

- of the pyroaurite group. — Amer. Miner., 1977, vol. 62, N 5–6.
49. *Lapham D.M.* A new nickeliferous magnesium hydroxide from Lancaster country Pennsylvania. — Amer. Miner., 1965, vol. 50, N 10.
50. *Waal S.A.de.* Nickel minerals from Barberton, South Africa. V. *Trevvorite*, redescribde. — Amer. Miner., 1972, 57, N 9–10.
51. *Pabst A., Ester R.A., Dwornik E.J., Finkelman R.B., Milton C.* Crystallized nickel porphyrim from the Creen River Formation, Utah. (по реферату М. Флейшера в Amer. Miner., 1976, vol. 61, N 5–6).
52. *Круров Г.А.* Месторождения кобальта. М.: Госгеолтехиздат. 1959.

УДК 549.1:549.642

• В.С. ГАЙДУКОВА, Г.А. СИДОРЕНКО •

О СТАБИЛЬНОСТИ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПИРОХЛОРА

При изучении минералов группы пирохлора выявляются как метамиктные, так и кристаллические разности. Первые диагностируются по продуктам прокаливания, в которых наряду с пирохлоровой фазой наблюдается луешит (NaNb_2O_3), либо другие минералы группы перовскита, ферсмит (CaNb_2O_6) и другие фазы типа сложных окислов. Это явление связывалось с нарушением стехиометрии первичного пирохлора в период пребывания его в метамиктном состоянии [1]. А.И. Комков [2] полагает, что многофазность и тип новообразования несут информацию о составе метамиктного минерала. Собственно большинство работ по изучению продуктов прокаливания пирохлора посвящено именно метамиктным его разновидностям, так как термическая обработка, в данном случае, необходима для диагностики минерала.

В обстоятельной работе, посвященной изучению пирохлора, Ван-дер-Вином [3] сделана попытка объяснить появление в пирохлорах (как метамиктных, так и кристаллических) после прокаливания наряду с пирохлоровой фазой дополнительных ферсмитовой и перовскитоподобной фаз. Он приходит к выводам: (1) если после стандартного нагревания пирохлора ферсмитовая фаза преобладает, вакансий в группе А должно быть около половины. Чтобы появились другие фазы, дефицит должен быть больше; (2) если после стандартного нагревания наблюдается лишь пирохлоровая фаза, дефицит в группе А возможен от 20–0%; (3) если после стандартного нагревания получается дополнительная перовскитоподобная фаза, определенное количество (?) вакансий должно иметь место в группе А пирохлора. Ван-дер-Вин предполагает, что перовскитоподобная фаза скорее всего является NaNbO_3 или NaTaO_3 в зависимости от исходного материала — пирохлора или микролита.

Авторами проводилось нагревание и исследование стабильности кристаллического пирохлора при температурах 1000–1200°C (на воздухе), которое также обнаружило появление дополнительных новообразованных фаз. Это позволяет внести коррективы в интерпретацию данных рентгеноструктурного анализа продуктов прокаливания пирохлоров метамиктных, но вместе с тем требует объяснения наблюдаемого явления фазового распада кристаллического пирохлора.

В предлагаемой работе исследовалось поведение кристаллических пирохлоров из карбонатитов Восточного Саяна, по составу приближающихся к собственно пирохлору $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$ с незначительным количеством других элементов. В табл. 1–3 даны результаты химического анализа и рассчитанных по нему кристаллохимических формул ряда изученных минералов.

Изучение исходных пирохлоров и продуктов их прокаливания в электронном микроскопе дало дополнительный фактический материал о стабильности минерала и претерпеваемых им фазовых превращениях.

При нагревании кристаллических пирохлоров на воздухе до 1200°C в течение 1–2 часов (иногда до 1000°C) в продуктах прокаливания были обнаружены наряду с пирохлоровой фазой луешит, лопарит $[(\text{Ca}, \text{Ce})(\text{J}, \text{Nb})\text{O}_3]$, ферсмит (табл. 4). Количество

Таблица I
Химический состав кристаллических пирохлоров

Оксиды	4814	2319	3301	4-182	86-24
SiO ₂	—	0,14	0,74	4,77	0,65
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	0,50
Fe ₂ O ₃	0,46	1,05	0,67	0,51	0,78
TiO ₂	1,44	5,90	2,70	0,66	2,52
CaO	15,38	16,56	13,34	16,18	16,20
MgO	0,06	0,19	0,12	0,93	0,23
K ₂ O	0,15	0,04	0,01	0,29	0,08
Na ₂ O	7,57	7,40	7,31	0,34	6,60
SrO	0,57	0,55	1,66	0,30	и/о
MnO	0,12	0,05	0,02	0,64	0,10
ZrO ₂	1,36	1,34	—	1,11	1,38
Ta ₂ O ₅	—	—	—	—	сл.
Nb ₂ O ₅	68,57	61,80	65,00	62,50	65,39
P ₂ O ₅	0,08	0,08	0,08	—	—
ΣP.Э.	1,42	2,48	2,80	0,40	2,06
U ₃ O ₈	—	0,06	0,007	—	0,0006
UO ₃	—	—	—	1,40	—
ThO ₂	0,48	0,79	0,75	0,94	0,13
H ₂ O ⁻	0,40	0,15	0,60	0,12	} 2,64
H ₂ O ⁺	0,40	2,05	2,68	2,50	
F	0,90	1,10	2,37	5,75	0,40
Сумма	99,74	101,86	100,99	99,35	99,51
После 1200°С	Пирохлор луешит	Пирохлор луешит	Пирохлор луешит	Ферсмит лопарит (мало)	Пирохлор ферсмит

дополнительной фазы может быть различным: от незначительного до полного исчезновения собственно пирохлора. Нередко при исчезновении пирохлоровой фазы отмечаются два новообразования: лопарит и ферсмит. Причем, в одних случаях ферсмит проявляется после 900–1000°С, в других – ферсмит выявляется после того, как в пирохлоре уже появилась перовскитоподобная фаза.

У кристаллического пирохлора (обр. 4814) скол имеет ровную поверхность (микровключения других фаз отсутствуют); после прокаливании до 1200°С (2 часа) обнаружилось, что большая часть образца обладает решетчатой структурой, подобной структуре распада твердого раствора. Мелкие закономерно расположенные игольчатые кристаллики являются луешитом (рис. 1). Наряду с подобным явлением отмечаются участки, где количество игольчатых кристаллов резко уменьшается, наблюдается гладкая поверхность матрицы минерала (пирохлора), и, кроме того, появляются скопления округлых выделений; последние являются аморфными, что доказывается микрофракционными исследованиями.

Интересно отметить, что минерал луешит, являясь ромбическим, в природе встречается исключительно в виде псевдокубов. Но, как известно, псевдокубы луешита образуются благодаря сложному двойникованию двух и более индивидов. При прокаливании же пирохлоров при быстром увеличении температуры луешит образуется в виде игольчатых (рис. 1) или пластинчатых кристаллов.

В пирохлоре образца 2100 (после прокаливании) в электронном микроскопе отмечаются агрегаты разноориентированных кристаллов кубического габитуса с четкими

Таблица 2
Химический состав метамиктных пирохлоров

Оксиды	Пирохлоры		Гатчеттолиты		
	1/57	3298	8-6	5-3а	4504д
SiO ₂	—	0,42	3,48	0,48	—
Al ₂ O ₃	—	—	0,83	0,53	—
BaO	—	—	—	—	0,70
Fe ₂ O ₃	0,70	0,94	2,59	2,68	1,91
TiO ₂	2,00	3,02	0,53	3,21	7,56
CaO	14,51	15,29	13,42	6,37	5,50
MgO	0,07	0,036	1,74	—	н/о
K ₂ O	0,18	0,01	0,04	—	0,40
Na ₂ O	7,19	5,98			
SrO	0,69	1,55	0,36	0,44	0,50
MnO	0,12	0,05	0,12	—	н/о
ZrO ₂	1,28	1,52	0,40	0,20	0,50
Ta ₂ O ₅	—	—	5,28	13,91	10,54
Nb ₂ O ₅	67,42	65,00	53,68	40,13	43,76
P ₂ O ₅	0,10	0,07	—	—	—
Σ P.З.	1,01	0,87	0,08	0,09	2,03
UO ₂	—	0,002	4,43	7,98	—
UO ₃	—		—	1,21	11,81
ThO ₂	2,06	2,18	8,11	15,28	2,60
H ₂ O ⁻	0,28	0,20	0,45	2,51	3,37
H ₂ O ⁺	0,68	2,05	3,10	4,96	5,57
F	0,45	0,18	1,76	0,90	н/о
Сумма	98,48	99,44	99,52	100,42	
После 1000–1200° С	Пирохлор перовскит	Ферсмит	Пирохлор ферсмит	Пирохлор ферсмит	Пирохлор самирезит

пирамидами роста (рис. 2,3). По-видимому, здесь наблюдается типичная перекристаллизация исходного монокристалла пирохлора в результате нагревания образца до 1200°С. В этом же образце рентгенографически установлено небольшое количество кубической перовскитоподобной фазы, более близкой к лопариту. На электронномикроскопических снимках различить кристаллы пирохлора и лопарита невозможно, так как оба минерала кубические (рис. 2).

После прокаливания ряда образцов пирохлора в электронном микроскопе наблюдались выделения ферсмита. Ферсмит может быть представлен пластинчатыми кристаллами, иногда и пирохлоровая и ферсмитовая фазы образуют участки неправильной формы. В отдельных случаях ферсмит образует прекрасной формы кристаллы, погруженные в весьма тонкодисперсную массу пирохлора (рис. 4), которая дает четкую кольцевую микродифракционную картину этого структурного типа.

Кристаллохимический анализ полученных результатов позволяет сделать ряд новых наблюдений относительно стабильности минералов группы пирохлора. Так, обращает на себя внимание тот факт, что метамиктные пирохлоры обеднены фтором, но часто содержат значительные количества Та. Это позволяет говорить о стабилизирующей роли фтора и дестабилизирующей роли Nb-Ta-замещений, определенным образом разупорядочивая кристаллическую структуру минерала. Определенная неустойчивость структуры пирохлора проявляется и в формировании по нему ферсмита в естественных условиях, в то время как формирование таких фаз как луешит и лопарит

Таблица 3
Кристаллохимические формулы пироксидов

Образец	Кристаллохимическая формула	Формула пироксидов с учетом локальной валентности
4814	$(Ca_{1,00}Na_{0,90}Sr_{0,02}Mn_{0,01}Ce_{0,02}Th_{0,01})_{1,97}$ $(Nb_{1,87}Ti_{0,07}Zr_{0,04}Fe_{0,02}^{3+})_2$ (O, OH, F) _{6,94}	$A_{1,87}^{+1,54}B_2^{+4,92}$ (O, OH, F) _{6,94}
2319	$(Ca_{1,06}Na_{0,86}Sr_{0,02}Mn_{0,01}Ce_{0,05}Th_{0,01})_{2,01}$ $(Nb_{1,64}Ti_{0,26}Zr_{0,04}Fe_{0,05}^{3+})_2$ (O, OH, F) ₇	$A_{2,01}^{+1,81}B_2^{+4,76}$ (O, OH, F) ₇
3301	$(Ca_{0,88}Na_{0,87}Sr_{0,06}Mg_{0,01}Ce_{0,06}Th_{0,01})_{1,89}$ $(Nb_{1,81}Ti_{0,12}Fe_{0,03}^{3+}Si_{0,04})_2$ (O, OH, F) ₇	$A_{1,89}^{+1,50}B_2^{+4,98}$ (O, OH, F) ₇
86-24	$(Ca_{1,03}Na_{0,76}Mg_{0,02}Ce_{0,04})_{1,85}$ $(Nb_{1,74}Ti_{0,11}Fe_{0,03}^{3+}Zr_{0,04}Si_{0,04}Al_{0,04})_2$ (O, OH, F) ₇	$A_{1,85}^{+1,49}B_2^{+4,80}$ (O, OH, F) ₇
3298	$(Ca_{0,95}Na_{0,69}Sr_{0,03}Mg_{0,03}Ce_{0,02}Th_{0,03})_{1,80}$ $(Nb_{1,75}Ti_{0,14}Fe_{0,04}^{3+}Zr_{0,04}Si_{0,03})_2$ (O, OH, F) ₇	$A_{1,80}^{+1,50}B_2^{+4,86}$ (O, OH, F) ₇
Наиболее устойчивый пироксид, по Пятенко	$(Ca_{1,12}Na_{0,88})_2(Nb_{1,88}Ti_{0,12})_2O_6$ (OH, F)	$A_2^{+1,56}B_2^{+4,94}O_6$ (OH, F)

наблюдалось только в продуктах прокаливания кристаллических пироксидов; феррит отмечался в прокаленных и кристаллических метамиктных образцах.

Механизм образования луешита представляется следующим. При теоретическом рассмотрении устойчивости структуры пироксидов с привлечением правила локальной компенсации валентностей в кристаллической структуре Ю.А. Пятенко [4] пришел к выводу, что "одновалентные анионы повышают стабильность структурного типа пироксидов" и что "не существует никаких противопоказаний к вхождению в структуру наряду с ионами F^{1-} также групп $(OH)^{1-}$ ". Позже [5] он показал, что наиболее типичными и устойчивыми представителями разбираемого структурного типа являются такие, состав которых отражают кристаллохимические формулы: $A_2^{+1,56}B_2^{+4,94}O_6$ (OH, F) и $A_2^{+3,12}B_2^{+3,88}O_6O_6$, т.е. при В-пятивалентном (Nb, Ta) позиция А должна быть занята $A_1^{2+} + A_2^{4+}$, в то время как при В-четыревалентном (Ti) в позицию А пойдет трехвалентный катион.

Учитывая эти теоретические посылки, появление луешита в продуктах прокаливания кристаллического пироксидов находит свое объяснение:

1) при прокаливании кристаллического пироксидов при $1200^\circ C$ (иногда до $1000^\circ C$) удаляются анионы $(OH)^-$ и F^- ,

2) оксидная форма требует повышения валентности А-катиона и снижения валентности катиона В, что осуществляется обогащением пироксидов Ca^{2+} и Ti^{4+} и сбросом Na^+ и Nb^{5+} , формирующих фазу луешита.

Подтверждением этого вывода является прецизионное измерение величины a_0 исходного пироксидов и после его прокаливания до $1200^\circ C$. Так, у пироксидов образца 4814 $a_{исх} = 10,431 \pm 0,002 \text{ \AA}$, после нагревания: $a_{прож} = 10,422 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Уменьшение размера a_0 объясняется тем, что при прокаливании пироксидов и выделении луешита, пироксидов обогащается титаном, что и уменьшает a_0 .

Из табл. 4 видно, что пироксидов, в которых после прокаливания появляется фаза луешита, содержат наибольшие количества Na_2O (не ниже 7,30%), а также заметные количества титана, воды и фтора; надо также учитывать, что при образовании фаз пироксидов и луешита $\approx 1:1$, после удаления при этом воды и фтора, содержание титана (как впрочем и других элементов) увеличивается приблизительно в 1,5 раза.

¹ Здесь и ниже – суммарная валентность, [5].

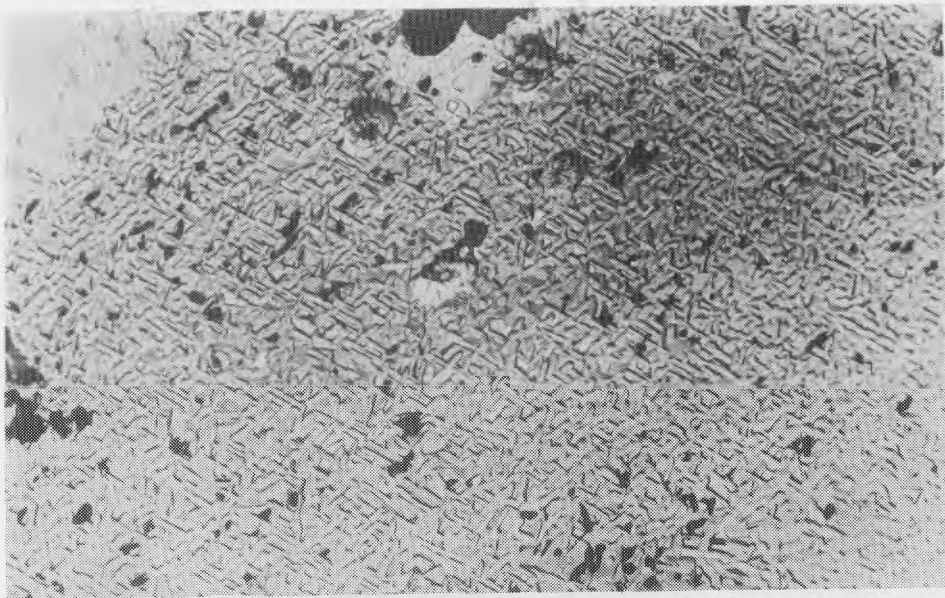


Рис. 1. Закономерно ориентированные призматические кристаллики лезишта в кристаллическом пирохлоре, прокаленном до 1000 °С (1 час). Обр. 4814, увел. 7000

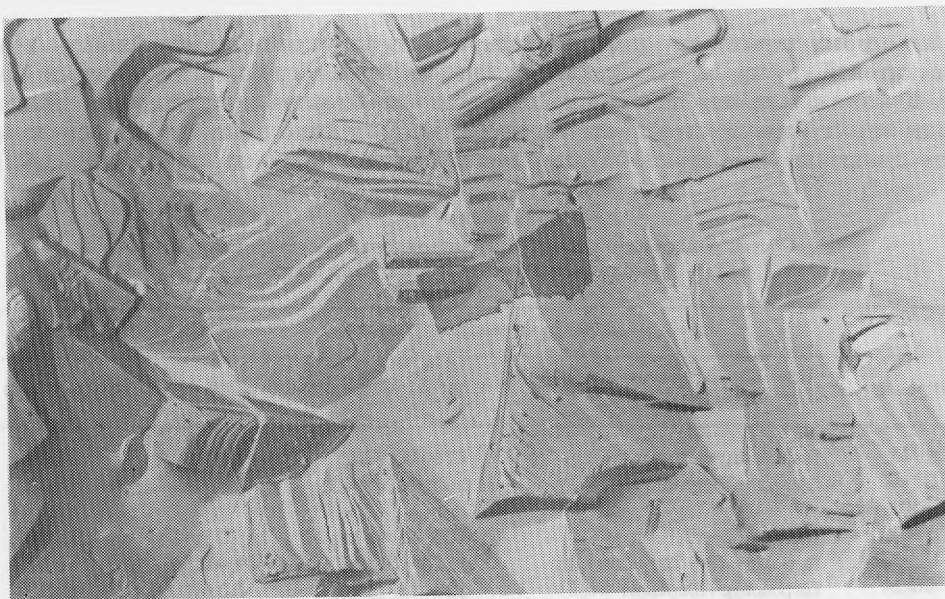


Рис. 2. Кристаллический пирохлор после нагревания до 1200 °С (2 часа) (пирохлор + мало лопарита). Обр. 2100, увел. 5000

Пересчет анализов пирохлоров обр. 4814 и 3301 на кристаллохимические формулы (табл. 4) показывает, что суммы локальных валентностей в группах А и В почти совпадают с идеальным вариантом, предложенным Ю.А. Пятенко [5]. Пирохлор обр. 2319 имеет несколько иной баланс валентностей, но как видно из тех же таблиц, в нем содержатся повышенное количество кальция и большое количество титана. Очевидно, подобное соотношение компонентов позволяет после сброса Na и части Nb (NaNbO_3) образовать устойчивую пирохлоровую фазу.

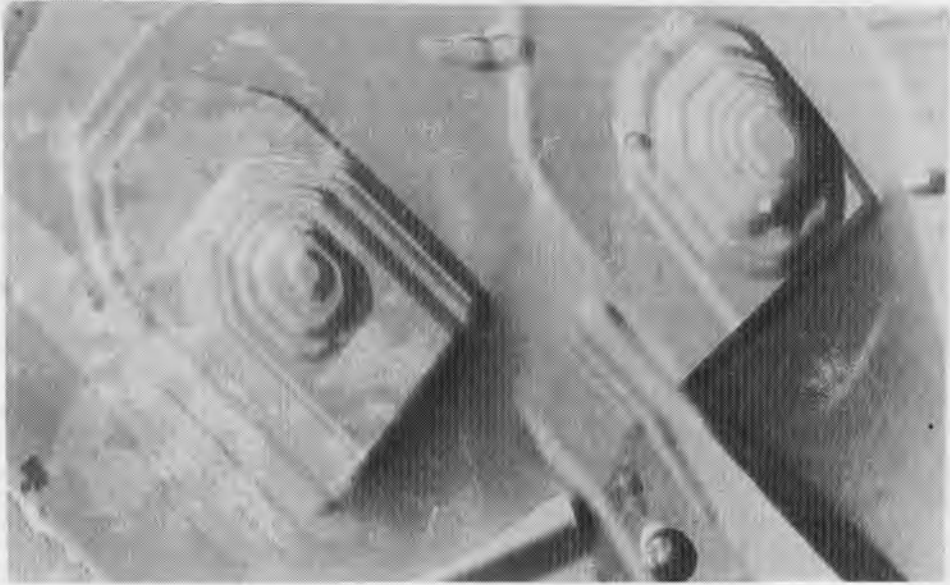


Рис. 3. Перекристаллизация в результате прокаливания пироксидов: видны ступени роста кристаллов (1200° С, 2 часа). Обр. 2100, увел. 3200

В некоторых пироксидовых группах после прокаливания образуется не ромбический минерал перовскитовой группы, а кубический, по данным рентгенографии ближе всего к лопариту. К сожалению, для этих образцов нет полных химических анализов, поэтому выводы могут быть только предварительными. Лопаритовая фаза может появляться вместе с пироксидом (обр. 2100), но чаще совместно с ферсмитом (см. табл. 1). По-

Таблица 4
Состав новообразованных фаз в пироксидовых группах после прокаливания
и количество некоторых окислов в них

Кристаллические пироксиды				
Образец	Новообразованные фазы в пироксиде	t° С и время прокаливания	Na ₂ O	CaO+Sr O
4814	Пироксид+луешит (1 : 1)	1200° С (2 ч)	7,57	15,95
2319	Пироксид+луешит	1000° С (?)	7,40	17,11
3301				
3301	Пироксид+луешит	1000° С (2 ч)	7,31	15,00
4-182	Ферсмит (~90%) + лопарит	1200° С (1 ч)	0,34	16,48
86-24	Пироксид+ферсмит	1200° С (1 ч)	6,60	16,20
3-20а	Пироксид+ферсмит (очень мало)	1200° С (1 ч)	4,98	н/о
2100	Пироксид+лопарит (мало)	1200° С (1 ч)	7,08	"
2-18	Лопарит+ферсмит	1200° С (1 ч)	7,58	"
Метамиктные пироксиды				
1/57	Пироксид+перовскитоподобная фаза	900° С (?)	7,19	15,20
3298	Только ферсмит (!)	1200° С (1 ч)	5,98	16,84
8-6	Пироксид+ферсмит	1000° С (?)	0,04	13,78
4504д	Пироксид+самирезит	1000° С (1 ч)	0,40	6,00

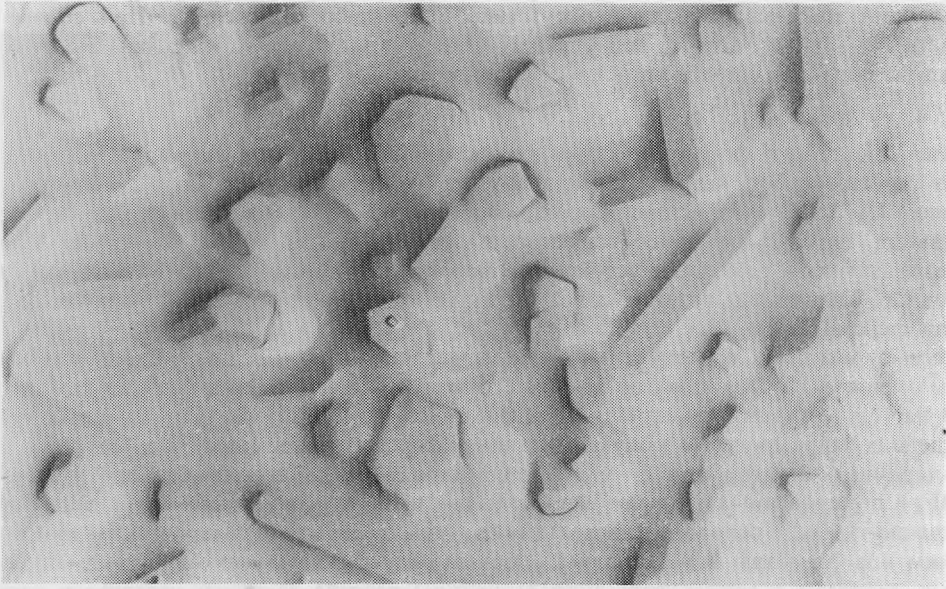


Рис. 4. Кристаллы ферсмита в тонкодисперсной массе пирохлора, образовавшиеся в результате прокаливании кристаллического пирохлора до 1200°C (2 часа). Обр. 3-20а, увел. 7000

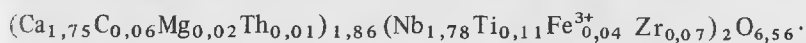
видимому, лопаритовая фаза содержит в группе А кроме кальция, также Na, TR, Th, U, а в группе В, помимо Ti, также Nb.

На электронномикроскопических снимках, кроме призматических кристаллов лущита, наблюдались гладкие участки матрицы основного пирохлора, образовавшегося после выделения NaNbO_3 , а также округлые зерна аморфного вещества (микро-

Кристаллические пирохлоры

TR_2O_3	ThO_2	U_3O_8 (UO_2 , UO_3)	TiO_2	$\text{H}_2\text{O}_{\text{общ}}$	F
1,42	0,48	—	1,44	0,80	0,90
2,48	0,75	0,06	5,90	2,20	1,10
2,80	0,75	0,007	2,70	3,28	2,37
—	0,94	1,40	0,66	2,62	5,75
2,06	0,13	0,0006	2,52	2,64	0,40
н/о	4,51	н/о	1,90	н/о	н/о
”	0,65	”	3,64	2,74	”
”	н/о	”	н/о	1,46	”
Метамиктные пирохлоры					
1,01	2,06	—	2,00	0,96	0,45
0,87	2,18	0,002	3,02	2,25	0,18
0,08	8,11	4,43	0,53	3,55	1,76
2,03	2,60	11,81	7,56	8,96	н/о

дифракция показывает полное отсутствие каких-либо отражений). При сбросе Na и части Nb в виде NaNbO_3 , испарения H_2O и F, оставшиеся компоненты могут образовывать пирохлор с приблизительной формулой



Как видно из формулы, основным катионом в группе А является кальций, а из многих работ известно, что наименее устойчивым пирохлором является соединение $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$; не исключено, что подобные или близкие к ним соединения разрушаются, образуя аморфное вещество, далее происходит перераспределение компонентов, дающих в результате устойчивую форму пирохлора (матрица), а в ряде случаев пирохлор, разрушаясь, исчезает совсем и совместно с лусшитом или лопаритом наблюдается ферсмит.

Рассмотрим причины появления после нагревания пирохлора другой дополнительной фазы — ферсмита. Очевидно, появление его можно объяснить несколькими причинами.

В настоящее время известны и детально описаны на многих карбонатитовых месторождениях мира процессы колумбитизации и ферсмитизации пирохлора [6], [7], [3]. Ван-дер-Вин описал процесс ферсмитизации пирохлора, наблюдаемый в протравленных (HBF_4) полированных шлифах. Ферсмитовые иголки в пирохлоре были ясно ориентированы по трем основным направлениям, параллельным октаэдрическим или кубическим поверхностям в кристалле. Подобный рисунок очень напоминал видманштеттовые текстуры в метеоритах, либо структуры распада твердого раствора в титаномагнетитах. Предлагаемый распад твердого раствора в пирохлоре Ван-дер-Вин объяснил следующим образом. Принимая для пирохлора идеальную формулу $\text{CaNaNb}_2\text{O}_6\text{F}$, можно считать его состоящим из CaNb_2O_6 и NaF , в случае распада формируются минералы ферсмит (CaNb_2O_6) и виллиомит (NaF). А так как виллиомит растворяется в горячей воде, возможность найти его в пирохлоре очень мала. Однако ямки, часто наблюдаемые на границах ферсмитовых иголок, могут указывать на растворение виллиомита.

Однозначно доказать существование подобного распада в пирохлоре трудно. Тем более что решетчатые структуры при образовании ферсмита в пирохлоре не так уж часто наблюдаются, обычно при ферсмитизации ферсмит образует каемки вокруг зерен пирохлора, проникает по трещинам, зонам внутрь кристалла. Ван-дер-Вин, в конечном итоге, склоняется к тому, что ферсмит является так называемым "Zerfall" (разрушение) — продуктом разрушения пирохлора, имеющего катионные замещения.

Авторы данной работы считают ферсмитизацию процессом замещения пирохлора на поздних стадиях формирования карбонатитовых месторождений. Развитие ферсмита по пирохлору (обр. 86-24) наблюдалось и в электронном микроскопе (рис. 5). После нагревания этого пирохлора до 1200°C (1 ч) рентгенографически определяются две фазы: пирохлор+ферсмит. В электронном микроскопе ферсмитоподобная фаза (сноповидные сростки кристаллов) отмечается в больших количествах уже после прокаливания до 900°C (рис. 6).

Очевидно в подобных случаях мы имеем дело не с новообразованием ферсмитовой фазы в результате нагревания пирохлора, а лишь с укрупнением уже имевшихся ферсмитовых кристаллитов, являющихся начальной стадией процесса ферсмитизации пирохлора. Интересно отметить, что в этом случае размер элементарной ячейки (a_0) исходного пирохлора и пирохлоровой фазы, сосуществующей с ферсмитом после прокаливания, практически не меняется.

Вместе с тем, помимо псевдоморфного ферсмита по пирохлору, ферсмит может образовываться, как уже отмечалось выше, и в результате разрушения структуры пирохлора при температурах не ниже 1200°C (ферсмит, образующийся за счет укрупнения имеющихся в пирохлоре кристаллитов, выявляется рентгенографически уже при $800-900^\circ\text{C}$).

В частично метамиктном пирохлоре (обр. 3298) (табл. 1 и 4), в котором отсутствует псевдоморфный ферсмит, при 900°C в электронном микроскопе наблюдаются снопо-

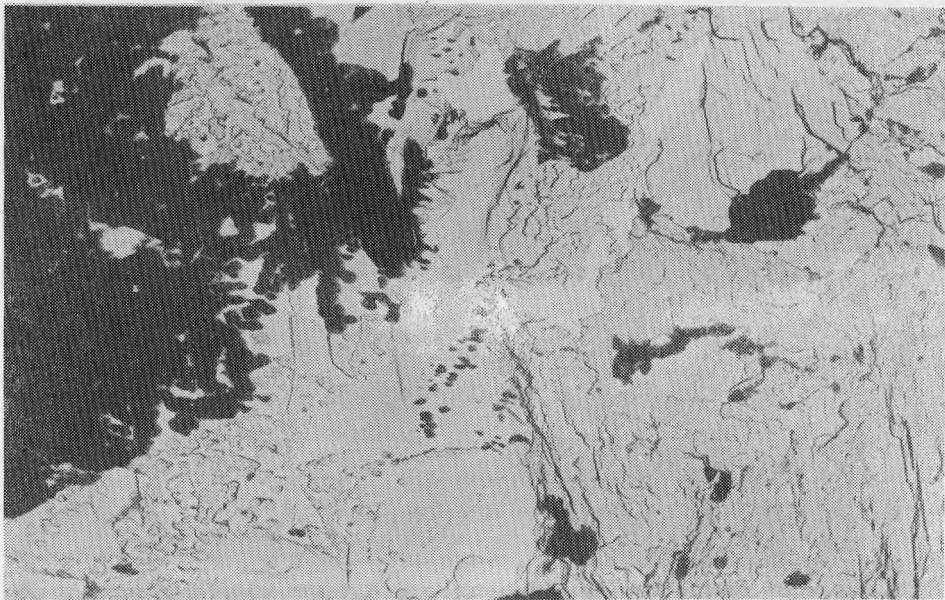


Рис. 5. Развитие ферсмита (черные и светлые мелкие кристаллики) в природном кристаллическом пирохлоре. Обр. 86–24, увел. 15000

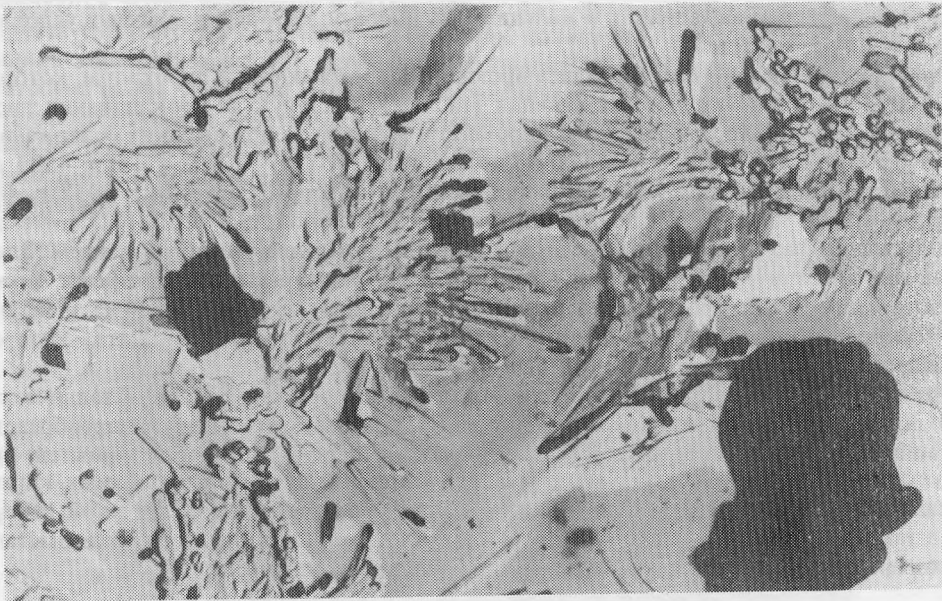


Рис. 6. Сноповидные сростки кристаллов ферсмита в полуметамиктном пирохлоре, прокаленном до 900°С (1 час). Обр. 3298, увел. 7000

видные сростки фермитовых кристаллов (рис. 6), иногда закономерно ориентированные призмы ферсмита относительно матрицы пирохлора. При 1200°С (2 ч) почти весь пирохлор разрушается и образуется одна минеральная фаза — ферсмит; на электронномикроскопических снимках наблюдаются скопления мелких кристаллов ферсмита.

После нагревания кристаллических пирохлоров фермитовая фаза иногда появляется после перовскитоподобной фазы; возможно, что образование такого ферсмита

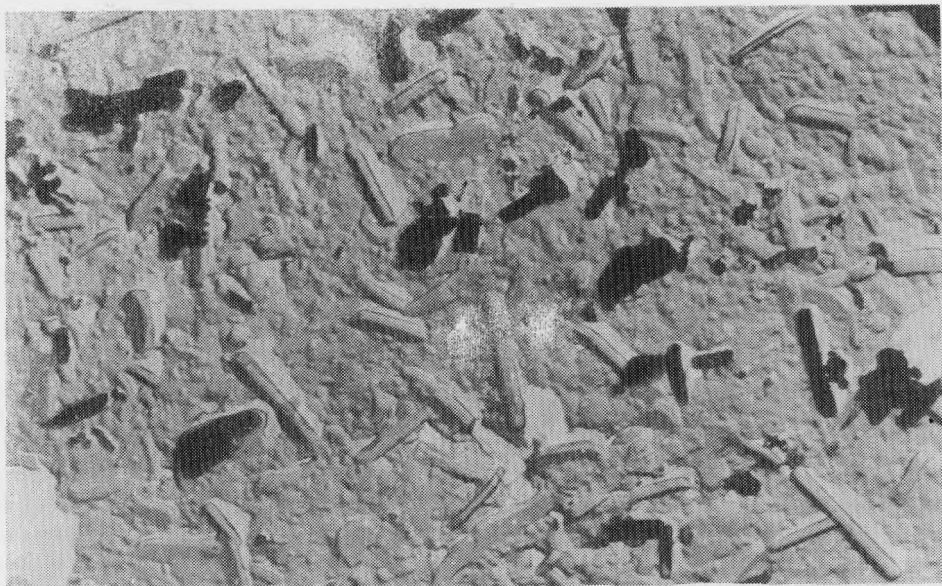


Рис. 7. Призматические кристаллы самирезита в метамиктном уранпирохлоре после прокаливания до 1000°C (1 час). Обр. 4504, увел. 14000

может быть связано с разрушением пирохлора, имеющего после выделения лушигита или лопарита, состав, близкий к кальциевому ниобату, который в обычных условиях неустойчив и разрушается.

В работе параллельно исследовались прокаленные метамиктные пирохлоры, которые содержат пониженные количества кальция (табл. 2). В продуктах прокаливании таких образцов, как правило, наблюдаются пирохлор и ферсмит, а при высоких содержаниях в минерале урана и тантала – пирохлор и самирезит $[\text{U}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_8]$ (обр. 4504 д).

Особого внимания заслуживает уранпирохлор, в котором Гасперин в 1957 г. [8], Лима-де-Фария в 1969 г. [9] позже и неоднократно Комков А.И. [10], [11] отмечали формирование фазы самирезита и считали ее лишь синтетическим образованием. Электронномикроскопическое изучение позволяет нам утверждать, что самирезит может образовываться и в природных условиях. Так в уранпирохлоре (обр. 4504 д) электронная микроскопия позволяет наблюдать тончайшие иголки самирезита, которые после прокаливании образца несколько укрупняются (рис. 7).

Результаты кристаллохимического исследования, прежде всего кристаллических пирохлоров, должны учитываться при изучении процессов естественного преобразования минералов группы пирохлора и выявлении их типоморфных особенностей (что следует делать с особой осторожностью), при интерпретации дифракционных картин прокаленных метамиктных разновидностей, при процессах технологической переработки тантало-ниобиевого минерального сырья (пиromеталлургия), когда редкометаллическая минерализация представлена минералами группы пирохлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Гинзбург А.И. Титано-тантало-ниобаты. М.: Недра, 1974.
2. Комков А.И., Дубик О.Ю. Рентгенографическое исследование бетафитов. – В кн.: Рентгенография минерального сырья. Воронеж, 1979, с. 117–129.
3. Van der Veen A.H. A study of pyrochlore. Verhandelingen van het Koninklijk Nederlands geologisch mijnbouw. genoot. geol. ser., d. 22, 1963, p. 188.
4. Пятенко Ю.А. О нормальных и дефектных структурах типа пирохлора. – Журн. структурной химии, 1961, № 5, с. 591–596.
5. Пятенко Ю.А. Второе правило Полинга и минералы группы пирохлора. – Тр. Минерал. музея АН СССР, 1966, вып. 17, с. 119–123.

6. Гайдукова В.С. Процессы изменения пирохлора в карбонатитовых месторождениях. — В кн.: Минеральное сырье. 1960, вып. 1, с. 111–120.
7. James T.S., McKie D. Alteration of pyrochlore to columbite in carbonatites of Tanganyika. — Miner. Mag., 1958, vol. 31, N 240, p. 559–570.
8. Gasperin M. Identification aux rayens X des produits obtenus loss de la recristallisation de la betafites. — Bull., Soc. franc. mineral. et cristall. vol. 80, N 4–6, 1957.
9. Lima-de-Faria J. Heat treatment of metamict euxenite, polymignite, yttrotantalite, samarskite, pyrochlore and allanite. — Miner. Mag., 1958, vol. 31, p. 941.
10. Комков А.И. Замечания к статье С.А. Горжевской и Г.А. Сидоренко "Структурный тип самирезита" — Рентгенография минерального сырья, 1971, вып. 8, с. 60–62.
11. Комков А.И., Дубик О.Ю. Кристаллические фазы в системах UO_2 ($U_3O_8-Nb_2O_5$) и их рентгеновские характеристики. — Рентгенография минерального сырья, 1971, вып. 8.

УДК (549.351.1+549.331.1):553.21

Ю.М. ДЫМКОВ, Т.И. ЛОСЕВА, В.Е. БОЙЦОВ

ИЗМЕНЕНИЕ Cu–Fe-СУЛЬФИДОВ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ БЕРЦЕЛИАНИТА НА МЕСТОРОЖДЕНИИ РОЖНА (МОРАВИЯ, ЧССР)

В процессе исследования парагенезиса селенидов меди в жилах с различных, преимущественно урановых, месторождений особое внимание уделялось генетическим взаимоотношениям их с сульфидами. Первоначально было установлено, что сульфиды меди образуются позже селенидов и замещают их [1]. Затем было обнаружено замещение борнита умангитом и отмечено, что селениды появляются как эпизод в развитии сульфидной минерализации [2], изучено образование эскеборнита по халькопириту [3], построена схема эволюции сульфидов и селенидов меди [4]. Однако, материалов для детального изучения генетических взаимоотношений ранних сульфидов меди с селенидами не было. Оставался загадкой механизм образования крупных массивных гнезд селенидов — в большинстве месторождений это берцелианит ($Cu_{2-x}Se$) — которые, как правило, встречаются обособленно от сульфидов.

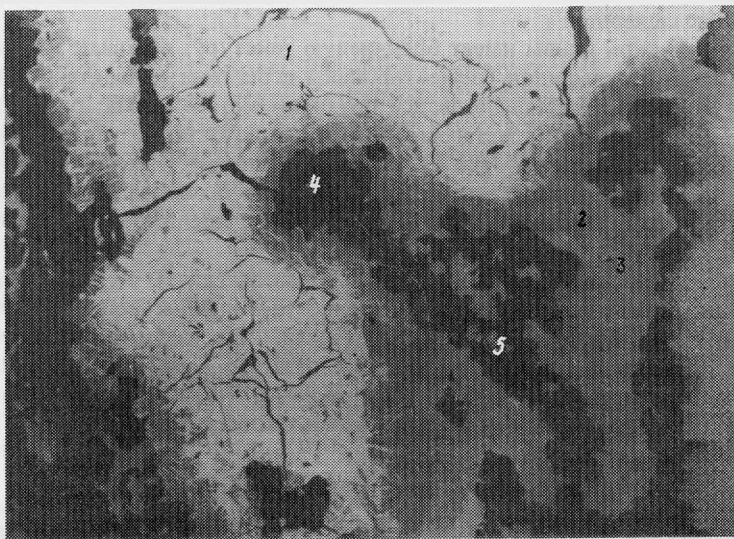


Рис. 1. Перекристаллизованные реликты халькопирита (1) с каймой борнита (2) и халькозина (3).
Микрофото аншлифа, увел. 200
4 — кальцит, 5 — гетит