

Л. С. БОРОДИН, И. И. НАЗАРЕНКО и Т. Л. РИХТЕР

**О НОВОМ МИНЕРАЛЕ ЦИРКОНОЛИТЕ — СЛОЖНОМ ОКИСЛЕ
ТИПА AV_3O_7**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 12 V 1956)

В 1955 г. при исследовании массива пироксенитов Л. С. Бородиным и Т. Л. Рихтер был найден минерал, по внешнему виду напоминающий пирохлор. Изучение химического состава минерала, проведенное И. И. Назаренко, показало, что его основными компонентами являются цирконий, титан и кальций, количественное соотношение которых определяет принадлежность описываемого минерала к сложным окислам (типа AV_3O_7). Сопоставление минерала с другими природными окислами титана и циркония, описанными в литературе, показывает, что он наиболее близок к циркелиту, особенно к так называемому циркелиту с Цейлона^(1,2). Изученный нами минерал, так же как и «циркелит с Цейлона», отличается от собственно циркелита как по химическому составу, так и по формуле. Минерал назван цирконолитом, по аналогии с названиями других цирконийсодержащих минералов (циркон, циркелит, циртолит).

Пироксенитовый массив, в котором найден цирконолит, характеризуется зональным строением: периферическая часть массива сложена нефелиново-пироксеновыми породами, а центральная — пироксенитами. Распределение главных породообразующих минералов — нефелина и пироксена (эгирин-диопсида и диопсид-авгита) в периферической зоне весьма неравномерное. Наряду с существенно пироксеновыми наблюдаются и такие разновидности пород, в которых содержание нефелина достигает 40%. Переход от нефелино-пироксеновых пород к пироксенитам постепенный. Среди пироксенитов встречаются участки, характеризующиеся сильным развитием метасоматических процессов (ослождение, амфиболизация, кальцитизация). Как показывают результаты петрографического изучения массива, проявление тех или иных процессов метасоматического изменения пироксена, равно как и образование зоны нефелиново-пироксеновых пород, связано с процессом нефелинизации пироксенита. При этом происходило изменение пироксена и замещение его нефелином. Растворы, поступающие из зон нефелинизации, были обогащены кальцием, магнием и рядом других компонентов. При воздействии этих растворов на неизменные пироксениты могли образовываться различные метасоматические породы, вплоть до карбонатитов. Одновременно происходило замещение и рудного минерала пироксенитов — титаномagnetита перовскитом, сфеном и гранатом.

Выделения цирконолита наблюдались нами в центральной части массива, в метасоматической кальцито-пироксено-амфиболовой породе, содержащей также перовскит и сфен. Основная масса выделений цирконолита приурочена к скоплениям зерен перовскита и кальцита.

Цирконолит встречается в виде неправильных или изометричных выделений, размер которых достигает 1 см. Иногда наблюдаются несовершенно развитые кристаллы — уплощенные октаэдр, sdвойникованные по (111)(?). Цвет буровато-коричневый до черного. Черта буровато-желтая. Твердость

5,5—6. Спайность отсутствует. Излом неровный или раковистый. Удельный вес меняется от 4,017 (бурая разность) до 4,237 (темно-коричневая разность). При нагревании разлагается соляной и серной кислотами. В шлифах:

Таблица 1

Межплоскостные расстояния цирконолита (Fe-излучение, диаметр камеры $2R = 57,3$ мм, толщина столбика 0,6 мм, экспозиция 20 час.)

№№ п.п.	l	$d, \text{Å}$	№№ п.п.	l	$d, \text{Å}$
1	3	3,176	5	9	1,792
2	10	2,914	6	1	1,517
3	4	2,506	7	1	1,156
4	9	1,980	8	1	1,118

тый или коричневый, изотроп. Показатель преломления: $2,06 \pm 0$ (бурая разность) и $2,17 \pm 0,03$ (темно-коричневая разность).

Цирконолит является метаминералом. При микроскопическом изучении шлифов можно видеть выделения цирконолита, которые представляют собой мелкозернистые агрегаты. Отдельные зерна не имеют определенной кристаллографической формы. Окраска многих зерен неоднородна. В пределах одного зерна можно встретить несколько различных оттенков участков светлых и темных

довольно резко ограниченных друг от друга. Участки светлой окраски полагаются, как правило, по периферии зерен и вдоль трещинок в них. Неоднородность окраски определяется, по видимому, некоторым различием в химическом составе светлых и темных разностей цирконолита (табл. 2) и связана с процессом его изменения.

Рентгеноструктурное изучение цирконолита, произведенное сотрудниками нашей лаборатории Ю. А. Пятенко и Н. Г. Пиневиной, показало, что минерал рентгеноаморфен. В связи с этим была проведена съемка рентгенограмм образцов цирконолита. Образцы прокаливались до 600, 800 и 1000°C. Время прокаливания 2 часа.

В первых двух случаях образцы цирконолита не дали сколько-нибудь отчетливых линий на дебаеграмме. Образцы, прокалившиеся при 1000°C, обнаружили более явную дифракцию, что позволило сопоставить дебаеграммы обеих разностей цирконолита и определить межплоскостные расстояния. Сравнение показало, что в структурном отношении обе разности цирконолита идентичны. Результаты рентгеноанализа (межплоскостные расстояния) приведены в табл. 1.

Сравнение дебаеграммы цирконолита, синтетической ZrO_2 и различных модификаций TiO_2 показывает, что они не соизмеримы. Это свидетельствует о том, что при нагревании цирконолита до 1000°C не происходит распада его молекулы на отдельные окислы.

Для выяснения характера вхождения воды в цирконолит и температурной кристаллизации в Лаборатории высокотемпературных исследований Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР под руководством А. И. Цветкова было произведено термолитическое изучение минерала — темной разности из пробы, отобранной для химического анализа. Дифференциальная кривая нагрева и синхронная ей кривая изменения веса приведены на рис. 1. На кривой нагрева

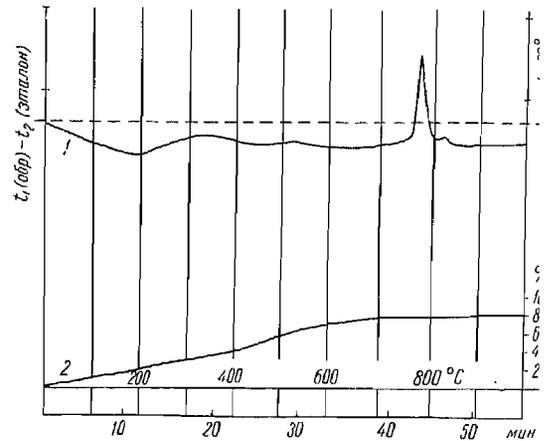


Рис. 1. Дифференциальная кривая нагрева (1) и синхронная ей кривая изменения веса при нагревании (2) цирконолита (автоматическая регистрация)

ния хорошо выражен высокотемпературный (750—800°) экзотермический эффект, обычный для метамиктных минералов. Кривая потери веса свидетельствует о постепенном выделении воды, происходящем до рекристаллизации минерала, т. е. вода не является химически связанной в кристаллической решетке цирконолита.

Для химического анализа были отобраны темно-коричневая и светло-бурая разновидности цирконолита. Из сопоставления данных анализа видно, что бурая разновидность характеризуется повышенным содержанием SiO_2 и H_2O и соответственным уменьшением количества всех остальных компонентов. Поэтому можно допустить, что наличие в темной разновидности воды и кремниевой кислоты определяется примесью бурой разновидности, обусловленной неоднородностью зерен цирконолита.

Для определения состава редкоземельной группы Р. Л. Баринским было проведено рентгеноспектральное изучение редких земель, выделенных из цирконолита при химическом анализе. При этом выяснилось, что качественный состав и количественные соотношения элементов в группе редких земель для обеих разновидностей цирконолита одинаковы. Содержание отдельных элементов (в весовых процентах): Ce_2O_3 —2,5, Nd_2O_3 —2,0, Sm_2O_3 —0,7, Gd_2O_3 —0,4, Pr_2O_3 —0,3, La_2O_3 —0,2. Кроме того, в количестве сотых долей процента присутствуют Y, Eu, Tb и Dy. Результаты пересчета данных химического анализа показывают, что отношение чисел атомов катионов и кислорода составляет 4:7. Группируя катионы в соответствии

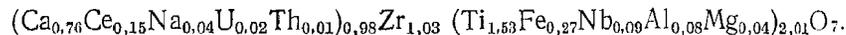
Таблица 2

Химический состав цирконолита

Компоненты	№ 1			Кол-во атомов в группах катионов	№ 2	№ 3	№ 4
	Вес. %	Атомные количества			Вес. %		
		катионы	кислород				
Nb_2O_5	3,26	244	610	5208	2,86	—	47,13
TiO_2	31,69	3966	7932		29,91	36,26	
Fe_2O_3	5,49	686	1029		4,60	—	
Al_2O_3	1,03	200	300	2665	1,04	—	36,33
MgO	0,45	112	112		0,50	1,33	
ZrO_2	32,84	2665	5330		31,17	34,19	
U_3O_8	1,53	54	144	2552	1,75	4,66	16,54
ThO_2	0,58	22	44		0,46	8,33	
$\Sigma \text{Ce}_2\text{O}_3$	6,22	378	567		6,00	0,32	
CaO	11,05	1970	1970	—	10,79	8,55	—
FeO	—	—	—		0,36	4,72	
MnO	0,06	8	8		0,13	—	
Na_2O	0,37	120	60	—	0,46	—	—
SiO_2	2,05	—	—		4,50	—	
П. п. п.	3,35	—	—		5,66	1,70	
Σ	99,98	—	—	—	100,20	100,06	100,0
Уд. вес	4,237			—	4,017	4,47	—
Аналитик	И. И. Назаренко, 1956 г.				Блэк и Смит, 1913 г. (2)		

Примечание. № 1 — цирконолит, темно-коричневая разновидность, № 2 — цирконолит, светло-бурая разновидность, № 3 — разновидность „цирконолита с Цейлона“, № 4 — $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$.

с величиной ионного радиуса, приходим к формуле AB_3O_7 . К группе А отнесены Са, Се, Na, U, Th и Mn, и к группе В—Ti, Zr, Fe³⁺, Nb, Al и Mg. Учитывая количественную роль циркония и кратность отношения Zr, Ti и Са (табл. 2), мы считаем возможным принять за общую химическую формулу цирконолита $CaZrTi_2O_7$. В рассматриваемом случае развернутая формула цирконолита может быть представлена в следующем виде:



В табл. 2 приведены результаты одного из пяти анализов «цейлонского циркелита»^(1,2), наиболее сопоставимые с данными химических анализов цирконолита.

Сравнение химического состава обоих минералов показывает, что при их несомненной принадлежности к одному минеральному виду, «циркелит» Блэка и Смита отличается прежде всего повышенным содержанием урана и тория (в сумме до 13—21%) и соответственно более низким количеством редких земель (0,3—4,0%) и кальция (7—9%). Следовательно можно выделить две разновидности цирконолита: редкоземельную и урано-ториевую.

Лаборатория минералогии и геохимии
редких элементов
Академии наук СССР

Поступило
7 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Дэна, Э. Дэна и др., Система минералогии, 1, 2-й полутом, ИЛ, 1951.
² G. S. Blake, H. Smith, Min. Mag., 16, № 77 (1913).