

С. А. ГОРЖЕВСКАЯ, Г. А. СИДОРЕНКО

К ВОПРОСУ ОБ ОБРУЧЕВИТЕ

Обручевит обнаружен в 1945 г. в пегматитах Северо-Западной Карелии в районе Алакуртти; впервые описан Е. И. Нефедовым как эльсвортит. При дальнейшем исследовании этого минерала А. А. Беус выделил его в новый минерал группы пирохлора, присвоив ему название обручевита в честь академика В. А. Обручева (Калита, 1957). Позднее, более детально изучая этот минерал, А. П. Калита (1959) выделил две разновидности его, различающиеся по цвету: коричневую и черную. Черный обручевит он впоследствии (1961) назвал тантало-урано-иттриевой разновидностью пирохлора, а за коричневой разновидностью сохранил название обручевита, отнеся его также к структурному типу пирохлора. Эти минералы очень тесно связаны со стадией замещения пегматитов и находятся в ассоциации с колумбитом, итробетафитом, ортитом, цирконом, Cs-Li-бериллом, сподуменом, лепидолитом, кукеитом, монацитом, ксенотимом и др.

При этом колумбит, монацит и ортит тесно связаны с грубозернистым альбитовым и мусковитовым замещающими комплексами. Обручевит, Та-U-Y-пирохлор, циркон, ксенотим представляют собой еще более позднюю стадию формирования пегматитового тела и отлагались в трещинах, секущих грубозернистый альбит, реже — блоковый кварц.

Обручевит среди акцессорных минералов тантала и ниобия пользуется наиболее широким распространением. Обычно он замещает колумбит, многочисленные реликты которого нередко в нем наблюдаются. Более мелкие кристаллики колумбита при этом целиком замещены обручевитом. По обручевиту в виде четких прожилков или каемок развиваются итробетафит и желтый тантало-ниобиевый минерал, ближе не определенный¹.

Тантало-урано-иттриевая разновидность пирохлора также содержит реликты колумбита и нередко образует каемки вокруг колумбита или проникает в него по трещинкам. Отмечаются четкие явления замещения этого пирохлора обручевитом (Калита, 1959, 1961).

Химический состав рассматриваемых минералов приведен в табл. 1.

В свое время разновидности этих минералов под названием бурого и черного обручевита были любезно предоставлены нам для исследований А. П. Калитой. Детальное изучение физических и химических свойств указанных минералов (по материалам А. П. Калиты) позволяют несколько уточнить представления о них.

Что касается химического состава рассматриваемых минералов, то по соотношению главных катионов группы В они четко разделяются на две группы. При этом тантало-урано-иттриевый пирохлор характеризуется резко повышенным содержанием тантала и на диаграмме (рис. 1, а) Nb-Ti-Ta занимает несколько обособленное положение, ближе к крайним

¹ Нами эти две разности не изучались.

Химический состав тантало-урано-иттриевого пирохлора и обручевита
(по материалам А. П. Калиты)

Компоненты	Та-У-У-пирохлор		Обручевит (Калита и др., 1962)		Обручевит		Колумбит
Na ₂ O	0,54	0,89	0,71	0,40	2,03	2,43	—
K ₂ O	—	—	—	0,20	0,70	0,31	—
MgO	0,25	—	0,40	0,60	0,18	0,26	0,21
CaO	6,55	4,16	4,82	7,55	2,66	2,82	0,28
PbO	—	—	—	—	—	—	—
MnO	сл.	—	0,95	0,64	—	0,35	8,32
FeO	—	—	—	—	—	—	5,73
Fe ₂ O ₃	1,74	1,46	10,25	6,05	3,52	4,30	4,83
Al ₂ O ₃	1,00	1,06	0,53	1,50	1,40	—	1,19
εY ₂ O ₃	8,35	11,09	7,55	8,07	8,23	8,50	—
εCe ₂ O ₃	2,50	1,75	3,55	4,23	3,50	3,50	—
UO ₂	4,70	—	—	—	—	—	—
		U ₃ O ₈					
UO ₃	7,30	9,08	7,80	9,22	10,50	9,72	—
ThO ₂	0,85	1,09	2,00	0,50	0,11	0,26	—
ZrO ₂	0,45	0,57	—	0,33	—	—	—
SiO ₂	4,90	4,60	5,40	3,63	3,20	3,78	1,02
TiO ₂	1,23	3,91	5,43	4,11	2,74	6,29	1,13
Nb ₂ O ₅	20,96	20,91	27,40	34,26	37,30	37,54	57,64
Ta ₂ O ₅	27,50	29,60	12,44	7,50	7,23	5,47	18,98
H ₂ O ⁺	6,33	6,71	6,73	7,53	14,70	7,77	0,38
H ₂ O ⁻	4,73	2,51	3,89	3,20	—	6,48	—
П. п. п.	—	0,68	—	—	1,00	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	99,89	100,07	99,85	99,85	100,33	99,78	93,71
Уд. вес	4,61—4,80	4,40	3,80	3,92	3,60	3,80	5,425
Аналитики	М. В. Кухарчик	А. В. Быкова		М. В. Кухарчик	Казакова	Разина	

разностям минералов группы самарскита, обогащенных танталом. Коричневые обручевиты на этой диаграмме располагаются в поле пирохлоров, с которым перекрывается поле самарскитов и минералов группы самарскита — ампангабейта. Повышенное содержание тантала в тантало-урано-иттриевом пирохлоре, по-видимому, частично унаследовано от колумбита, за счет которого развивается минерал, а частично является, очевидно, результатом привноса Ta₂O₅. Из сопоставления анализов этого пирохлора и обручевита с колумбитом совершенно отчетливо фиксируется резкий вынос пятиокси ниобия в процессе замещения колумбита тантало-урано-иттриевым пирохлором, а затем при развитии коричневого обручевита — вынос Ta₂O₅, что, очевидно, связано с изменением кислотности — щелочности растворов.

На диаграмме катионов группы А [Ca—TR—(U + Th)] тантало-урано-иттриевый пирохлор и обручевит располагаются в поле кальциосамарскитов — самирезитов и совершенно обособлены от минералов группы пирохлора (рис. 1, б).

При рассмотрении диаграммы (рис. 1, б) отчетливо видно, что они также отличаются от собственно самарскитов и ишикаваитов, которые

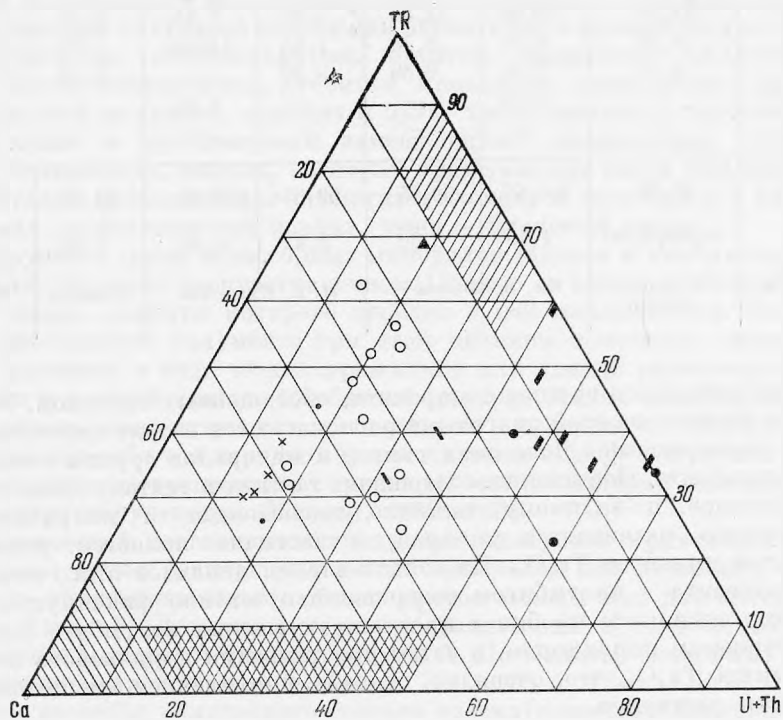
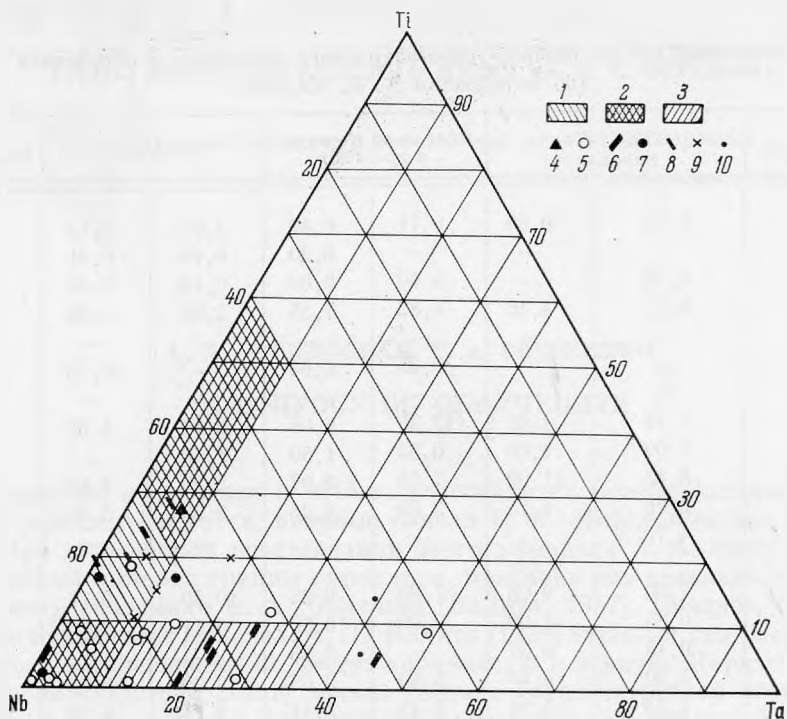


Рис. 1. Диаграммы соотношений атомных количеств ведущих катионов группы *в* (Nb—Ti—Ta) в самирезитах и минералах структурных типов пирохлора и самарскита

a — группа *B* (Nb—Ti—Ta); *б* — группа *A* (Ca—TR—U—Th);
 1—3 — соответственно поле пирохлора, батафита и эльсвортита, самарскита; 4 — хлопинит; 5 — кальциосамарскит; 6 — ишикавант; 7 — ампангабит; 8 — сампрезит; 9 — обрусевит; 10 — пирохлор

являются по существу бескальциевыми минералами. Рассматриваемые минералы наиболее обогащены кальцием даже среди кальциосамарскитов.

Характерной особенностью тантало-урано-иттриевого пирохлора и коричневого обручевита является наличие существенных количеств кремневой кислоты (3,2—5,4%) и значительная гидратированность. По содержанию воды эти минералы сопоставимы с самирезитами, ампангабейтами, с отдельными разновидностями кальциосамарскита, а также с некоторыми другими минералами структурного типа пирохлора.

Повышенные содержания SiO_2 и значительные количества воды характерны для тантало-ниобатов, связанных с поздними стадиями процессов

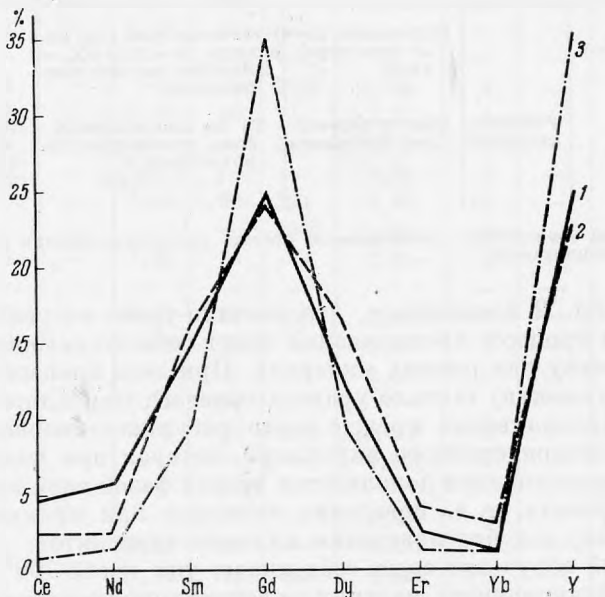


Рис. 2. Состав редкоземельных окислов в обручевите 1, Та-У-У-пирохлоре 2 и самарските 3 из Северной Каролины

минералообразования, и присущи обычно измененным разновидностям. Это замечание несколько не противоречит, а скорее подтверждается наблюдающимся взаимоотношением изучаемых минералов, поскольку они представляют собой последовательный ряд продуктов замещения колумбита: колумбит → Та-У-У-пирохлор → обручевит → У-бетафит¹.

Тантало-урано-иттриевый пирохлор и обручевит содержат в своем составе редкоземельные окислы, количество которых соответствует содержаниям в самирезитах и в некоторых кальциосамарскитах. Редкие земли имеют комплексный состав, характеризуясь Sm — Gd — Dy-максимумом при $\text{Gd} > \text{Sm}, \text{Dy}$. Кривая состава редких земель этих минералов имеет симметричный вид и очень близка к самарскиту из Северной Каролины (рис. 2), отличаясь от бетафитов, гачеттолита и особенно резко от собственно пирохлоров.

Проведенное рентгенографическое изучение рассматриваемых минералов показало, что разновидности в естественном состоянии рентгеноаморфны. Для рекристаллизации минералов их отдельные пробы прогревали инфракрасной лампой до 400° и прокаливали в фарфоровых тиглях в муфельной печи при температуре $600\text{--}1200^\circ$. При каждой температуре пробы выдерживали 30 мин, а затем медленно охлаждали (2—3 часа) до комнатной температуры. С прокаленных проб в камерах РКД ($\text{FeK}_{\alpha\beta}$ -излучение,

¹ У-бетафит в данной статье не рассматривается в связи с тем, что он нами не изучался.

35 кв, 13 ма) получены дебаеграммы, которые позволили диагностировать фазовый состав указанных проб (табл. 2) размеры элементарной ячейки кубической фазы уточнены по снимкам в камерах РКУ-114.

Таблица 2

Фазовый состав тантало-урано-иттриевого пирохлора (1) и обручевита (2) после прокаливания

Номер образца	Естественное состояние	150, 225, 300, 400, 500	690—750	800—850, 900, 1000	1100	1200
1	Рентгено-аморфное	—	Кубическая фаза типа пирохлора	Кубическая фаза типа пирохлора ($a = 10,35$ нХ) — самарскит (высокотемпературный) *	—	—
2	То же	Рентгено-аморфный	Фаза со структурой самирезита	Та же самирезитовая фаза, дополненная пирохлоровой с $a = 10,376$ нХ	Пирохлоровая фаза ($a = 10,376$ нХ) — самирезитовая	—

* С повышением температуры увеличивается степень раскристаллизации образца и дифракционная картина усиливается.

Данные табл. 2 показывают, что тантало-урано-иттриевый пирохлор и обручевит в процессе прокаливания ведут себя по-разному и представляют по существу два разных минерала. При этом процесс метамиктизации (или разрушения) тантало-урано-иттриевого пирохлора зашел столь далеко, что прокаливание прежде всего раскристаллизовывает фазу со структурой неупорядоченного пирохлора, которая при более высокотемпературном прокаливании дополняется второй фазой типа высокотемпературного самарскита, т. е. поведение минерала при прокаливании (раскристаллизации) подобно поведению кальциосамарскитов.

Коричневый обручевит ведет себя иначе: уже после 700° он дает своеобразную дифракционную картину, идентифицирующуюся с самирезитовой, но очень слабо раскристаллизован. Более высокотемпературное прокаливание приводит к образованию дополнительной кубической фазы, которая маскирует самирезитовую. Поэтому для получения более четкой дифракционной картины, необходимой для надежной диагностики первой кристаллизующейся фазы, структуру которой можно рассматривать как восстановленную, проведено прокаливание этого минерала в отпаянной кварцевой пробирке при температуре 700° в течение 1,5 час. С прокаленного образца в камере РКУ-114 на медном нефилтрованном излучении (40 кв, 16 ма) получена дебаеграмма, результаты промера которой (с точностью 0,1 мм) приведены в табл. 3 в сопоставлении с данными для самирезита Мадагаскара и самарскита. Фаза идентична с ранее обнаруженной в пробе, прокаленной на воздухе, но дает более четкую рентгенограмму. Несколько отражений (значения которых взяты в скобки) относятся к начавшей кристаллизоваться кубической фазе. В табл. 3 даны также значения межплоскостных расстояний хорошо раскристаллизованных проб тантало-урано-иттриевого пирохлора и обручевита при 1000° для подтверждения их различий по снимкам.

Физические свойства двух рассматриваемых минералов несколько различны.

Так, кривая нагревания тантало-урано-иттриевого пирохлора весьма близка к кальциосамарскитам. Она характеризуется резким эндотермическим эффектом с максимумом при 175° и двумя экзотермическими реакциями, одна из которых, очевидно, связанная с окислением урана, протекает в температурном интервале $300—450^\circ$ и выражена слабым поднятием. Другая термическая реакция, связанная с рекристаллизацией вещества, представлена четким экзотермическим пиком с температурой 690° . Минерал

Таблица 3

Межплоскостные расстояния самирезита

Обр. 2 (700°)			Самирезит Мадагаскара (ASTM-2-1380)			Обр. 2 (1000°)			Обр. 1 (1000°)		
<i>hkl</i> ¹	<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>
—	(4,41)	2	—	—	—	—	—	—	—	3,42	1
—	4,00	7	—	3,91	50	—	3,75	3	—	4,03	4
—	3,52	2	—	3,48	50	—	—	—	—	3,56	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(3,43)	1
—	(3,31)	4	—	—	—	222 β	(3,29)	5	—	(3,29)	4
—	3,18	7	—	3,16	70	—	3,22	1	—	3,17	5
—	—	—	—	—	—	311	3,12	4	—	3,11	4
—	—	—	—	—	—	—	3,05	2	—	3,04	2
222	2,98	10	—	2,94	90	222	2,98	10	—	2,99	10
—	—	—	—	—	—	400 β	(2,90)	5	—	2,90	4
—	2,78	4	—	2,84	90	—	2,76	4	—	2,75	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,63	1
400	2,57	5	—	2,55	20	400	2,59	6	—	2,59	5
—	2,49	6	—	2,48	70	—	2,49	2	—	2,52	1
—	—	—	—	—	—	—	2,46	1	—	2,49	3
—	2,20	1	—	2,15	50	—	—	—	—	2,19	1
—	(2,01)	2	—	2,04	50	400 β	(2,01)	3	—	(2,02)	3
—	—	—	—	—	—	—	1,967	3	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,909	4
—	—	—	—	—	—	—	1,886	3	—	1,892	3
—	1,828	7	—	(1,85	70	—	1,857	2	—	1,850	3
—	—	—	—	(1,82	70	440	1,828	8	—	1,834	9
—	—	—	—	—	—	600	1,730	2	—	(1,726)	3
—	—	—	—	—	—	622 β	(1,717)	3	—	1,708	2 u
—	—	—	—	—	—	—	1,699	2	—	—	—
—	1,678	1	—	1,69	70	—	1,680	3	—	1,680	3
—	—	—	—	1,67	70	444 β	(1,648)	2 u	—	1,654	1
—	—	—	—	—	—	620	1,632	2 u	—	1,634	2
—	—	—	—	—	—	533	1,574	2	—	—	—
622	1,551	5	—	1,56	100	622	1,560	9	—	1,565	10
—	—	—	—	—	—	—	1,509	2	—	1,507	1
—	—	—	—	—	—	444	1,493	4	—	1,499	3
—	1,479	2	—	1,49	70	—	—	—	—	1,480	1
—	—	—	—	—	—	640	1,432	—	—	1,431	3
—	—	—	—	1,42	90	—	1,427	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	1,376	11	—	1,380	2
—	1,359	1	—	1,35	60	—	—	—	—	1,367	1
—	—	—	—	—	—	—	1,350	2	—	1,353	1
—	—	—	—	—	—	662	(1,308)	1	—	1,301	3
—	—	—	—	—	—	800	1,293	3	—	—	—
—	—	—	—	—	—	840	(1,271)	1	—	1,277	1
—	—	—	—	—	—	—	1,223	4	—	1,225	5
—	—	—	—	—	—	662 β	1,187	7 u	—	1,193	8
—	1,152	1	—	1,16	90	840 β	1,159	7 u	—	1,164	8
—	—	—	—	—	—	844	1,057	8 u	—	1,064	8
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,035	1
—	—	—	—	—	—	10,2,2	0,9970	8 u	—	1,001	9
—	—	—	—	—	—	$a = 10,347$			$a = 10,376$		

¹ Примечание: *hkl* относятся к кубической фазе.

близок к кальциосамарскитам и по другим физическим свойствам (уд. вес 4,40—4,80, диэлектрическая проницаемость 5,19), отличаясь несколько пониженным показателем преломления (1,9375), который, однако, близок к нижнему пределу значений кальциосамарскитов.

Кривая нагревания облучевита в общем близка к описанной выше. На этой кривой видны два эндоэффекта с максимумом при 180 и 450°, которые связаны с выделением воды, и экзотермический эффект с максимумом 730°, обусловленный рекристаллизацией вещества. По своему характеру эта кривая несколько отличается от кривой самирезитов и приближается по конфигурации к гатчеттолитам-бетафитам, однако в отличие от тех и других температура рекристаллизации вещества более высокая.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показывают принципиальное различие минералов в черной и коричневой разновидностях.

Черный минерал подобен кальциосамарскиту, с которым он близок по химическому составу, удельному весу, показателю преломления, а главное — по характеру дифракционной картины. Он также отличается более поздним формированием собственно самарскитовой фазы, которая сочетается с кубической фазой.

Коричневый минерал характеризуется сравнительно низкой температурой восстановления рентгенодифракционной картины (около 700°). Восстановленная кристаллическая структура исключает отнесение минерала в кристаллическую группу пирохлора и позволяет идентифицировать его с самирезитом. Последний известен как минерал вторичный, образующий псевдоморфозы по минералам группы пирохлора, обогащенным ураном. В этом смысле и облучевит является продуктом замещения более ранних колумбита и черной разновидности пирохлора.

Следует отметить, что набор дифракционных отражений (значения межплоскостных расстояний), которыми А. П. Калита и другие (1957) охарактеризовали облучевит как минерал группы пирохлора, не индицируется полностью в кубической сингонии и ряд отражений должен быть отнесен ко второй фазе.

Химический состав минерала, особенно по соотношению основных компонентов группы А, резко отличен от минералов группы пирохлора, приближаясь к самирезитам — кальциосамарскитам.

Следует отметить, что известные в природе титано-тантало-ниобаты урана — такие, как браннерит, давидит и другие, как правило, по составу характеризуются сложнейшей формулой, включающей все обнаруженные в пробе компоненты. В то же время уже установлена структурная идентичность браннерита с соединением UTi_2O_6 , а самирезит (по дебаеграммам, во всяком случае) чрезвычайно близок к UTa_2O_8 . Возможно, что именно эти простые формулы и отвечают составу титано-танталатов урана, который усложняется лишь вторичным происхождением минерала, не исключая независимости этих усложняющих состав элементов. Ведь, очевидно, образование при высоких температурах обработки параллельно с самирезитом кубической фазы происходит за счет тех компонентов, которые оставались чекристаллическими до 850—900°.

Таким образом, собственно облучевит следует рассматривать как метастабильный продукт замещения вторичного происхождения, образование которого связано с выносом отдельных компонентов из первичного минерала, и считать его синонимом самирезита (см. образование самирезита по бетафиту Мадагаскара), а тантало-урано-иттриевый пирохлор следует отнести к кальциосамарскитам.

Исходя из сказанного, можно дать следующий порядок преобразования рассматриваемых минералов: колумбит → кальциосамарскит → самирезит.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- К а л и т а А. П. О составе обручевита — гидратированной урапо-иттриевой разновидности пирохлора.— Докл. АН СССР, 1957, 117, № 1.
- К а л и т а А. П. Новые данные о некоторых минералах жилы Алакуртти № 1.— Сб. «Вопросы минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов». Труды ИМГРЭ, 1959, вып. 2.
- К а л и т а А. П. Редкоземельные пегматиты Алакуртти и Приладожья. Изд-во АН СССР, 1961.
- К а л и т а А. П., Б ы к о в а А. В., К у х а р ч и к М. В. Разновидности пирохлора и бетафита в пегматитах.— Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 8.