы, реже короткие ветвящиеся прожилки, размером первые см. Ассоциирует с цирконом, ильменитом, гагаринитом, монацитом, фторкарбонатами редких земель.

В отдельных зернах редкоземельный флюорит в основном бесцветный, прозрачный. Блеск стеклянный. Замутненные, полупрозрачные разности при микроскопическом изучении обнаруживают тонкозернистые сростания с другими минералами. В сегрегациях часто имеет красновато-коричневые, зеленые тона разной интенсивности, вызванные развитием гидроксидов железа и тонких прорастаний слюды по трещинкам минерала. В отличие от обычного флюорита спайность у него отсутствует, реже наблюдается весьма несовершенная по (110). Твердость повышенная, $H_{cp} = 420-440$ кг/мм 2 (по шкале Мооса ~5).

Плотность, показатель преломления сильно варьируют (см. табл. 2). Минерал — парамагнитный. В шлифах в проходящем свете бесцветный до зеленого, изотропный. При содержании РЗЭ > 30% обнаруживает слабую анизотропию с заметным двупреломлением. Люминесцирует под действием ультрафиолетовых лучей при $T = 300$ К пурпурным цветом, в рентгеновском излучении — голубым.

8		9		10		11		12		13		14	
<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
3,14	7	3,16	7	3,18	7	3,18	7	3,18	8	3,20	7	3,169	7
2,74	1	2,75	1	2,75	2	2,77	1	2,75	2	2,77	3	2,76	2
1,939	10	1,944	10	1,943	10	1,952	10	1,954	10	1,962	10	1,949	10
1,658	6	1,658	7	1,660	6	1,668	5	1,660	6	1,676	6	1,666	5
1,582	1	1,588	<1	1,588	1	1,600	1	1,594	1	1,608	1	1,609	1
1,373	~3	1,376	3	1,378	3	1,384	2	1,375	2	1,390	3	1,382	2
1,260	3	1,263	5	1,264	4	1,267	3	1,266	3	1,274	4	1,268	2
1,227	2	1,229	2	1,232	1	1,237	1	1,233	1	1,244	2	1,246	2
1,122	6	1,123	7	1,124	6	1,129	4	1,127	4	1,133	6	1,127	5
1,057	4	1,059	6	1,060	5	1,065	3	1,064	3	1,069	5	1,064	4

ционные углы уточнены по калибровочным графикам, полученным по химически чистым веществам (Na, Cl, PbS и др.). Расчет параметров решетки проведен по линиям с индексами 400, 331, 420, 422, 511.

Рентгеновское исследование редкоземельного флюорита велось методом порошка из материала, отобранного под микроскопом из зерен, подвергшихся микронзондовому анализу. Величины межплоскостных расстояний редкоземельного флюорита приведены в табл. 1, из которой видно, что дебаеграммы всех образцов соответствуют структуре флюорита. Однако у флюоритов с большим содержанием РЗЭ по отношению к чистому флюориту значения межплоскостных расстояний существенно увеличены. Это соответственно дает и увеличение параметров решетки (табл. 2). Кроме того, на этих рентгенограммах проявляются три слабых рефлекса: линии со значениями *d* около 2,77; 1,60; 1,24 Å. Их появление обусловлено заменой в структуре флюорита легких элементов (Ca) на тяжелые (TR, Y), что приводит к изменению угасания рефлексов (по аналогии с ториянитом и уранинитом). Уменьшение содержания РЗЭ в образцах флюорита ($\Sigma TR + Y \leq 18\%$) приводит к соответственному уменьшению значений межплоскостных расстояний, параметров решетки и к постепенному ослаблению интенсивностей указанных рефлексов вплоть до их исчезновения.

Химический состав редкоземельного флюорита сложный и изучен недостаточно. Несмотря на сравнительно большое количество публикаций, посвященных изучению формы вхождения редких земель во флюорит, многие вопросы остаются невыясненными, например до сих пор не установлены пределы изоморфной смесимости TRF_3 в CaF_2 , не определена схема гетеровалентного изоморфизма между Ca и TR и сопровождающая ее зарядовая компенсация.

Сравнение результатов экспериментального изучения системы $CaF_2 - TRF_3$ в различных условиях выявило существенное расхождение между ними. В экспериментально изученных "сухих" системах $CaF_2 - YF_3$ установлена широкая область устойчивости твердых растворов с флюоритовой структурой, достигающая 37 мол.% [16], а по другим данным — 50 мол.% [14]. Напротив, гидротермальный синтез той же системы выявил неожиданно узкое поле устойчивости твердых растворов $CaF_2 - TRF_3$, ограниченное для YF_3 11,3 мол.% при температуре 500°C и уменьшающееся при 300°C до 4 мол.% [12]. На этом основании сделан вывод об ограниченной возможности образования в природных условиях редкоземельного флюорита с содержанием РЗЭ, превышающим 7 мас.%.

В настоящей работе на основе детального изучения редкоземельного флюорита с помощью микроанализатора сделана попытка определить изоморфную емкость CaF_2 в

Таблица 2

Химический состав и свойства редкоземельного флюорита

Номер образца	Компоненты, мас. %						
	Ca	ΣTR	Na	Sr	Th	F	Σ
1	44,6	7,33	1,2	0,4	He обн.	47,0	100,53
2	44,9	7,39	1,1	He обн.	He обн.	46,9	100,29
	45,20	6,74	0,88	0,12	0,07	46,79	99,80
3	43,7	7,83	1,2	0,1	0,1	46,3	99,23
4	37,6	15,42	2,1	0,2	0,2	44,1	99,62
	38,25	14,64	1,41	0,09	0,17	45,12	99,86
5	35,2	18,11	2,3	0,2	0,3	44,4	100,51
	34,85	18,46	1,74	0,13	0,26	44,36	99,80
6	35,3	18,36	2,2	0,3	0,2	43,9	100,26
	38,79	14,10	1,35	0,23	0,08	44,84	99,39
7	33,2	19,98	2,3	0,1	0,2	43,6	99,38
	35,45	18,61	1,73	0,08	0,13	43,42	99,42
8	32,6	20,91	2,8	0,1	0,1	43,1	99,61
	26,58	27,87	2,96	0,15	0,22	42,13	99,91
9	32,5	22,46	1,6	0,3	0,1	43,5	100,46
	31,71	23,99	1,74	0,23	0,08	42,55	100,30
10	24,6	30,12	2,2	0,3	He обн.	41,4	98,62
	24,03	31,16	1,94	0,33	0,04	42,15	99,65
11	20,9	34,73	2,6	1,9	0,1	40,3	100,53
	18,09	36,77	2,61	2,26	0,95	39,95	100,63
12	17,1	40,33	2,2	0,3	0,1	39,1	99,13
13	17,1	41,03	3,0	0,1	0,5	38,0	99,73
	16,13	41,82	2,83	0,06	0,41	38,92	100,17
14	15,0	41,93	2,9	1,0	0,2	39,1	100,13

Примечание. Числитель — результаты микрозондового, знаменатель — микрохимического анализа (аналитик С.П. Пурусова, ВИМС). Условия анализа: микроанализаторы "Camebax", JСХА-733, ускоряющее напряжение 15 кВ, ток образца 20 нА, диаметр зонда 10 мкм. Стандарты: альбит (Na) стивеллит (Ce, La) умбозерит (Sr, Th), синтетические соединения CaF₂ (Ca, F), Y₂SiO₅ (Y), CeP₅O₁₄ (Ce), PrP₅O₁₄ (Pr), NdP₅O₁₄ (Nd), SmP₅O₁₄ (Sm), CsGdP₄O₁₂ (Gd), CsDyP₄O₁₂ (Dy),

отношении TR, а также рассмотреть вопросы, связанные с проявлением гетеровалентного изоморфизма катионной и анионной частей этого минерала.

Микрозондовый анализ редкоземельного флюорита сопряжен с большими сложностями, главными из которых являются многокомпонентность состава, высокое содержание фтора, низкая термоустойчивость. Дополнительные трудности возникают из-за взаимного наложения линий характеристического спектра лантаноидов, что определяет также и проблему измерения фона для редкоземельных элементов. Большие сложности возникают при подборе образцов сравнения, так как природные минералы не всегда могут удовлетворять с точки зрения их гомогенности и по уровню содержания отдельных редкоземельных элементов. Поэтому в качестве образцов сравнения нами использовались синтетические соединения. Гомогенность состава контролировалась на микроанализаторе путем измерения интенсивности аналитических линий по многим участкам или зернам. Анализ рентгеновского спектра редкоземельного флюорита позволил установить оптимальный набор аналитических линий и выявить участки для измерения фона.

Коэффициенты при кристаллохимических формулах (Ca, TR, Na)-1				Параметры элементарной ячейки $a_0, \text{Å}$	Показатель преломления n	Плотность d	Магнитная восприимчивость χ
Ca	TR	Na	F				
0,91	0,05	0,04	2,01	5,464	1,428	3,32	1,34
0,91	0,05	0,04	2,01	5,465	1,435	3,36	2,19
0,92	0,05	0,03	2,01				
0,90	0,06	0,04	2,01	5,470	1,436	3,31	2,09
0,81	0,11	0,08	2,00	5,473	1,444	3,40	5,07
0,84	0,11	0,05	2,08				
0,77	0,14	0,09	2,06	5,477	1,448	3,48	6,7
0,79	0,14	0,07	2,11				
0,78	0,14	0,08	2,03	5,474	1,448	3,46	7,26
0,84	0,11	0,05	2,05				
0,76	0,15	0,09	2,09	5,475	1,449	3,50	7,00
0,79	0,14	0,07	2,04				
0,73	0,17	0,11	2,02	5,493	1,452	3,67	9,74
0,64	0,24	0,12	2,13				
0,76	0,18	0,06	2,13	5,502	1,457	3,57	11,5
0,74	0,19	0,07	2,09				
0,62	0,28	0,10	2,20	5,508	1,461	3,94	11,47
0,62	0,29	0,09	2,20				
0,57	0,31	0,12	2,24	5,532	1,470	4,12	13,6
0,53	0,34	0,13	2,33				
0,47	0,42	0,11	2,26	5,519	—	—	—
0,48	0,37	0,15	2,26	5,558	1,485	4,24	13,7
0,47	0,39	0,14	2,38				
0,43	0,43	0,14	2,31	5,527	—	4,28	—

CsHoP₄O₁₂ (Ho), Er₂O₃ (Er), Yb₂O₃ (Yb). Аналитические линии: K_{α} — Na, Ca, F; L_{α} — Y, Sr, La, Ce, Dy, Er; L_{β} — Pr, Nd, Sm, Gd; M_{α} — Yb, Th. Пересчет относительных интенсивностей на концентрации проводится по программе ZAF на ЭВМ ЕС-1022, на фтор — по программе CZAFM математического обеспечения микроанализатора JCSA-733. При определении содержаний гадолиния учитывалось наложение аналитической линии HoL_α на GdL_β. Обр. 12 — из коллекции Т.Н. Шуриги (ВИМС).

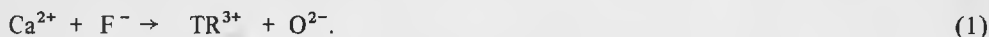
При изучении редкоземельного флюорита с помощью флуоресцентного рентгеноспектрального анализа выяснилось, что ряд элементов (Eu, Tb, Tm, Lu) содержится в нем практически на уровне предела обнаружения микрозондовым методом. В то же время запись рентгеновского спектра показала, что именно для этих элементов необходимо учитывать возможность наложения линий спектра РЗЭ на аналитическую линию. Поэтому определение Eu, Tb, Tm, Lu микрозондовым методом не проводилось, а были использованы данные по содержанию этих элементов, полученные спектральным анализом.

Особое внимание в исследуемых образцах было уделено анализу фтора, так как его аналитическая линия относится к наиболее длинноволновой области спектра, для которого массовые коэффициенты ослабления очень велики и недостаточно точно установлены. С целью уменьшения аналитической ошибки в связи с неопределенностью массовых коэффициентов ослабления в качестве образцов сравнения нами использовались синтетические соединения CaF₂ и химически проанализированный минерал гагаринит,

чрезвычайно близкий по составу к исследуемым образцам. Кроме того, для микрохимического анализа были отобраны мономинеральные фракции, часть материала которого была проанализирована на микроанализаторе.

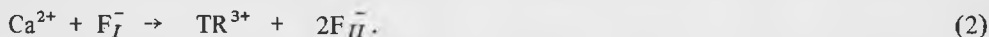
Результаты микрозондового и химического анализов приведены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, для большинства образцов наблюдается хорошая сходимость результатов анализов. Исключение составляют обр. 6, 8, 11, обнаруживающие заметные расхождения по содержаниям Са, ΣTR , F. Устанавливаемые расхождения, как показали микрозондовые исследования, объясняются переменным составом изученных образцов не только в разных пробах, но иногда и в отдельных зернах одной пробы.

Расчет анализов проводился исходя из суммы катионов, равной 1. Как видно из приведенных данных (см. табл. 2), для всех образцов редкоземельного флюорита устанавливается переменность состава, выражающаяся прежде всего в изменении содержания кальция и редких земель. Первоначально предполагалось, что недостающая валентность в катионной части, возникшая в результате замещения $Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+}$, компенсируется вхождением дополнительных атомов F^- в вакантные октаэдрические пустоты, [20]. В дальнейшем Н.В. Беловым [3] была показана несостоятельность данной схемы изоморфизма и высказано предположение о компенсации избыточного заряда путем частичного замещения фтора кислородом:

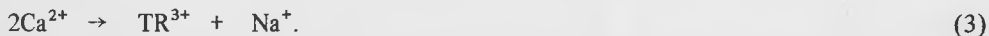


Последняя схема была подтверждена также экспериментально [17].

Более поздними рентгенографическими исследованиями В.Б. Александрова и др. [1] синтетического монокристалла со структурой флюорита $Ca_{0,607} Ce_{0,393} F_{2,393}$ был установлен новый тип изоморфного замещения. Согласно последнему, один из анионов исходной структуры заменяется на два аналогичных аниона по схеме



Пересчет анализов выявил нестехиометричность состава всех исследованных образцов редкоземельных флюоритов. Причем количество "избыточного" фтора оказалось значительно меньше, чем суммарное количество РЗЭ. Это находится в противоречии не только со схемой (2), но и с формулой редкоземельного флюорита — $Ca_{1-x} TR_x F_{2+x}$. Поэтому, предполагая возможность вхождения атомов кислорода в структуру минерала по схеме (1), нами особое внимание было уделено определению этого элемента в исследуемых образцах. Измерение интенсивности аналитической линии OK_{α} в редкоземельных флюоритах и в минералах, близких им по составу, но заведомо не содержащих кислорода, выявило, что содержание кислорода даже в образцах с аномально высоким содержанием РЗЭ не превышает фоновых. В то же время присутствие в исследованных образцах в заметных количествах натрия, катиона более низкой валентности, чем кальций, дает возможность предположить, что в данном случае также проявлен изоморфизм по схеме



Этот тип изоморфизма затрагивает только одну систему атомов, поэтому в природе должен осуществляться легко. Последнее также согласуется с экспериментальными работами. Введение в систему $CaF_2 - TRF_3 - H_2O$ натрия приводит к повышению изоморфной смесимости TRF_3 в CaF_2 . Действительно, пересчет анализов при учете схемы изоморфизма (3) показывает хорошее соответствие между количеством "избыточного" фтора и суммарным содержанием РЗЭ.

Устанавливаемые аномально высокие содержания TR в ряде образцов флюорита не могут быть обусловлены гетерогенностью природного материала по следующим причинам:

1) непрерывность твердого раствора со структурой CaF_2 в исследованных образцах подтверждается линейной зависимостью (рис. 1) увеличения параметра a_0 (5,464—

Рис. 1. Диаграмма зависимости параметра элементарной ячейки (1), магнитной восприимчивости (2) редкоземельных флюоритов от содержания в них суммы редких земель и иттрия

Цифры на диаграмме соответствуют номерам образцов в табл. 2

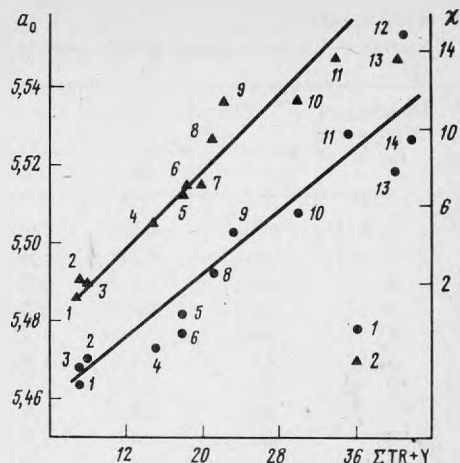


Рис. 1.

Рис. 2. Диаграмма зависимости плотности (1), показателя преломления (2) редкоземельных флюоритов от содержания в них суммы редких земель и иттрия

Рис. 3. Диаграмма состава лантаноидов в редкоземельных флюоритах

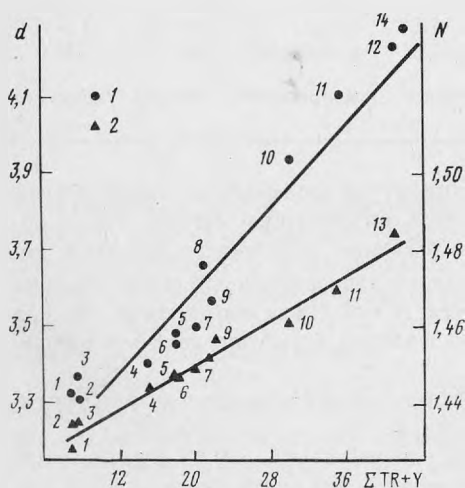


Рис. 2.

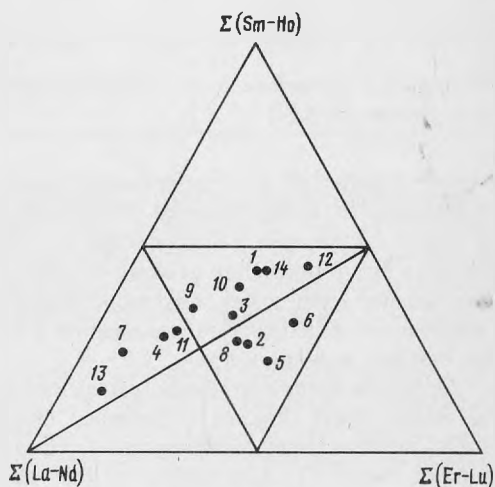


Рис. 3.

5,558 Å) в зависимости от увеличения содержания РЗЭ (7,33–41,93 мас.%), что хорошо согласуется с экспериментальными данными [16];

2) гомогенность всех исследованных зерен редкоземельного флюорита проверялась на микроанализаторе JСХА-733 по изображениям в обратнорассеянных электронах методом, весьма чувствительным к фазовой неоднородности состава;

3) на рентгенограммах порошка, отобранного из участков, подвергшихся анализу, дополнительных отражений, свидетельствующих о присутствии фазовой примеси TR-содержащих минералов, обнаружено не было.

В настоящее время экспериментально установлено существование высокотемпературного соединения $\alpha\text{-NaYF}_4$, имеющего неупорядоченную кубическую структуру флюоритового типа [15].

Сопоставление значения объемов элементарной ячейки $\alpha\text{-NaYF}_4$ и CaF_2 с параметрами a_0 соответственно 5,448 и 5,4629 Å дает возможность предполагать, что присутствие во флюорите $\alpha\text{-NaYF}_4$ в виде твердого раствора приведет к уменьшению размера элементарной ячейки. Экспериментально было показано, что редкоземельный флюорит, синтезированный в системах с натрием, имеет пониженное значение a_0 [4]. В то же

Таблица 3

Состав РЗЭ в редкоземельном флюорите (мас. %)

Номер образца	Компоненты							
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu*	Gd
1	3,4	0,1	0,4	0,1	0,4	0,1	0,01	0,8
2	2,6	0,4	1,0	He обн.	0,6	0,3	0,01	0,7
3	3,3	0,3	0,9	”	0,6	0,4	0,01	0,2
4	6,1	1,0	2,3	0,3	1,3	0,5	0,03	0,6
5	8,0	0,9	1,7	0,2	1,0	0,3	0,02	0,7
6	9,0	0,4	1,2	0,1	0,8	0,4	0,03	0,6
7	7,6	1,9	3,7	0,2	1,9	0,7	0,03	1,2
8	10,6	0,8	1,9	0,2	0,8	0,5	0,05	1,0
9	8,6	1,5	3,8	0,3	1,6	0,5	0,03	1,4
10	17,2	0,8	2,0	0,3	1,2	0,7	0,05	1,4
11	13,2	1,9	5,5	0,8	3,2	1,1	0,05	2,0
12	26,7	0,2	0,9	0,2	0,8	0,9	0,03	1,6
13	9,8	5,3	12,1	1,4	5,1	1,2	0,05	1,3
14	23,3	0,8	2,0	0,2	1,6	0,9	0,08	2,4

*Элементы приведены по данным количественного спектрального анализа, аналитик В.А. Гостева (ВИМС).

время вхождение редкоземельных элементов в структуру флюорита по схеме (2) сопровождается существенным увеличением параметра элементарной ячейки. Таким образом, каждый тип изоморфизма в отдельности вызывает деформацию решетки, но, так как эти деформации действуют в противоположном направлении при совместном их проявлении, они в какой-то мере компенсируются. В этой связи изоморфная емкость природного флюорита по отношению к РЗЭ, на наш взгляд, будет определяться наличием или отсутствием натрия.

С учетом предполагаемых замещений вся область составов редкоземельного флюорита может быть описана следующей брутто-формулой: $Ca_{1-(x+2y)}Na_yTR_x + yF_{2+x}$, где x соответствует замещению по схеме (2) и варьирует от 0,05 до 0,43, а y — замещению по схеме (3) и варьирует от 0,04 до 0,15. Конечный член ряда в случае полной совместной реализации двух схем изоморфизма приведет к соединению $NaTR_3F_{10}$. Подобное соединение — KTb_3F_{10} — было получено искусственно и по рентгенографическим исследованиям характеризуется флюоритоподобной сверхструктурой с увеличенной в 2 раза по сравнению с флюоритом элементарной ячейки при сохранении пространственной группы симметрии [13].

Состав РЗЭ в изученных образцах флюорита из Восточной Сибири изменяется довольно широко (табл. 3). Наиболее часто встречаются редкоземельные флюориты, в составе которых иттрий и редкие земли иттриевой группы преобладают над редкими землями цериевой группы. На тройной диаграмме фигуративные точки составов изученных образцов в основном располагаются в центральной части, указывают на комплексный состав лантаноидов (см. рис. 3). Помимо редкоземельных элементов, в составе изученных образцов отмечаются стронций и торий, изоморфно замещающие кальций. Но, так как их количество невелико, в расчетах формул они объединялись с кальцием.

Изоморфное вхождение в состав флюорита РЗЭ вызывает изменение физических свойств, в том числе плотности, показателя преломления и магнитной восприимчивости. Как видно из приведенных диаграмм (рис. 2, 3), при увеличении суммарного содержания РЗЭ во флюорите пропорционально возрастают его плотность и показатель преломления. Эти соотношения не всегда выдерживаются в линейной зависимости, что, по-видимому, обусловлено изменяющимся составом РЗЭ и изоморфизмом по двум различ-

Компоненты							ΣTR	Средняя атомная масса TR
Tb*	Dy	Ho	Er	Tm*	Yb	Lu*		
0,09	0,6	0,2	0,4	0,13	0,5	0,1	7,33	115,91
0,08	0,5	0,1	0,4	0,13	0,4	0,17	7,39	121,73
0,02	0,5	0,1	0,4	0,13	0,8	0,17	7,83	117,86
0,07	1,2	0,1	0,8	0,23	0,8	0,09	15,42	118,19
0,09	1,4	0,1	1,4	0,33	1,6	0,37	18,11	116,75
0,09	1,7	0,2	1,3	0,32	1,8	0,42	18,36	113,82
0,12	0,9	0,2	0,6	0,07	0,8	0,06	19,98	118,18
0,15	1,4	0,2	1,1	0,23	1,6	0,38	20,91	112,57
0,22	1,6	0,2	1,1	0,24	1,1	0,27	22,46	119,06
0,2	2,8	0,4	1,5	0,26	1,1	0,21	30,12	108,76
0,34	2,6	0,2	1,9	0,30	1,4	0,24	34,73	119,52
0,21	2,9	0,4	2,5	0,41	2,2	0,38	40,33	104,63
0,18	1,2	0,4	1,5	0,33	1,0	0,17	41,03	126,10
0,34	3,7	0,6	2,6	0,44	2,5	0,47	41,93	110,22

ным схемам, в разной степени влияющим на изменение кристаллической решетки минерала. В отличие от обычного редкоземельный флюорит — парамагнитный. Его магнитная восприимчивость, впервые измеренная Н.В. Добровольской (ВИМС), изменяется в широких пределах, пропорционально возрастает в зависимости от суммарного содержания парамагнитных ионов РЗЭ (см. рис. 1). При содержании последних 5 мас. % минерал становится диамагнитным.

Необычный состав природного редкоземельного флюорита, характеризующегося столь высоким содержанием РЗЭ, ставит вопрос о его генезисе. Естественно, рассмотрение последнего не может проводиться в отрыве от происхождения вмещающих его гранитоподобных образований, метасоматический генезис которых у большинства исследователей не вызывает сомнений [2, 10].

Не приводя известных доказательств в пользу этого положения, следует отметить, что одной из основных особенностей метасоматического процесса является щелочно-галоидный характер производящих метасоматоз растворов, приведший к образованию специфического минерального парагенезиса в виде альбита, щелочного амфибола, криолита, флюорита и других фторидов. При высокой активности натрия и фтора кальций под воздействием метасоматических растворов выщелачивался из пород субстрата и выносился за фронт развития метасоматических процессов. В обстановке недостатка кальция фтор реагировал с легкоподвижными РЗЭ иттриевой группы, иттрием и находящийся в избытке натрием, реализовывался в виде твердых соединений — редкоземельного флюорита и гагаринита. Детальные исследования многофазных включений во флюорите, гагарините, кварце методами гомогенизации и криометрии показывают, что температурный режим образования редкоземельного флюорита соответствовал 450–500 °С при давлении 2–2,5 кбар и концентрации фторидно-хлоридных растворов натрия и кальция 15–45 мас.% в эквиваленте NaCl.

Все вышеизложенное позволяет сделать следующие выводы.

1. Полученные данные свидетельствуют о существовании в природе гомогенных редкоземельных разновидностей флюорита с аномально высоким содержанием РЗЭ (> 40 мас.%), что указывает на значительно большую его изоморфную емкость в отно-

шении редкоземельных элементов, чем предполагалось ранее. Наличие натрия в составе редкоземельного флюорита стабилизирует неупорядоченное состояние РЗЭ в структуре этого минерала.

2. Изоморфный характер вхождения РЗЭ в структуру флюорита подтверждается закономерным возрастанием параметра элементарной ячейки a_0 по мере увеличения суммы $TR + Y$; параллельно происходит повышение значений таких физических свойств, как плотность и показатель преломления, магнитная восприимчивость.

3. Компенсация избыточного положительного заряда, возникающего в результате изоморфного замещения $Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+}$, в природных редкоземельных флюоритах осуществляется по двум схемам:

1) фторовый тип, путем вхождения дополнительных ионов F: $Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + F^-$;

2) натриевый тип, путем замещения $2Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + Na^+$. Обе схемы осуществляются параллельно, но вклад каждой из них варьирует. Схема $Ca^{2+} + F^- \rightarrow TR^{3+} + O^{2-}$ в изученных редкоземельных флюоритах не установлена.

4. Выявленные широкие и сопряженные вариации содержаний РЗЭ, кальция, натрия, фтора в природных редкоземельных разновидностях флюорита, представляющих собой серию твердых растворов в системе $CaF_2 - TRF_3 - NaTRF_4$, позволяет предложить для него модифицированную формулу $Ca_{1-(x+2y)}Na_yTR_x + yF_{2+x}$. Полная совместная реализация обеих схем изоморфизма, по-видимому, приводит к образованию соединения $NaTR_3F_{10}$ с упорядоченной флюоритовой структурой и удвоенным параметром элементарной ячейки.

5. Образование редкоземельного флюорита с высоким содержанием РЗЭ происходит в обстановке повышенной щелочности (натриевости) среды минералообразования при температуре 450–500°C, давление 2–2,5 кбар из высококонцентрированных фторидно-хлоридных растворов, обогащенных редкоземельными элементами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров В.Б., Гарашина Л.С. Новые данные о структуре твердых растворов $CaF_2 - TRF_3$ // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189, № 2. С. 307–310.
2. Архангельская В.В. Редкометалльные щелочные комплексы южного края Сибирской платформы. М.: Недра, 1974. 125 с.
3. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии: 2.0 группе флюорита // Минерал. сб. Львов: геол. о-ва. 1950. Вып. 4. С. 21–32.
4. Василькова Н.Н., Кукушкина О.А., Сидоренко Г.А., Шушканов А.Д. Экспериментальное исследование типоморфных особенностей флюорита // Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972. С. 121–129.
5. Ветошкина А.М., Гордиенко В.В., Елина Н.А., Полежаева Л.И. Иттрофлюорит и сопутствующие редкоземельные минералы из амазонитовых пегматитов г. Плоской (Кольский полуостров) // Минерал. журн. 1980. Т. 2, № 4. С. 51–58.
6. Герасимовский В.В., Катаева З.Т. Иттрофлюорит с необычно высоким содержанием редкоземельных элементов // Минерал. журн. 1984. 76, № 4. С. 36–42.
7. Гуров Е.П., Гурова Е.П., Марченко Е.А. Первая находка церийстого флюорита на Украине // Докл. АН УССР. 1972. Б. № 4. С. 297–300.
8. Гуров Е.П., Гурова Е.П. Флюоцерит из пегматитов и метасоматитов северо-западной части УКЩ // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1975. Ч. 104, вып. 4. С. 455–458.
9. Зуев В.Н., Костерин В.В. Иттрофлюорит из месторождений Средней Азии // Тр. Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. 1960. Вып. 4. С. 136–138.
10. Кудрина В.С. Редкометалльные щелочные кварц-альбит-микроклиновые метасоматиты зон регионального метаморфизма // Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1978. С. 214.
11. Кудрина М.А. Связь минеральных форм фторидов с рудоносностью редкометалльных метасоматитов // Особенности методики картирования и геологической оценки редкометалльных месторождений, связанных с щелочным метасоматозом в среде метаморфических толщ. М.: ВИМС, 1972. 167 с.
12. Куниц А.Ф. Кристаллизация иттрофлюорита в гидротермальных условиях // Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. 1982. Вып. 39. С. 31–40.
13. Подберезская Н.В., Потапов О.Г., Борисов С.В., Гатилов Ю.В. Кристаллическая структура KTb_3F_{10} – кубическая упаковка полианионов $[Tb_6F_{32}]^{4-}$ // Структур. химия, 1976. Т. 17, № 5. С. 948–850.
14. Прингсгейм П. Флуоресценция и фосфоресценция. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. 622 с.
15. Соболев Б.П., Минеев Д.А., Пашутин В.П.

- О низкотемпературной гексагональной модификации NaYF_4 со структурой гагаринита // Докл. АН СССР, 1963. Т. 150, № 4. С. 791–799.
16. *Соболев Б.П., Ипполитов Е.Г., Жигарновский Б.М., Гарашина Л.С.* О фазовом составе систем $\text{CaF}_2\text{—YF}_3$, $\text{SrF}_2\text{—YF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{—YF}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. № 3. С. 362–368.
 17. *Феофилов П.П.* Поглощение и люминесценция двухвалентных ионов редких земель в кристаллах искусственного и природного флюора // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1956. № 26. С. 435.
 18. *Bergstl S., Jensen B.B., Neumann H.* Tveitite, a new Calcium yttrium fluoride // Lithos. 1977. Vol. 10. P. 81–87.
 19. *Bevan D.Y.M., Strähle Y., Greis O.* The crystal structure of tveitite, an Ordered yttriofluorite mineral // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 44. P. 75–81.
 20. *Goldhmidt V.M.* Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente // Skr. Norsk. Vid. Akad. Mat.-natur. Kl. 1926. Bd. 88, N 2. S. 501–503.
 21. *Uetani K., Ogimura Y., Kato A., Nagachima K.* Chemical studies of minerals containing rare elements from Far East district. L 1. Yttriofluorite from Shishogama, Kawamatamachi, Fukuchima Prefecture, Japan // Bull. Chem. Soc. Jap. 1968. Vol. 41, N 3. P. 603–605.

УДК 549.731.15.621.14.642.2:551.214 (574.2)

Э.М. СПИРИДОНОВ, Д.М. ДАШЕВСКАЯ

• ХРОМШПИНЕЛИДЫ И АССОЦИИРУЮЩИЕ С НИМИ МИНЕРАЛЫ РАННЕГЕОСИНКЛИНАЛЬНЫХ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ВУЛКАНИТОВ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

Хромшпинелиды являются чувствительными индикаторами процессов петрогенеза и рудогенеза, это одна из существенных ликвидусных фаз магматических расплавов ультраосновного и основного состава. В зеленокаменно-измененных вулканитах хромшпинелиды — зачастую единственные реликтовые минералы, поскольку они достаточно устойчивы при низкотемпературном метаморфизме цеолитовой и пренил-пумпеллиитовой фаций. Для подавляющего большинства хромшпинелидов характерна тонкая зональность, т.е. исследование их состава возможно только с помощью микрозонда. По этим причинам в настоящее время хромшпинелиды интенсивно исследуют [1–3, 7–11, 14, 15, 19–21, 23, 25, 26].

Особый интерес представляет хромшпинелиды и ассоциирующие с ними минералы вулканитов ультраосновного и близкого к нему состава. В Северном Казахстане такие вулканиты установлены Н.Я. Яценко [16]. Нами установлено относительно широкое их распространение в раннегеосинклиналих толщах этого района, изучены состав вулканитов и некоторые параметры их образования. Химический состав пород определен в лаборатории силикатного анализа Киевского университета (аналитик Л.Е. Бурксер), содержания микроэлементов — количественным спектральным анализом в ЦХЛ ПГО "ЦентрКазгеология". Большая часть анализов минералов выполнена с помощью микрозонда, эталонами при анализе служили синтетические хромит (Cr, Fe), магнезиоферрит (Mg), титаномагнетит (Ti, Fe), цинкит (Zn), химически анализированные шпинель (Al) и спессартин (Mn).

Хромшпинелиды с преобладанием FeCr_2O_4 отнесены к хромиту, MgCr_2O_4 — к магнезиохромиту, MgAl_2O_4 — к шпинели, FeAl_2O_4 — к герциниту, FeFe_2O_4 — к магнетиту, Fe_2TiO_4 — к ульвошпинели, $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{FeFe}_2\text{O}_4$ — к титаномагнетиту [23].

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И СОСТАВ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ВУЛКАНИТОВ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

В области каледонид на севере Центрального Казахстана (Ишкеольмесский антиклинорий и Степнякский синклиорий) раннегеосинклиналильные образования представлены карбонатно-черносланцевой-терригенной формацией венда-раннего кембрия, офиолитовой группой формаций раннего-среднего кембрия, группой колчеданосных субма-