

УДК 549.631+552.322.2(470.21)

**Кейвиит $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ — новый иттербиевый силикат
из амазонитовых пегматитов Кольского полуострова***

А. В. Волошин, Я. А. Пахомовский, Ф. Н. Тюшева

Кольский полуостров только начинает изучаться, но уже сейчас можно сказать, что здесь рождается новый промышленный центр, который обогатит и союзную и мировую минералогию многочисленными и ценными научными новинками.

А. Е. Ферсман. Достижения советской минералогии и геохимии. 1935, с. 75.

Минерал обнаружен в амазонитовых пегматитах Кольского полуострова в ассоциации с флюоритом, хинганитом и бастнезитом. В ней иногда отмечаются редкие корродированные кристаллы вульфенита. Назван минерал кейвиитом (keivuite) по названию местности Кейвы на Кольском полуострове.

Кейвиит образует вытянутые пластинчатые и призматические кристаллы в обособлениях мелкозернистого фиолетового флюорита. Часто отмечаются сростки кристаллов, в последних нередко проявляется полисинтетическое двойникование. Кристаллы минерала, как правило, развиваются по трещинам во флюорите, а иногда полностью выполняют их.

Выделяются две генерации минерала: ранняя (первая) представлена пластинчатыми и призматическими кристаллами, обычно имеющими и более крупные размеры, и поздняя (вторая), образующая одиночные тонкопластинчатые индивиды, а чаще — лучистые агрегаты podobных пластинок. Кристаллы и агрегаты второй генерации часто нарастают на индивиды первой, а также частично формируют краевую зону ее крупных индивидов, обуславливая их зональное строение (рис. 1). В мелких пустотах среди флюорита кейвиит второй генерации образует лучистые агрегаты пластинчатых индивидов (рис. 2), по морфологии близкие к лучистым сферолитам хинганита. Однако последний всегда представлен в лучистых сферолитах тонкопризматическими, даже игловидными, индивидами.

На кристаллы кейвиита нередко нарастает более поздний бастнезит (рис. 3, церий), который также развивается по трещинам во флюорите, образуя тонкопластинчатые красные кристаллы.

Полное изучение рентгенометрических характеристик и физических свойств выполнено для кейвиита первой генерации.

Минерал бесцветный, прозрачный. Блеск стеклянный. Спайность по призме (110) совершенная, по пинакоиду (001) несовершенная. Твердость 8632,8—9025,2 МПа при нагрузке 100 г. Плотность 5,95 (измеренная в микробюретке), 5,99 (рассчитанная на эмпирическую формулу) и 5,90 г/см³ (рассчитанная по правилу Гладштейна—Дели). Оптически двуосный, отрицательный, $2V=58^\circ$. Дисперсия оптических осей

* Минерал рассмотрен и утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО 10 июня 1982 г. и Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 26 октября 1982 г.

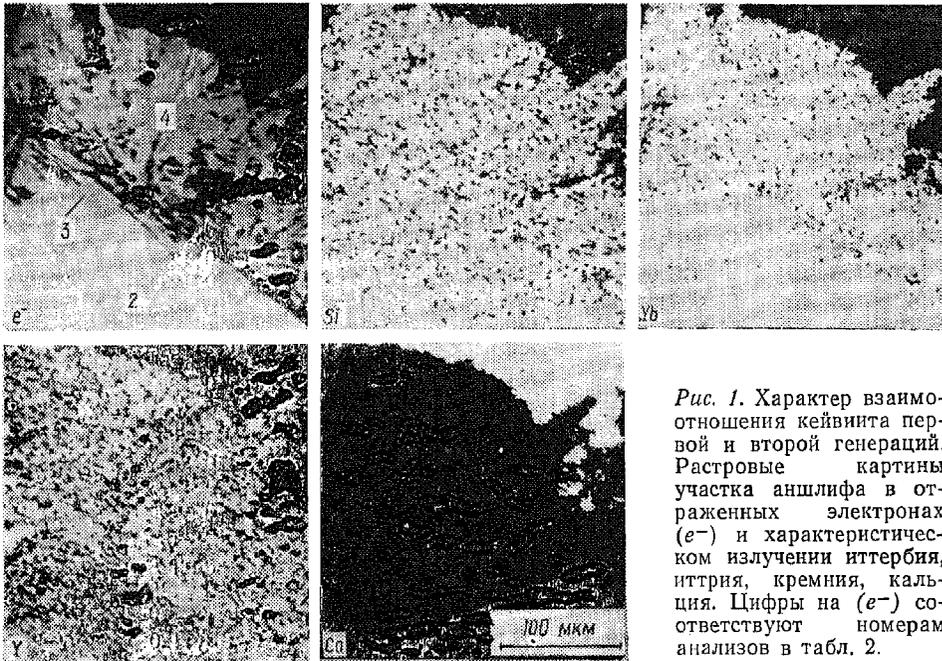


Рис. 1. Характер взаимоотношения кейвинита первой и второй генераций. Растровые картины участка шлифа в отраженных электронах (e^-) и характеристическом излучении иттербия, иттрия, кремния, кальция. Цифры на (e^-) соответствуют номерам анализов в табл. 2.

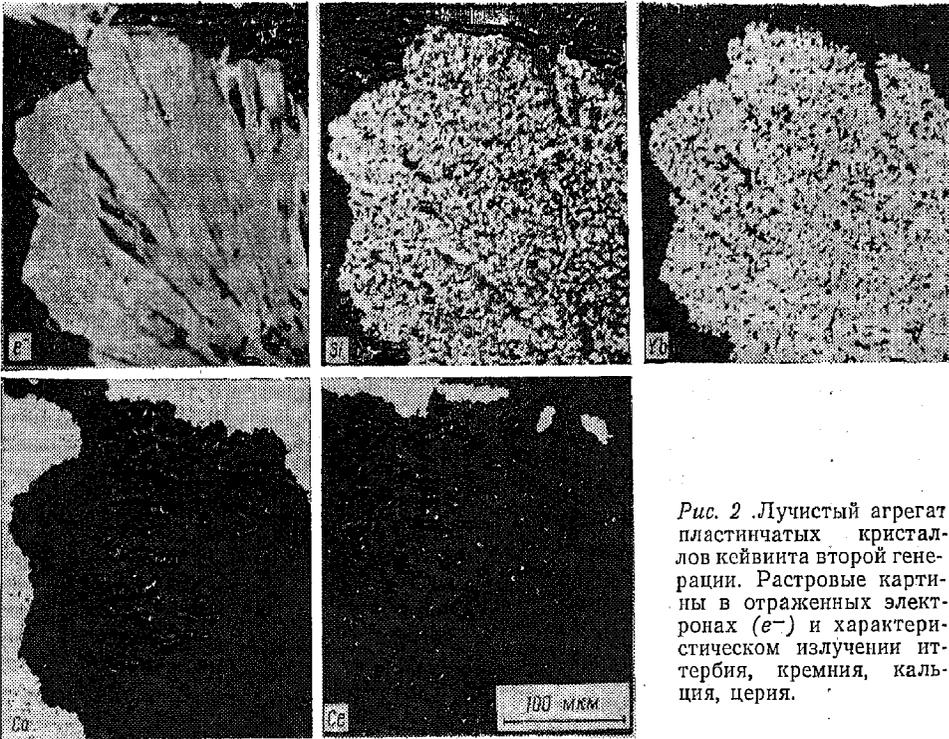


Рис. 2. Лучистый агрегат пластинчатых кристаллов кейвинита второй генерации. Растровые картины в отраженных электронах (e^-) и характеристическом излучении иттербия, кремния, кальция, церия.

сильная, $r < v$. Показатели преломления: $n_p = 1,723$; $n_m = 1,758$; $n_g = 1,768$; $b = Ng$, $a\hat{N}_m = 7 \div 8^\circ$, $c\hat{N}_p = 3 \div 5^\circ$. Оптическая ориентировка кристалла показана на рис. 3. В полисинтетических двойниках угол погасания по отношению к двойниковому шву равен около 33° .

В ультрафиолетовом свете минерал не люминесцирует, а в катодных лучах слабо светится зеленым светом. Минерал растворяется в холодной соляной кислоте.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния кейвита, нм

<i>l</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>
5	0,536	0,5350	110	2	0,1335	0,1334	261
8	0,464	0,4639	001	1р	0,1312	0,1311	332
3	0,446	0,4458	020	1	0,1303	0,1303	203
2	0,384	0,3838	111	1	0,1288	0,1288	351
4	0,334	0,3344	200			0,1279	333
10	0,324	0,3246	111	2	0,1276	0,1277	403
10	0,320	0,2315	021			0,1274	261
9	0,303	0,3031	201	2	0,1268	0,1270	352
7	0,2720	0,2716	130			0,1253	442
7	0,2674	0,2675	220	4	0,1251	0,1251	170; 223
3	0,2514	0,2507	221	2ш	0,1237	0,1239	402; 531
3	0,2479	0,2477	201	1	0,1225	0,1227	423
3	0,2436	0,2436	131			0,1220	530; 171
3	0,2320	0,2320	002	4р	0,1218	0,1218	262
7	0,2262	0,2261	131	1	0,1208	0,1208	511
6	0,2165	0,2165	221	2	0,1193	0,1196	171
		0,2163	310			0,1193	422
6ш	0,2127	0,2126	202	3р	0,1173	0,1176	532
2	0,2056	0,2058	022	1	0,1138	0,1139	601
5	0,1920	0,1919	222	3ш	0,1129	0,1130	531; 352
3	0,1844	0,1843	132			0,1120	172
4	0,1785	0,1797	241	3	0,1120	0,1116	600
		0,1783	330			0,1115	461
4	0,1765	0,1767	331	1р	0,1109	0,1108	443
3	0,1744	0,1742	202	1р	0,1105	0,1106	370
3	0,1723	0,1723	150			0,1104	621
6	0,1692	0,1694	132	1	0,1096	0,1099	602
		0,1690	401			0,1084	172
4	0,1671	0,1672	400	4	0,1082	0,1083	333
4	0,1644	0,1644	151			0,1082	442; 551
2	0,1622	0,1623	222	4	0,1080	0,1080	620
4	0,1589	0,1597	151	1	0,1070	0,1070	550
		0,1580	421	1	0,1062	0,1067	533; 622
5	0,1578	0,1578	331	1	0,1060	0,1061	462
2	0,1566	0,1565	420			0,1058	512
		0,1546	003	1р	0,1055	0,1057	280
5	0,1544	0,1545	332	1	0,1050	0,1051	371
2р	0,1528	0,1531	203			0,1048	461
3	0,1513	0,1516	402	1	0,1036	0,1040	552
2	0,1488	0,1486	060			0,1036	601
2	0,1478	0,1477	401	1р	0,1034	0,1036	601
1	0,1460	0,1461	023	1р	0,1030	0,1032	403
2	0,1444	0,1448	223	1р	0,1014	0,1016	281
		0,1442	312			0,1015	641
4	0,1420	0,1423	113	1р	0,1008	0,1010	603
		0,1420	152			0,1009	621
		0,1402	421	1р	0,1005	0,1005	082
2	0,1404	0,1400	313	3р	0,1002	0,1003	532
4	0,1393	0,1396	133	2	0,0984	0,0985	642; 623
		0,1393	350	1р	0,0982	0,0980	190
2	0,1383	0,1385	351				
3	0,1349	0,1349	152; 511				

Примечание. Условия съемки: камера РКУ, $D=114,6$ мм, Fe-излучение без фильтра, внутренний стандарт—NaCl; ш—широкая линия; р—размытая.

Рентгенограмма порошка минерала (табл. 1) полностью идентична таковой синтетического соединения $Yb_2Si_2O_7$ [5, 6]. Синтетический диортосиликат иттербия достаточно хорошо изучен: расшифрована его структура [4, 6], на основании чего установлена моноклинная ячейка с пространственной группой C_2/m (тортвейтитовый тип структуры) и

параметрами $a_0=0,6802$ нм, $b_0=0,8875$, $c_0=0,4703$ нм, $\beta=102^\circ 07'$, $z=2$. По аналогии с этими данными проиндцирована рентгенограмма порошка кейвита с параметрами $a=0,6840(2)$ нм, $b=0,8916(4)$, $c=0,4745(1)$ нм, $\beta=102,11(3)^\circ$, $z=2$.

С помощью микронзондового метода изучен химический состав различных морфологических типов кейвита первой и второй генераций (табл. 2).

Анализы выполнены на электронном микроанализаторе MS=46 «Камека». Ускоряющее напряжение 25 кВ (15 кВ для Si), ток зонда 20—40 нА, аналитические линии для иттрия, кремния, кальция, железа — K_{α} , для иттербия, эрбия, диспрозия, лютеция, тулия, гадолиния, тербия — L_{α} , для гольмия — L_{β} ; эталоны для иттрия — $Y_3Al_5O_{12}$; иттербия, эрбия, лютеция, тулия, гадолиния, тербия — $LiRe(MoO_4)_2$; диспрозия, гольмия — $LiRe(WO_4)_2$. Минерал проанализирован в нескольких образцах не менее, чем в десяти точках на каждом образце (время измерения 10 с). Точность определения для иттербия, лютеция и кремния 1 отн. %, для остальных

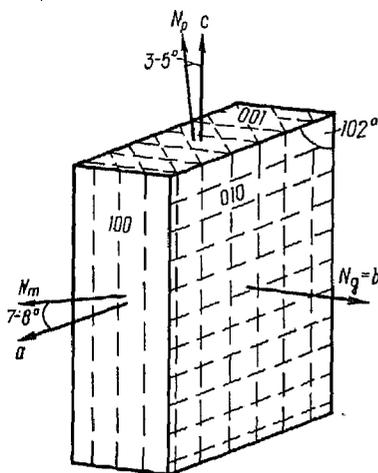


Рис. 3. Оптическая ориентировка кристалла кейвита.

элементов — 2—3 отн. %. Пересчет относительных интенсивностей на концентрацию выполнен на ЭВМ «Наири-2» по оригинальной программе [1]. Другие элементы, кроме указанных в табл. 2, с атомным номером >11 в минерале не обнаружены. Сумма редких земель цериевой подгруппы не превышает 0,1 вес. %. Отмечаемое в некоторых анализах железо, по-видимому, не входит в состав минерала, а обусловлено тончайшими пленками оксидов, развитых по трещинам спайности и покрывающих поверхность некоторых кристаллов кейвита.

Таблица 2. Химический состав кейвита, вес, %

Оксиды	1				2	3	4	5
	вес. %	AK _K	AK _O	K _K				
Yb ₂ O ₃	55,06	0,2794	0,4191	1,43	52,18	43,42	40,25	34,57
Lu ₂ O ₃	8,97	0,0450	0,0675	0,23	9,33	6,55	6,00	5,22
Er ₂ O ₃	6,24	0,0326	0,0489	0,17	6,51	11,44	9,38	9,85
Tm ₂ O ₃	3,10	0,0160	0,0240	0,08	2,99	2,31	3,14	3,19
Dy ₂ O ₃	1,23	0,0065	0,0098	0,03	2,05	1,47	4,28	3,86
Ho ₂ O ₃	0,65	0,0034	0,0051	0,02	0,80	0,77	1,16	1,23
Tb ₂ O ₃	0,04	0,0002	0,0003	—	0,04	0,04	0,04	0,04
Gd ₂ O ₃	0,06	0,0003	0,0004	—	0,09	0,07	0,29	0,15
Y ₂ O ₃	1,02	0,0090	0,0135	0,05	1,70	9,32	8,87	15,42
CaO	0,03	0,0005	0,0005	—	0,03	0,03	0,10	0,07
FeO	0,00	—	—	—	0,00	0,00	0,09	0,09
SiO ₂	23,47	0,3905	0,7810	1,99	23,58	24,20	26,03	26,71
Сумма	99,87		1,3701		99,30	99,62	99,63	100,40

Примечание. Первая генерация: 1 — отдельные пластинчатые кристаллы; 2 — центральные участки зональных кристаллов; вторая генерация: 3 — краевая оторочка зональных кристаллов; 4 — мелкие сферолиты, нарастающие на зональные кристаллы; 5 — лучистые сростки пластинчатых кристаллов. AK_K — атомное количество катионов; AK_O — атомное количество кислорода. K_K — коэффициент катиона, рассчитанный на семь атомов кислорода.

Тонкие включения гематита изредка отмечаются в кристаллах кейвиита. Несмотря на тесную ассоциацию с селективно-иттербиевым кейвиитом, поздний бастнезит практически не содержит редких земель иттриевой подгруппы и иттрия.

Сравнение химического состава кейвиита первой и второй генераций показывает обогащение последней иттрием. Для поздней генерации кейвиита характерно также повышенное количество эрбия.

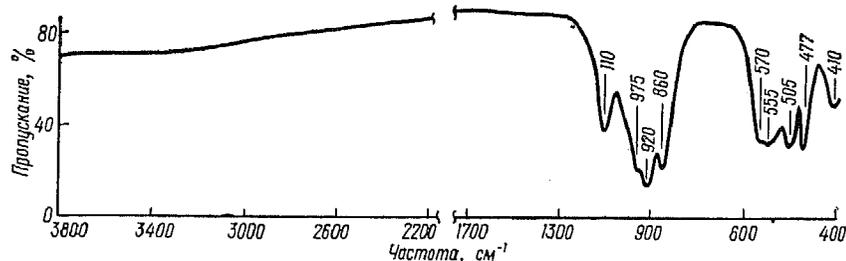
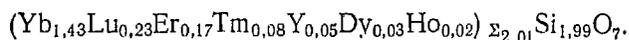


Рис. 4. ИК-спектр кейвиита.

Состав кейвиита рассчитан, исходя из семи атомов кислорода, и его формула имеет вид



Идеальная формула минерала: $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Расчеты формул наиболее богатых иттрием индивидов кейвиита показывают, что формульные значения иттрия не превышают 0,5—0,6 и селективность иттербия в минерале очевидна. Повышение концентрации иттрия в поздней генерации кейвиита допускает возможность существования наряду с кейвиитом существенно иттриевого диортосиликата с тортвейтитовой структурой.

ИК-спектр минерала (рис. 4) аналогичен в деталях таковому синтетического соединения $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [2, 3, 7]. Частоты максимумов кейвиита и синтетического $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ с интерпретацией валентных и деформационных колебаний, по А. Н. Лазареву и Т. Ф. Тенишевой [2], приведены ниже.

Кейвиит	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [3]	Интерпретация
1110	1100	ν_{as} Si—O—Si
975	955	} ν'_{as} Si—O
925	915	
860	852	ν'_s Si—O
570	566	} δ'_s Si—O
555	546	
505	498	} M—O
477	476	
410		δ'_{as} Si—O

Образование кейвиита связано с общим процессом кристаллизации иттриевых и редкоземельных минералов в поздние стадии минералообразования амазонитовых пегматитов. Характерно, что общее повышение роли иттрия по сравнению с элементами иттриевой подгруппы редких земель (прежде всего иттербия) от ранних к поздним генерациям кейвиита, по-видимому, присуще всему процессу. Это подтверждается составом вюнцпахита — итрий-редкоземельного алюминиевого силиката, ранние генерации которого также обогащены иттербием. В ассоциации с кейвиитом также находится существенно иттербиевый хинганит, поздняя генерация которого селективно иттриевая. Возможно, это связано с накоплением иттрия и некоторых редких земель в растворах при кристаллизации первой генерации кейвиита вследствие невозможности реализации полного изоморфизма редкоземельных элементов одним типом кристаллической структуры. Действительно, диортосиликаты ред-

ких земель и иттрия относятся к разным группам симметрии и их ячейки даже в одной группе характеризуются разными параметрами [4].

Эталонные образцы с кейвинитом хранятся в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана АН СССР.

SUMMARY

The mineral is discovered in amazonitic pegmatites of the Kola Peninsula as single crystals and intergrowths scattered among violet fluorite inclusions. It occurs in association with hinganit, bastnaesite and wulfenite, sized 0.1=0.8 mm. Colourless, transparent, with a vitreous lustre. Cleavage for (110) is perfect, for (001) — imperfect. Hardness: $8632.8 = 9025.2$ МПа, Density: 5.95 g/cm³. Optically biaxial, negative, $2V = 58^\circ$. Refractive indices: $n_p = 1.723$, $n_m = 1.758$, $n_g = 1.768$. Monoclinical, $C2/m$, $a_0 = 0.6840(2)$ nm, $b_0 = 0.8916(4)$, $c_0 = 0.4745(1)$ nm, $\beta = 102.11(3)^\circ$, $Z = 2$. Chemical composition, wt. %: Yb₂O₃—55.06; Zr₂O₃—8.97; Er₂O₃—6.24; Tm₂O₃—3.10; Dy₂O₃—1.23; Ho₂O₃—0.65; Tb₂O₃—0.04; Gd₂O₃—0.06; Y₂O₃—1.02; CaO—0.03; SiO₂—23.47; total—99.87. Ideal formula: Yb₂Si₂O₇. The mineral is of the same name with the place Keiva in the Kola Peninsula.

1. Кравченко-Бережной Р. А., Медведева Э. М., Пахомовский Я. А. и др. Использование ЭВМ в количественном рентгеновском микроанализе.— Завод. лаб., 1976, № 9, с. 1081—1082.
2. Лазарев А. Н., Тенишева Т. Ф. Колебательные спектры и строение некоторых силикатов редкоземельных элементов.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1961, № 6, с. 964—973.
3. Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Игнатьев И. С. Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги.— Л.: Наука, 1975.— 170 с.
4. Торопов Н. А., Бондарь И. А., Лазарев А. Н., Смолин Ю. И. Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги.— Л.: Наука, 1971.— 230 с.
5. JCPDS. Twenty fifth set inorganic of the Powder Diffraction File.— Philadelphia, 1975, card. 25—1345.
6. Smolin Yu. I., Shepelev Yu. F. The crystal structure of the Rare Earth pyrosilicates.— Acta crystallogr., 1970, B26, part. 5, p. 484—492.
7. Ohashi H., Osawa T. Infrared spectra of M₂³⁺Si₂O₇ compounds with thortveitite structure.— J. Jap. Assoc. Miner. Petr. Econ. Geol., 1981, 76, N 11, p. 368—371.

Геологический институт
Кольского филиала АН СССР, Апатиты

Поступила 07.12.83