

10. Ghose S., Thakur P. The crystal structure of georgechaoite  $\text{NaKZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // Ibid. P. 5-10.
11. Mandarino J.A., Sturman B.D. The identity of  $\alpha$ -catapleiite and gaidonnayite // Ibid. 1978. Vol. 16. P. 195-198.
12. Roberts A.C., Bonardi M. Potassian gaidonnayite from the Kipawa agpaitic syenite complex, Quebec // Pap. Geol. Surv. Canada. 1981. N 83-1A. P. 480-482.

УДК 549.75 (470.21)

А.В.Волошин, Я.А.Пахомовский, Д.Ю.Пущаровский,  
Т.Н.Надежина, А.Ю.Бахчисарайцев, Ю.С.Кобяшев

### СТРОНЦИЕВЫЙ ПИРОХЛОР: СОСТАВ И СТРУКТУРА

Образование стронциевых разновидностей пирохлора обычно приурочено к поздним стадиям карбонатитового процесса [3], где они развиваются по более ранним разновидностям пирохлора. А.В.Лапин [6, 7] связывает кристаллизацию стронциевого (как и бариевого) пирохлора с формированием кор выветривания карбонатитов, отмечая в этих образцах минерала максимальные значения  $\text{SrO}$  - 16,08 мас.%. В карбонатитах Квебека, Канада, по данным [14], содержание  $\text{SrO}$  в пирохлоре обычно не превышает 1 мас.%, в то же время в минерале из карбонатитов Мбеи, Танганьика, Африка, содержание этого оксида достигает 6,40%. В концентратах пирохлора из этих же карбонатитов установлен и собственно стронциевый пирохлор с концентрацией  $\text{SrO}$  до 10-20 мас.%, который находится в сростании с бариевыми разновидностями или бариопирохлором [8].

В СССР, в карбонатитах Сибири, наиболее высокостронциевый пирохлор описан В.С.Гайдуковой [2]. Высокие содержания стронция в пирохлоре отмечались также в щелочных комплексах пород: в щелочных пегматитах Вишневых гор, Урал [4], в гидротермальных образованиях щелочных массивов Кольского полуострова [1, 5]. Необычный по морфологии стронциевый пирохлор, представляющий собой двойниковые образования, подобно лопариту, и, возможно, псевдоморфозы по нему, обнаружен в альбититах Вавнбеда, Ловозерский массив [1, 9]. Эти кристаллы имеют блочную структуру, обусловленную развитием отдельных участков опаловидного облика среди основной массы тонкозернистого строения. Тем не менее рентгенометрическое изучение указывает на кристаллическое состояние разных участков пирохлора. По составу эти отдельные участки характеризуются существенной неоднородностью распределения главных элементов, которое в сочетании с высокой степенью гидратированности образцов, а также с присутствием в их составе фосфора и кремния, ставит вопрос о структурных особенностях этого минерала.

Позднее в альбититах Вавнбеда в ассоциации с цирконом, эгирином и ильменитом были обнаружены необычные по форме, прозрачные кристаллы пирохлора красного цвета в виде включений в альбите, эгирине и цирконе, нередко располагающиеся в мелких пустотах растворения на иглах эгирина (рис. 1). Кристаллы имеют таблитчатый облик вследствие сильного уплощения по тройной оси, когда преимущественное развитие получает только пара противоположных граней октаэдра. Узкий пояс таких кристаллов образо-

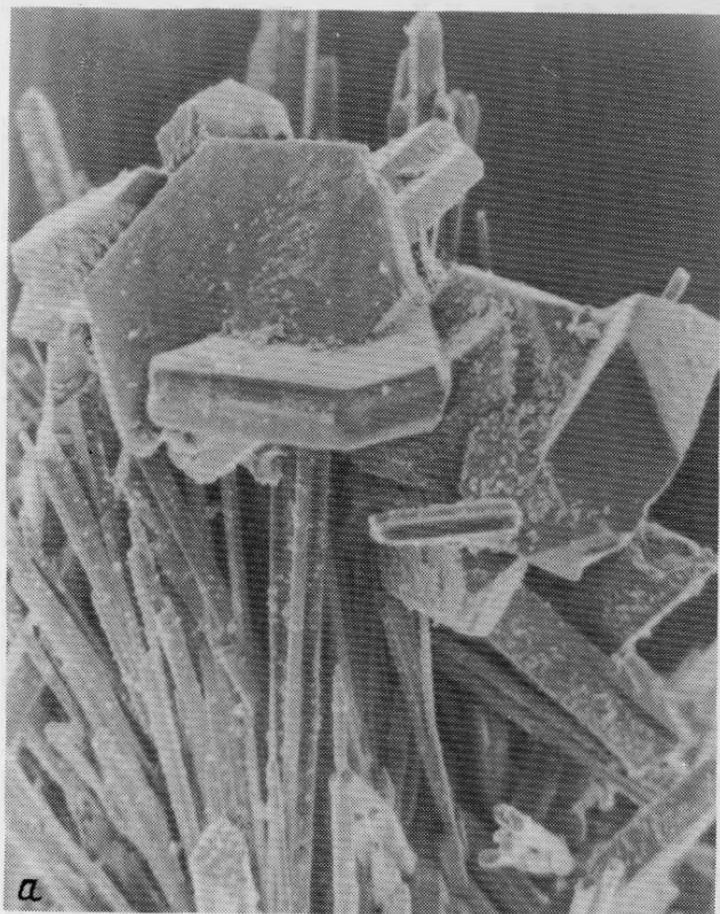
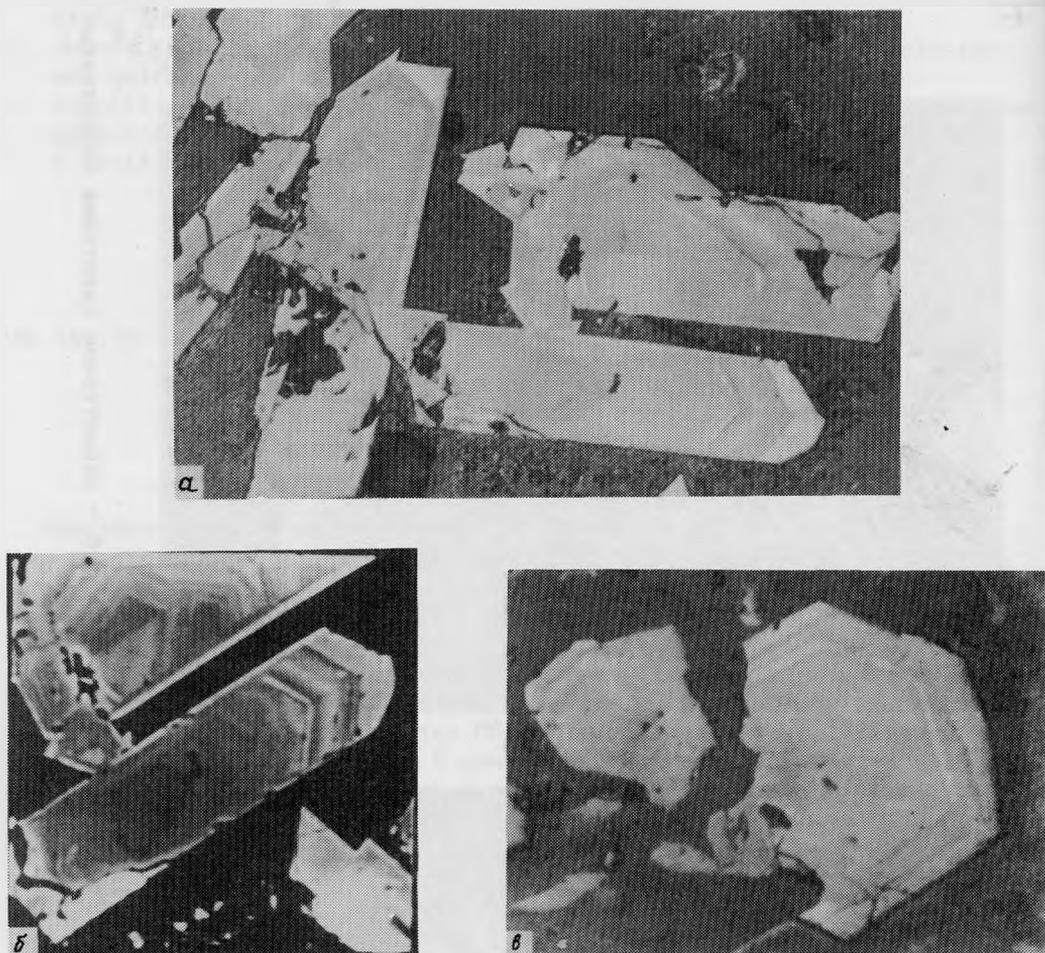


Рис. 1. Таблитчатые кристаллы стронциевого пирохлора,  
а - в пустотах растворения альбита на иглах эгирина,  
кристаллов, увел. 250



РЭМ  
увел. 140; δ - характерное срастание таблитчатых



**Рис. 2.** Зональность таблитчатых кристаллов стронциевого пирохлора  
 а - поперечные срезы кристаллов, увел. 260; б - то же, в отраженных  
 электронах, увел. 260; в - срез в плоскости (III), увел. 400. Отраженный  
 поляризованный свет

ван слабо развитыми гранями октаэдра и куба, вследствие чего они имеют вид псевдогексагональных табличек. Нередко кристаллы sdвойникованы по плоскости (III). В отраженном поляризованном свете в сечениях как вдоль тройной оси, так и по уплощению отчетливо проявляется зональное строение (рис. 2, 3).

С целью выявления структурных особенностей стронциевого пирохлора, определения характера вхождения воды в структуру, объяснения повышенного содержания в составе фосфора и кремния, а также объяснения таблитчатого габитуса кристаллов и их зональности нами был выполнен комплекс исследований. Он включал в себя полный рентгеноструктурный анализ кристалла стронциевого пирохлора, а также рентгенометрические, электронно-зондовые, ИК-спектроскопические, термографические и электронно-микроскопические

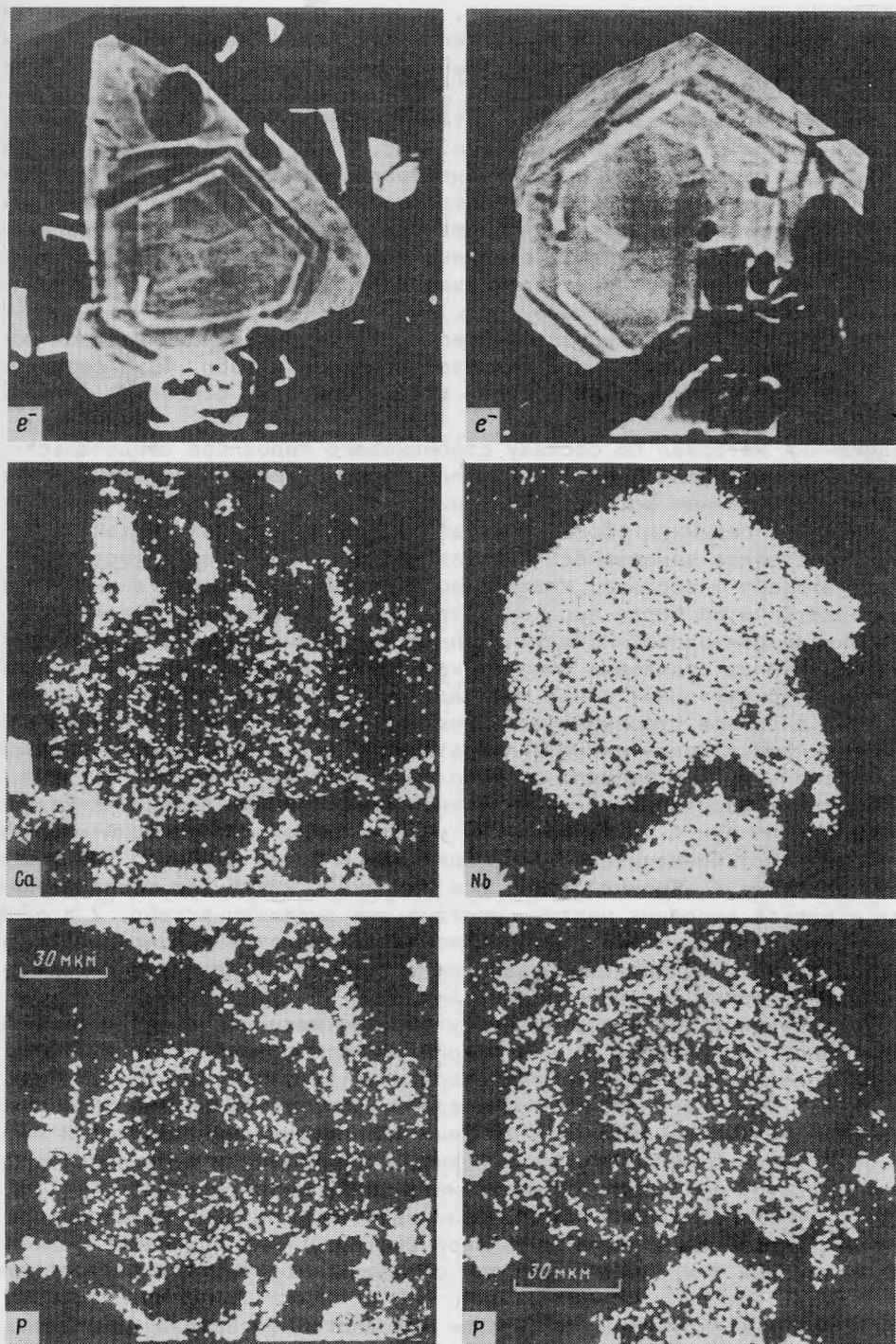


Рис. 3. Характер развития кристаллов стронциевого перхлора  
 Растровые картины в отраженных электронах и характеристическом излучении указанных элементов соответственно левой и правой частям рисунка. Слева - эволюция форм кристалла с обрастанием его перхлором кальций-натриевого состава, справа - зональный кристалл с постоянной формой роста

исследования как исходных кристаллов, так и продуктов его прокаливания. В сравнительном плане проведено изучение состава морфологически близких кристаллов пирохлора, обнаруженных Ю.П.Меньшиковым в пегматитах Хибинского массива.

Судя по морфологии кристаллов, а также по их срезам, изображения которых получены в отраженном свете (см. рис. 2) и отраженных электронах (см. рис. 3), изометричное развитие центральной части кристаллов впоследствии сменялось направленной кристаллизацией в плоскости (III) при фактическом отсутствии роста в нормальном к этой плоскости направлении. Конечные этапы проходили также с изменением направлений роста кристалла, особенно в случае, когда кристаллизация завершалась образованием обычно го кальций-натриевого пирохлора.

Химический состав стронциевого пирохлора, установленный методом локального рентгеноспектрального анализа, приведен в табл. I, а соответствующие формульные количества атомов, рассчитанные на основе  $Nb+Ti+Ta=2$ , даны в табл. 2.

Полученный материал по составу стронциевого пирохлора свидетельствует о выраженной зональности кристаллов, проявляющейся прежде всего в переменном содержании фосфора и кремния (см. рис. 3). Нередко наблюдается чередование бедных и обогащенных этими элементами зон. Развитие некоторых кристаллов завершалось кристаллизацией пирохлора существенно кальций-натриевого состава, краевая зона которого, как это видно на рис. 2а, выделяется и по более высокому отражению и рельефу по сравнению с более темными центральными частями, не содержащими натрия, стронциевого пирохлора. Иногда отдельные участки кальций-натриевого пирохлора наблюдаются и в промежуточных зонах кристаллов.

В сумме анализов стронциевого пирохлора отмечается значительный дефицит, который обусловлен сильной гидратированностью минерала. Это не случайно, поскольку в обобщенной формуле пирохлора  $A_{2-m}B_2O_6(OH,F)_{1+p} \cdot nH_2O$  [I4] многими исследователями отмечен и существенный дефицит А-катионов в случае именно при  $A = Sr$ , тогда как участки пирохлора кальций-натриевого состава имеют незначительный дефицит как в сумме анализа, так и в формульной позиции. А. Кремний, фосфор и алюминий, как будет показано ниже, входят в состав аморфных частиц, поэтому они выделены в табл. 2 в особую группу. Ввиду незначительности содержания железа отнесено нами также к этой группе, хотя полностью нельзя исключить его вхождение в структуру минерала в качестве основного компонента.

Рентгенографический материал для уточнения катионного распределения в стронциевом пирохлоре - 7I ненулевой рефлекс ( $\max \sin \theta/\lambda = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ ) получен с прозрачного монокристалла красного цвета (табл. I, ан. I, 2) размером 0,1 мм на автоматическом дифрактометре РИ "Синтекс"  $2\theta:\theta$  методом со скоростью сканирования  $4-24^\circ/\text{мин}$  (Mo-излучение, графитовый монохроматор). Уточненный на том же дифрактометре параметр кубической ячейки  $a = 10,484(3) \text{ \AA}$ . Пересчет экспериментальных интенсивностей ( $I \geq I,96 \sigma(I)$ ) в  $|F_{hkl}|$ , а также все последующие расчеты выполнены с использованием специализированной вычислительной системы E-XTL "Синтекс". Закономерные погасания в трехмерном наборе отражений подтвердили Федоровскую группу  $Fd\bar{3}m$ .

Для уточнения структуры в качестве исходного был выбран набор координат [I6]: Sr в позиции  $16d$ , Nb -  $16c$ ,  $O_2$  -  $48f$  и  $O_1$  -  $8b$ . Уточнение позиционных параметров и тепловых поправок полноматричным МНК для четырех независимых атомов привело к  $R_{hkl} = 0,078$ . Однако у атомов Sr и  $O_1$  величины тепловых поправок оказались сильно завышены. Последующее уточнение коэффициентов заполнения всех атомов позволило установить эффек-

Таблица I

Химический состав (в мас.%) стронциевого пирохлора

Компоненты	I	2	3	4	5	6	7	8	9	IO	II	I2	I3
SrO	9,81	12,27	13,23	16,17	9,70	12,56	10,71	10,96	5,85	10,80	8,37	6,52	9,94
BaO	0,15	0,15	0,60	0,25	0,18	0,55	0,60	0,50	0,0	0,0	0,0	0,17	0,57
CaO	1,41	0,82	2,09	0,48	1,17	1,29	1,49	1,28	13,03	1,21	8,37	6,34	1,62
Na <sub>2</sub> O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,07	0,0	4,93	0,20	0,0
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,58	2,95	2,49	2,52	1,01	1,93	4,99	2,45	2,41	3,23	3,16	3,84	4,26
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,41	-	-	-	-	0,25	-	0,25	0,21	0,26	0,26	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,57	0,69	1,44	0,29	0,57	0,65	0,92	1,15	0,65	2,91	3,41	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	41,76	48,34	42,26	55,48	46,18	49,02	42,28	43,27	63,24	42,07	60,23	62,69	45,87
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,91	3,22	1,46	1,43	2,49	2,48	1,57	1,27	0,78	2,20	0,51	0,37	3,59
TiO <sub>2</sub>	9,43	9,34	8,00	6,68	6,26	6,29	9,57	9,99	6,03	11,33	4,41	4,14	8,97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,62	0,65	0,93	0,17	-	-	1,29	1,23	0,0	1,08	-	-	0,69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00	1,37	1,82	1,37	0,0	0,0	2,63	2,62	0,0	2,17	0,0	0,07	2,35
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,33	4,00	5,48	0,0	3,59	3,78	5,40	6,98	0,05	6,06	0,0	0,0	5,33
SiO <sub>2</sub>	3,73	2,99	2,37	3,66	1,74	1,74	2,40	2,40	0,72	2,40	0,0	0,22	1,65
Сумма	82,13	87,08	81,44	89,66	72,58	80,21	83,92	83,96	99,58	83,58	96,74*	89,38 <sup>2*</sup>	85,81 <sup>3*</sup>

\* Включая UO<sub>2</sub> 3,60 мас.%.  
2\* Включая UO<sub>2</sub> 1,15 мас.%.  
3\* Включая MgO 0,18, MnO 0,42, ZrO<sub>2</sub> 0,25 и ThO 0,10 мас.%.  
Примечание. I-12 - таблитчатые кристаллы (I-10 - Кольский полуостров, Ловозеро, альбититы Вавнбеда, II, I2 - Хибины, нефелин-полевошпатовые пегматиты, кол. Ю.П.Меньшикова); I3 - псевдоморфозы по [ I ].  
I-4, 7-10, II, I2 - зональные кристаллы (I, 3, 7, II - центральные участки, 2, 4, IO, I2 - краевые зоны, 8 - промежуточная зона с включениями пирохлора кальций-натриевого состава (9); 5, 6 - относительно однородные кристаллы в цирконе и эгирине соответственно - элемент не определялся.

Таблица 2

Формульные количества атомов в стронциевом пирохлоре

Атомы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Позиция А													
Sr	0,42	0,48	0,60	0,62	0,20	0,53	0,46	0,46	0,20	0,45	0,32	0,24	0,41
Ba	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Ca	0,11	0,06	0,18	0,03	0,11	0,10	0,12	0,10	0,84	0,09	0,58	0,43	0,12
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	0,00	0,62	0,02	0,00
Ce	0,04	0,07	0,07	0,06	0,05	0,05	0,13	0,07	0,05	0,08	0,08	0,08	0,11
La	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07*	0,09 <sup>2*</sup>	0,11
Сумма	0,58	0,62	0,87	0,74	0,36	0,71	0,74	0,66	1,81	0,63	1,72*	0,87 <sup>2*</sup>	0,70 <sup>3*</sup>
Позиция В													
Nb	1,40	1,47	1,50	1,65	1,69	1,61	1,43	1,43	1,72	1,35	1,78	1,80	1,46
Ti	0,52	0,47	0,47	0,33	0,36	0,34	0,54	0,55	0,27	0,61	0,21	0,19	0,47
Ta	0,08	0,06	0,03	0,02	0,05	0,05	0,03	0,02	0,01	0,04	0,01	0,01	0,07
Сумма	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Al	0,14	0,05	0,07	0,11	-	-	0,11	0,11	0,00	0,09	-	-	0,06
Fe	0,11	0,07	0,01	0,07	0,00	0,00	0,15	0,14	0,00	0,12	0,00	0,00	0,12
P	0,40	0,23	0,36	0,00	0,24	0,23	0,34	0,43	0,00	0,36	0,00	0,00	0,32
Si	0,28	0,20	0,19	0,24	0,12	0,12	0,17	0,16	0,04	0,16	0,00	0,01	0,12
Сумма	0,93	0,55	0,63	0,42	0,36	0,35	0,77	0,84	0,04	0,73	0,00	0,01	0,62

\* Включая 0,05 U.

2\* Включая 0,01 U.

3\* Включая 0,02 Mn и 0,02 Mg.

Примечание. Номера анализов соответствуют приведенным в табл. I.

тивные порядковые номера катионов в независимых позициях, а также статистическое присутствие атомов O в позиции  $O_1$ . На заключительной стадии уточнения для легких атомов выявилась еще одна возможная позиция 96g -  $O_3$ , также со статистическим заполнением. С учетом данных локального рентгеноспектрального анализа циклом последовательных уточнений с использованием смешанных факторов атомного расстояния было получено распределение катионов в обеих А- и В-позициях. Этому варианту состава соответствовал  $R_{hkl} = 0,064$ . Уточнение полученной модели в анизотропном приближении и введение в массив  $\{F_{hkl}\}$  поглощения для кристалла неправильной формы снизил  $R_{hkl}$  до 0,052. Для атомов  $O_2$  и  $O_3$  уточняемые параметры равны:  $x = 0,3150$  и  $0,2989$ ,  $z = 0,3824$  соответственно. Полученные межатомные расстояния А-О и В-О стандартны и не выходят за рамки известных [10, 16].

В структурном типе пирохлора единственная уточняемая координата  $x$  позиции 48 f атома  $O_2$ . Этот параметр атома  $O_2$  влияет на конфигурацию обоих катионных полиэдров. При  $x = 0,312$  В-катион находится в правильном октаэдре, а А-катион - в искаженном кубе [16], в котором 6 расстояний А-О (позиция  $O_2$ ) одинаковы, а 2 расстояния А-О (позиция  $O_1$ ) несколько укорочены. При  $x = 0,375$  А-катион помещается в правильном кубе, в то время как В-катион - в сильно уплощенном октаэдре. В изученном нами стронциевом пирохлоре  $x = 0,315$ . Следовательно, структура его построена из сочлененных по вершинам правильных В-октаэдров ( $B-O = 1,975(4) \text{ \AA}$ ) и искаженных А-кубов ( $A-O = 2,683(9)$  и  $2,270(9) \text{ \AA}$ ), заполняющих пустоты внутри октаэдрического каркаса. При этом лишь 25% кубов заселяются катионами Sr, Ca, Ce, а оставшиеся 75% оказываются пустыми. Это обстоятельство наряду со статистическим присутствием  $O_1$ , участвующих именно в построении А-полиэдров, позволило допустить входжение Si и P катионов в А-позиции при одновременной перестройке части кубов в тетраэдры. Однако это предположение не подтвердилось, так как никакого намека на расщепление  $O_1$ -позиции с образованием укороченных до  $1,6 \text{ \AA}$  связей А-О не было установлено на заключительных распределениях электронной плотности. Размещение Si и P катионов в В-полиэдрах, как это априори записывается в химических формулах многих пирохлоров, по данным выполненного структурного анализа невозможно, поскольку введение этих катионов в 16с позиции существенно снижает эффективный порядковый номер В-катионов и ухудшает фактор достоверности структуры. Таким образом, по данным структурного анализа следует признать, что  $SiO_2$  и  $P_2O_5$  присутствуют в исследованном образце лишь в тонкодисперсном или аморфном состоянии. Увеличение содержания этих компонентов обычно сопровождается значительной гидратацией пирохлора [4]. В стронциевом пирохлоре гидратация, приводящая к образованию в структуре групп OH и молекул  $H_2O$ , способствует сбалансированности положительных и отрицательных зарядов. Для образования полиэдров вокруг А-катионов, входящих в формулу не со стехиометрическим коэффициентом 2, а 0,5, требуется лишь 25% групп  $OH^-$ , расположенных в позиции  $O_1$  (маловероятно, что в образовании этих крупных полиэдров с вакантными центральными катионами будут участвовать  $O_2^-$ ). Оставшаяся часть  $O_1$  с коэффициентом по результатам уточнения  $\sim 0,25$ , занята молекулами  $H_2O$ . Участие последних в этих позициях установлено в  $(H_2O)_x H_2 Ta_2 O_6 - (D_2O)_{0,38} D_2 Ta_2 O_6$  [11]. При этом в позиции  $O_2$  пропорция  $O:(OH)$  оказывается  $\sim 3:1$ . Входжение групп  $OH^-$  в эту позицию структурного типа пирохлора отмечено для структур  $H(D)TaWO_6$ ,  $H_2 Ta_2 O_6$  и  $HTaWO_6 H_2 O$  [12].

Найденная в структуре стронциевого пирохлора дополнительная позиция 96g (Fd3m) акцентирует его нарушенную стехиометрию. Дополнительные атом-

ные позиции рассматриваемого структурного типа ранее были выявлены при расшифровке структуры  $\text{TiNb}_2\text{O}_5\text{F}$ . В этой структуре атомы  $\text{Ti}^+$  размещаются в позиции 32e, характеризующейся близкой с найденными в структуре стронциевого пирохлора позицией 96g. Возможность расположения дополнительных атомов в позиции 96g была ранее отмечена и в работе [16]. В структуре стронциевого пирохлора позиция 96g занята молекулами воды. Таким образом, структурная формула стронциевого пирохлора принимает вид  $\text{A}_{0,5}\text{B}_2[\text{O}, (\text{OH})]_6[(\text{OH})\text{H}_2\text{O}]_{0,5} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ .

Рентгенографическое исследование стронциевого пирохлора и продуктов его прокаливания при  $1000^\circ\text{C}$  (табл. 3) показало, что основу продуктов прокаливания составляет фаза (или смесь фаз) некубической симметрии, в дифракционном спектре которой присутствует часть линий, соответствующих пирохлору. Вместе с тем в спектре этой фазы выявляется большое сходство с рентгенограммами синтетического  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ , а также смеси  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  и  $\text{SrNb}_6\text{O}_{16}$  (в отношении 5:1) и небольшого количества  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [15], что позволяет сделать вывод о присутствии в продуктах прокаливания стронциевого пирохлора обеих этих фаз. Вследствие большого количества отражений в рентгенодифракционном спектре указанных соединений [15] в таблице приведено лишь частичное сопоставление порошковых рентгенограмм.

В рентгенограмме порошка стронциевого пирохлора не обнаруживаются дополнительные отражения. Это может свидетельствовать только о рентгеноаморфном состоянии фаз с силикатным и фосфатным составом.

Термографические исследования, проведенные на образцах стронциевого пирохлора, показали, что потеря веса, связанная с выходом воды из минерала при нагревании, совершается в два температурных интервала, которым соответствуют два эндотермических максимума на дифференциальной кривой нагревания в области  $100$  и  $235^\circ\text{C}$ . Полное выделение воды из минерала завершается до  $500^\circ\text{C}$ , что совпадает с ранее приведенными данными [1].

Спектры ИК-поглощения стронциевых пирохлоров, а также продуктов его прокаливания регистрировались на спектрофотометре UR-20 с использованием стандартных методов приготовления образцов. Сравнение полученных ИК-спектров со спектром пирохлора нормального состава из кальцитовых жил Вишневогорского щелочного массива (рис. 4) показало, что ИК-спектр стронциевых пирохлоров имеет более сложный профиль. Наблюдаемая в области  $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$  широкая полоса поглощения совпадает с аналогичной полосой для обычных пирохлоров. В отличие от последних, не имеющих полос поглощения в высокочастотной области, в ИК-спектре стронциевых пирохлоров регистрируется широкая полоса поглощения  $3380\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ , которая в сочетании с полосой поглощения  $1650\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии в соединении структурной воды. ИК-спектр стронциевых пирохлоров осложняется серией полос поглощения в области  $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , обусловленных колебаниями комплексов  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{PO}_4]$ .

ИК-спектр продуктов прокаливания стронциевого пирохлора подтверждает полный выход воды из минерала после нагревания и свидетельствует, что основу этих продуктов составляет сложный оксид или смесь оксидов со структурой не пирохлорового типа, что хорошо согласуется с рентгенометрическими данными. Появление в ИК-спектре продуктов прокаливания стронциевого пирохлора достаточно широкой полосы поглощения большой интенсивности с серией максимумов в области  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о большой степени кристалличности, по сравнению с исходным материалом, соединений с тетраэдрическими радикалами.

Для выявления тонких кристаллических включений образцы стронциевого пирохлора были исследованы в электронном микроскопе. На многочисленных

Таблица 3

Межплоскостные расстояния (в Å) стронциевого пироклора (1, 2),  
и продуктов его прокаливания (3, 4)

1			2		3		4	
I	d	hkl	I	d	I	d	I	d
66	6,02	III	75	6,02	10	7,3+		
					10	5,0x	5	5,0
					20	4,10+x	10	3,92+x
							5	3,80x
					50	3,70+		
							5	3,59+
3	3,30	310	10	3,30	30	3,31+	80	3,29+
5I	3,13	311	45	3,14			5	3,12+
100	3,010	222	100	3,011	100	3,03+x	80	3,04+x
							10	2,91
							80	2,79+x
24	2,611	400	17	2,609				
		410	5	2,524	30	2,52+	80	2,53+
					10	2,34+x	5	2,32+x
					10	2,23+x	5	2,23+x
3	2,129	422	5	2,132	10	2,11+x	10	2,13+x
					10	2,06+x	10	2,06+x
11	2,011	333	9	2,010				
					10	1,958+x	5	1,960+x
					20	1,909	5	1,908
35	1,847	440	33	1,846			5	1,842+
7	1,766	531	7	1,765	20	1,748+x	5	1,750+x
					10	1,717	100	1,710+
		620	3	1,652	10	1,664+x	30	1,644+x
					10	1,628+x	5	1,620+x
6	1,595	533	5	1,594				
21	1,576	622	20	1,577			30	1,568+
			20	1,574				
6	1,509	444	7	1,508			30	1,507x
6	1,463	551	6	1,463	10	1,466+		
		711						
3	1,360	553	5	1,364	10	1,377+	30	1,375+
		731						
			5	1,359				
3	1,307	800	4	1,305				
3	1,258	821						
3	1,202	662	6	1,200			20	1,184
5	1,169	840	5	1,168			10	1,164
							10	1,110

Примечание. Условия съемки: 1, 2 - дифрактометр ДРОН-2, Си-излучение; 3, 4 - камера РКУ И4,6 мм Fe-излучение. (+) - отражения, близкие к таковым для  $\text{SrNb}_2\text{O}_7$ ; (x) - отражения, близкие к таковым для  $\text{SrNb}_2\text{O}_6 + \text{SrNb}_2\text{O}_7$  [15]; 1, 3 - таблитчатые кристаллы стронциевого пироклора, 2, 4 - псевдоморфозы стронциевого пироклора.

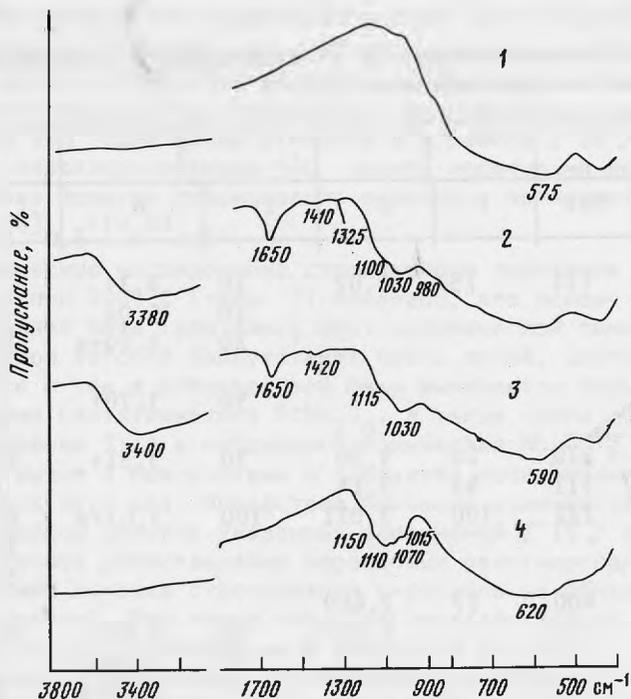


Рис. 4. ИК-спектры пирохлора (1): стронциевого пирохлора (2, 3) и продуктов его прокаливания (4)

препаратах были выявлены посторонние фазы, контрастные по сравнению с матрицей стронциевого пирохлора. Однако неоднократные попытки получить электронно-дифракционную картину к успеху не привели, что подтверждает аморфную природу включений.

В составе стронциевого пирохлора иногда отмечается присутствие калия. Такие пирохлоры описаны Л. Вамбеке [17]. Октаэдрические кристаллы размером в несколько миллиметров были переданы автором в коллекцию горного музея ЛГИ (обр. 863/28) под условным названием "сафьяниковит". Нами были изучены однородность химического состава и ИК-спектроскопия этих кристаллов. Они оказались зональными вследствие незначительного изменения содержания отдельных компонентов (табл. 4). Структурное состояние воды в этих кристаллах аналогично стронциевому пирохлору из Ловозера. С целью устранения возможных карбонатных включений в пирохлоре его кристаллы были обработаны HCl и проанализированы. Оказалось, что если стронций незначительно выносится из минерала в кислой среде, то содержание калия почти в три раза уменьшается в продуктах обработки минерала по сравнению с исходным содержанием в разных зонах исходного пирохлора.

Весь комплекс проведенных исследований убедительно показывает, что в стронциевом пирохлоре, обладающем дефектной пирохлоровой структурой, кремний и фосфор не являются структурными элементами, а, напротив, образуют аморфные гелеподобные мельчайшие частицы, по-видимому, располагающиеся вместе с молекулярной водой в лавесовских пустотах ниобий-кислородного каркаса структуры пирохлора.

Вследствие малой подвижности таких аморфных частиц захват их в процессе кристаллизации минерала носит пульсационный характер с образова-

Таблица 4

## Химический состав калий-стронциевого пирохлора

Компоненты	1		2		3	
	мас.%	$K_k$	мас.%	$K_k$	мас.%	$K_k$
SrO	9,12	0,27	8,71	0,27	7,41	0,22
CaO	0,45	0,02	0,24	0,01	0,43	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,00	-	0,00	-	0,00	-
K <sub>2</sub> O	1,39	0,09	1,47	0,10	0,40	0,03
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	80,65	1,88	78,45	1,88	77,24	1,76
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17	0,00	0,29	0,00	0,15	0,00
TiO <sub>2</sub>	3,11	0,12	3,05	0,12	6,30	0,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	-	0,00	-	0,09	-
Сумма	94,95		92,20		92,03	

Примечание. 1, 2 - зональный кристалл (1 - центральные участки, 2 - краевая зона); 3 - кристалл после обработки HCl.  $K_k$  - формульные коэффициенты атомов, рассчитанные на основе Nb + Ta + Ti = 2.

нием чередующихся зон роста кристалла, обогащенных и обедненных кремнием и фосфором. С другой стороны, осаждение достаточно большого количества этих частиц на заряженные плоскости растущих индивидов может затормаживать или вообще прекращать рост в определенных направлениях. В этом, вероятно, и заключается причина образования необычных по морфологии таблитчатых псевдогексагональных кристаллов стронциевого пирохлора.

Авторы благодарны В.С.Гайдуковой (ВИМС, Москва) за выполнение электронно-микроскопического исследования стронциевого пирохлора, Ю.П.Меньшикову (ГИ КФ АН СССР) и Н.Н.Девниной (горный музей ЛГИ) за предоставленные образцы для сравнительных исследований.

## Литература

1. Волошин А.В., Полежаева Л.И. Исследование состава стронциевого гидропирохлора // Конституция и свойства минералов. Киев: Наук. думка, 1979. Вып. 13. С. 18-25.
2. Гайдукова В.С. О стронциевом пирохлоре и кальциевом эшнитите из карбонатитов // Геология месторождений редких элементов. Вып. 30: Очерки по геологии редких элементов. М.: Недра, 1966. С. 72-76.
3. Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Гинзбург А.И. Титано-танталониобаты. М.: Недра, 1974. 344 с.
4. Еськова Е.М., Жабин А.Г., Мухитдинов Г.Н. Минералогия и геохимия редких элементов Вишневых гор. М.: Наука, 1964. 319 с.
5. Кирнарский Ю.М. Пирохлор из пород Эгиринового наволока, Кольский полуостров // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л.: Изд-во АН СССР, 1959. Вып. 1. С. 84-86.
6. Лапин А.В., Малышев А.А., Плошко В.В., Черепивская Г.Е. Стронциопирохлор из латеритных кор выветривания карбонатитов // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290, № 5. С. 1212-1217.

7. Лапин А.В. Ионообменные свойства кристаллической структуры пирохлора и их минералогическое следствие // Минералогия - народному хозяйству: Тез. докл. VII съезда ВМО. Л.: Наука, 1987. С. 54.
8. Минералы: Справочник. М.: Наука, 1967. Т. 2, вып. 3. 676 с.
9. Семенов Е.И., Спицын А.Н., Бурова З.И. Гидропирохлор из Ловозерского массива // Докл. АН СССР, 1963. Т. 150, № 5. С. 1128-1130.
10. Chakoumakos B.C. Systematics of the pyrochlore structure type, ideal  $A_2B_2X_6Y$  // J. Solid State Chem. 1984. Vol. 53, N 1. P. 120-129.
11. Dickens P.G., Weller M.T. Structure and proton mobility in the defect pyrochlore  $(H_2O)_2 \times H_2Ta_2O_6$  // Solid State Commun. 1986. Vol. 59, N 8. P. 569-573.
12. Groult D., Pannetier J., Raveau B. Neutron diffraction study of the defect pyrochlores  $TaWO_5$ ,  $HTaWO_6$ ,  $H_2Ta_2O_6$  and  $HTaWO_6 \cdot H_2O$  // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 41. P. 277-285.
13. Hogarth D.D. A study of pyrochlore and betafite // Canad. Miner. 1961. Vol. 6, N 5. P. 610-633.
14. Hogarth D.D. Classification and nomenclature of pyrochlore group // Amer. Miner. 1977. Vol. 62, N 34. P. 403-410.
15. Marinder B.-O., Wang P.-L., Werner P.-E. Powder diffraction studies of  $SrNb_2O_6$  and  $SrNb_6O_{16}$  // Acta chem scand. A. 1986. Vol. 40, N 7. P. 467-475.
16. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subbarao G.V. Oxide pyrochlores - a review // Progr. Solid State Chem. 1983. Vol. 15, N 2. P. 55-143.
17. Wambeke L. A study of some niobium-bearing minerals of the Lueshe carbonatite deposit (Kivu, Republic Congo) // Euroatom. Rep. 1965. N 2110. P. 1-31.

УДК 548.0

А.А.Годовиков, О.И.Рипинен, В.И.Степанов

#### СФЕРОЛИТЫ, СФЕРОКРИСТАЛЛЫ, СФЕРОИДОЛИТЫ, ЯДРОСФЕРОЛИТЫ

Как известно, в природе сравнительно широко распространены сферические моно- и полиминеральные кристаллические выделения, к которым применяются такие названия, как "сферолит", "сферокристалл", "сфероидолит", хотя условия их образования и связанные с этим особенности структуры и текстуры различны. В связи с этим представляется необходимым дать конкретные определения указанным терминам с учетом специфических черт их образования. Для этого рассмотрим прежде всего в хронологической последовательности известные определения, данные в различных словарях и монографиях.

Так, в Петрографическом словаре Ф.Ю.Левинсон-Лессинга и Э.А.Струве [9] находим: "Сферолиты (Sphärolithe), Фогельзанд, 1872. - Небольшие шаровые радиально-лучистые или концентрические скорлуповатые образования, встречающиеся в стекловатых, кристаллических или иных породах так называемой сферолитовой структуры" (с. 329).

В этом определении настораживают два момента. Во-первых, указано, что