

А. И. КОМКОВ

О МИНЕРАЛАХ СЕРИЙ ЭВКСЕНИТ-ПОЛИКРАЗА
И ПРИОРИТ-БЛОМСТРАНДИНА

(Представлено академиком А. А. Полкановым 29 XI 1958)

Минералы серий эвксенит-поликраза и приорит-бломстрандина являются титано-ниобатами иттрия (Y) и редких земель (TR). Часть Y может быть замещена U, Th, Ca, Fe. В эвксените и приорите Nb преобладает над Ti, в поликразе и бломстрандине — наоборот. К серии приорит-бломстрандин относят ^(1,2) также эшинит, который является церовым (Ce) аналогом приорита. Некоторые исследователи ^(3,4) рассматривают эшинит как крайний член серии эшинит-приорита. В этом случае бломстрандин считается синонимом приорита.

Химический состав минералов серий эвксенит-поликраза и приорит-бломстрандина укладывается в формулу AB_2X , (где $A = Y, TR, Ca, U, Th, Fe^{2+}$; $B = Nb, Ti, Ta$; $X = O, OH$). По ряду физических свойств минералы указанных серий также очень близки между собой и основным критерием, положенным в основу их разделения является отношение кристаллографических осей. По морфологическим данным было найдено ⁽⁵⁾, что эвксенит относится к ромбической сингонии и имеет отношение осей $a:b:c = 0,3789:1:0,3527$, в то время как приорит также является ромбическим, но имеет отношение осей $a:b:c = 0,4746:1:0,6673$.

Однако если изменить установку кристаллов приорита, то для него можно получить отношение осей, близкое к отношению осей эвксенита ⁽¹⁾.

Поэтому некоторые исследователи ^(6,11) считают целесообразным объединить минералы серий эвксенит — поликраз и серии приорит — бломстрандин в одну серию. Необходимо было выяснить, являются ли различные формы кристаллов и связанные с ними различные отношения осей для минералов рассматриваемых серий отражением их структурного различия, или же наблюдаемые различия форм кристаллов носят не принципиальный характер и обусловлены какими-либо случайными факторами.

Несмотря на широкое распространение указанных минералов в природе, они до сих пор в структурном отношении изучены очень мало. Это связано с тем, что они встречаются в природе преимущественно в метамиктном состоянии и их структурные исследования удается произвести лишь после нагревания. Нагревание метамиктных минералов, как правило, приводит к образованию мелкокристаллических агрегатов, рентгеновское изучение которых возможно лишь методом Дебая.

Р. Арнотт ⁽⁷⁾, на основании индицирования дебаеграммы нагретого до 1000° образца эвксенита, нашел для него параметры элементарной ячейки и пространственную группу. Но И. Берман ⁽⁸⁾ подвергает сомнению правильность этого индицирования, и приводит для эвксенита, прокаленного при разных температурах, три различные дебаеграммы, указывая при этом, что все попытки индицировать эти дебаеграммы не увенчались успехом. Дебаеграммы минералов рассматриваемых серий приводятся и другими авторами ^(1,2,9). Однако вопрос о размерах элементарных ячеек и о пространственных группах минералов указанных серий оставался до сих пор нерешенным.

Е. И. Нефедовым (¹⁰) был обнаружен минерал, который на основании спектрального анализа можно было считать титано-ниобатом Y и Ca. Этот минерал был оптически анизотропен и обнаружил рентгеновскую дифракцию в исходном состоянии, его дебаеграмма была близка к дебаеграмме, приведенной в (⁷) для эвксенита, и к одной из дебаеграмм, приведенных в (¹) (образец № 1), для приоритов. Следовательно, этот минерал мог быть принят как за эвксенит, так и за приорит.

Исследование минерала методами Лауэ и вращения показало, что он относится к ромбической сингонии и имеет параметры ячейки $a = 5,70$ кХ, $b = 14,73$ кХ, $c = 5,18$ кХ; отношение осей $a : b : c = 0,386 : 1 : 0,351$ соответствовало отношению осей, найденному по морфологическим данным (⁵) для эвксенита. Это позволило отнести исследуемый минерал к минералам серии эвксенит-поликраз и сделать заключение, что найденное для эвксенита по морфологическим данным отношение осей соответствует отношению структурных параметров решетки этого минерала.

Для исследования в рентгеновскую лабораторию В. П. Ивановой был передан другой минерал, который, согласно спектральному анализу, содержал главным образом Y, Nb и Ti. Этот минерал также оказался в кристаллическом состоянии и обнаружил дебаеграмму, которая соответствовала как дебаеграмме, приведенной в (⁹) для поликраза, так и дебаеграммам, приведенным в (¹) (образцы №№ 2, 3 табл. 211) для приоритов.

Исследование этого минерала методами Лауэ и вращения показало, что он является ромбическим и имеет параметры элементарной ячейки $a = 5,18$ кХ, $b = 10,89$ кХ, $c = 7,36$ кХ; отношение осей $a : b : c = 0,476 : 1 : 0,676$ соответствовало отношению осей, найденному для приорита по морфологическим данным (⁵). Это позволило отнести исследуемый минерал к минералам серии приорит — блонстрандин и сделать заключение, что найденное для приорита по морфологическим данным отношение осей также соответствует отношению структурных параметров решетки минерала. Таким образом, наблюдаемые у минералов серии эвксенит-поликраз и серии приорит-блонстрандин различные формы кристаллов и связанные с ними различные отношения осей обусловлены структурными особенностями решеток минералов этих серий. Следовательно, эти минеральные серии, несмотря на сходство ряда физических свойств и близость химического состава, могут рассматриваться как самостоятельные.

Проведенные нами исследования показали, что минералы серии эвксенит-поликраз изоструктурны соединению $YNbTiO_6$, относятся к пространственной группе $P_{\text{свп}}$, элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы AB_2X_6 , а минералы серии приорит-блонстрандина изоструктурны соединению $CeNbTiO_6$, относятся к пространственной группе $P_{\text{впм}}$ и содержат в ячейке также четыре формульные единицы AB_2X_6 . При нагревании приорит претерпевает превращение и переходит в эвксенит.

Для выяснения возможности однозначной рентгеновской диагностики минералов рассматриваемых серий метамиктные образцы эвксенитов и приоритов и образец эшинита были прокалены при различных температурах (от 200 до 1200°) в атмосфере воздуха и изучены рентгенографически.

При нагревании до 400° все образцы оставались рентгеноаморфными.

При дальнейшем нагревании метамиктных образцов приорита было обнаружено, что одни из них в интервале температур 450—600° восстанавливают свою дометамиктную структуру, другие обнаруживают дифракционную картину лишь после нагревания их свыше 650°. Дебаеграммы таких образцов соответствовали дебаеграмме кубического кристалла с параметром a , варьирующим для различных образцов от 10,06 до 10,08 кХ.

При нагревании в интервале от 800 до 1200° как одни, так и другие образцы переходили в эвксенит. При этом дебаеграммы некоторых образцов приоритов наряду с линиями эвксенита обнаружили дополнительные линии, индентификация которых показала, что они либо соответ-

ствовавшими линиям кубической фазы с параметром решетки a , варьирующим для различных образцов от 10,19 до 10,22 кХ, либо линиям рутила (TiO_2). Отмечались также образцы, содержавшие как одну, так и другую дополнительные фазы.

Пересчет химического состава образцов, дающих дополнительные фазы, на формулу AB_2X_6 показывал, как правило, недостаток катионов группы А, в группе В преобладал Ti, а группа X содержала значительные количества $(\text{OH})^{-1}$.

Образование при нагревании приоритов наряду с эвксенитом дополнительных фаз можно объяснить, по-видимому, тем, что при высоких температурах происходит удаление группы $(\text{OH})^{-1}$ и нарушаются стереохимические соотношения между входящими в состав минералов окислами. При этом некоторые изоморфные примеси в составе приоритов при высоких температурах не входят в решетку эвксенита, но легче образуют совместно с частью Y_2O_3 , Nb_2O_5 и TiO_2 самостоятельное соединение с указанной кубической решеткой, избыточное же количество TiO_2 выделяется в виде рутила.

Исследования показали, что поведение метамиктных приоритов, дающих при нагревании свыше 650° кубическую фазу, аналогично поведению искусственной смеси эквивалентных количеств окислов Y_2O_3 , Nb_2O_5 и 2TiO_2 . При нагревании этой смеси свыше 700° также образуется кубическая фаза с параметром $a = 10,063$ кХ, соответствующая соединению $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, а при нагревании этой смеси при 1100° образуется соединение YNbTiO_6 , имеющее дебаеграмму и параметры элементарной ячейки, близкие к эвксениту и которое можно считать искусственным эвксенитом. Аналогия поведения при нагревании искусственной смеси окислов и указанных метамиктных образцов приорита позволила сделать вывод, что последние находятся, по-видимому, в состоянии полного распада на механическую, тонкодисперсную смесь окислов, а образующаяся при нагревании этих образцов кубическая фаза является результатом промежуточной реакции части окислов, входящих в состав приоритов.

При исследовании метамиктного образца эшинита было обнаружено, что при 700° также образуется промежуточная кубическая фаза с параметром $a = 10,31$ кХ, и лишь при нагревании свыше 1000° восстанавливается дометамиктная структура минерала. При этом образуется соединение, изоструктурное не эвксениту, а приориту. Дебаеграмма и параметры элементарной ячейки восстановленного эшинита оказались близкими к дебаеграмме и параметрам ячейки искусственного соединения CeNbTiO_6 *, которое можно считать искусственным эшинитом.

Исследование имевшихся в нашем распоряжении образцов метамиктного эвксенита показало, что при нагревании их свыше 750° происходило восстановление их дометамиктной структуры без образования отмеченной выше промежуточной кубической фазы. По-видимому, решетка исследованных нами метамиктных образцов эвксенита не находилась в состоянии полного распада, ибо в противном случае поведение образцов было бы, очевидно, аналогично поведению искусственной смеси окислов. Таким образом, на основании изложенного выше можно сделать следующий вывод.

Если минералы серий эвксенит-поликраз и приорит-бломстрандин не претерпели полного метамиктного распада на смесь окислов, то при нагревании они восстанавливают свою дометамиктную структуру и могут быть однозначно задиагностированы рентгеновским методом. В случае полного метамиктного распада решеток отличить минералы этих серий по рентгеновским данным не представляется возможным за исключением эшинита, который при температурах свыше 1000° восстанавливает свою дометамиктную структуру независимо от степени распада его решетки.

* Соединение CeNbTiO_6 может быть получено спеканием эквивалентных количеств соответствующих окислов.

Таблица 1

Искусственный эвксенит. (YNbTiO ₆) $a = 5,58$ кХ; $b = 14,62$ кХ; $c = 5,18$ кХ; $a:b:c =$ $= 0,331:1:0,353$			Искусственный эшинит. (CeNbTiO ₆) $a = 5,42$ кХ; $b = 10,97$ кХ; $c = 7,55$ кХ; $a:b:c = 0,494:1:0,688$			Бломстрандин, прокаленный при 580°. $a = 5,16$ кХ; $b = 10,93$ кХ; $c = 7,38$ кХ; $a:b:c =$ $= 0,472:1:0,674$		
hkl	I	$\frac{d}{n}$	hkl	I	$\frac{d}{n}$	hkl	I	$\frac{d}{n}$
130	2	3,68	022	2	3,11	022	2	3,05
121	1	3,37	130	8	3,03	180	7	2,96
131	10	3,00	112	10	2,98	112	10	2,89
200	4	2,79	131	2	2,81	131	2	2,75
002, 012	2p*	2,59	200	4	2,70	200, 041	3	2,58
060, 201	3	2,44	041	1	2,62	140	1	2,44
032	2p	2,30	140	1	4,44	103, 042	3	2,23
231	3	2,19	103	2	2,30	—	—	—
132	2p	2,11	042	1	2,25	—	—	—
241	3	2,04	230	1	2,17	—	—	—
144	1	1,975	331	2	2,09	—	—	—
052	1	1,946	222, 150	5	2,05	222	4	1,080
202	5	1,903	151	2	1,967	151	3	1,940
212	1	1,879	133, 240	2	1,935	—	—	—
260	6	1,835	004	4	1,888	004	5	1,846
062	6	1,778	241, 043	2	1,862	241, 243	3	1,821
261, 330	7	1,734	060	1	1,829	060	1	1,767
331	3	1,748	231	2	1,781	231	1	1,767
072	1	1,628	143	2	1,743	—	—	—
123	3	1,610	242	6	1,718	242	6	1,675
252	2	1,588	062	1	1,651	—	—	—
133	4	1,563	134* 330	7	1,603	134	6	1,572
143	1	1,505	153, 162	2	1,581	330	3	1,551
191, 262	8	1,492	252, 322	6	1,560	252	1	1,520
322	1	1,479	204	3	1,548	204	6	1,503
202, 213	2p	1,460	170	3	1,505	170	3	1,495
322	3	1,435	171	2	1,487	171	3	1,460
272, 400	2p	1,392	172	2	1,399	272	1	1,352

* p — размытая линия.

В табл. 1 приведены дебаграммы искусственного эвксенита (YNbTiO₆), искусственного эшинита (CeNbTiO₆) и образца блонстрандина, прокаленного при 580° в течение 30 мин., имеющего следующий химический состав (в процентах): CaO 3,95; PbO 0,98; MgO 0,14; Fe₂O₃ 5,00; Y₂O₃ 21,90; UO₂ 4,50%; UO₃ 0,92; ThO₂ 4,80; SiO₂ 0,55; Al₂O₃ 0,60; TiO₂ 32,48; Nb₂O₅ 20,61; Ta₂O₅ 2,04; H₂O 2,4.

Дебаграммы получены на Fe-излучении с MnO₂-фильтром в камере $D = 57,3$ мм. Межплоскостные расстояния дебаграмм (d/n) исправлены по особому снимку смеси с NaCl.

Приведенные дебаграммы могут быть использованы при рентгеновской диагностике минералов серий эвксенит-поликраза и приорит-бломстрандина.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
26 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. В. Соболева, И. Л. Пудовкина, Минералы урана, 1957. ² Р. В. Гецева, К. Т. Савельева, Руководство по определению урановых минералов, 1956. ³ А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ⁴ Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэна и др., Система минералогии, I, 2-й полутом, 1955. ⁵ W. Brögger, Skr. Norske vidensk. akad. Oslo. I kl., 6, 32 (1906). ⁶ O. J. Adamson, Geol. Fören. Forh., 64, 2 (1942). ⁷ R. T. Arnett, Am. Min., 35, 386 (1950). ⁸ J. Верман, Am. Mineralogist, 40, 805 (1955). ⁹ В. Б. Александров, Тр. Инст. минер., геохим. и кристаллохим. редк. элем. АН СССР, в 1, 1957. ¹⁰ Е. И. Нефедов, Изв. сборн. ВСЕГЕИ, № 3 (1956). ¹¹ В. Б. Александров, Ю. Я. Пятенко, ДАН, 124, 179 (1959).