

растворах — стронцием и редкими землями. При этом степень обогащения варьировала по месту (от жилы к жиле) и во времени (в процессе выполнения жил).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 03-05-64158).

Список литературы

- Борисов А. Б.* К минералогии и генезису бенстонитовых метасоматитов Мурунского массива // Вестн. Ленинг. ун-та. **1985**. № 21. С. 25—37.
- Воробьев Е. И., Алексеев Ю. А.* Первая находка мезозойских карбонатитов на Алданском щите / Геология, алмазоносность и металлогения Сибирской платформы и ее обрамления. Иркутск, **1981**. С. 150—153.
- Воробьев Е. И., Конев А. А.* Об эволюции состава карбонатного субстрата карбонатитов // Геол. и геофиз. **1999**. Т. 40. № 8. С. 1228—1235.
- Онтоев Д. О., Дмитриева М. Т., Онтоева Т. Д.* О стронциевой разновидности бенстонита // ЗВМО. **1986**. Вып. 4. С. 496—501.
- Флейшиер М., Уилкоккс Р., Матцко Дж.* Микроскопическое определение прозрачных минералов. М.: Недра, **1987**. 647 с.
- Черников В. В., Конев А. А., Воробьев Е. И. и др.* Эндогенные карбонатные породы Бираи — перспективный источник редкоземельно-редкометалльного сырья // Геол. и геофиз. **1994**. № 6. С. 50—60.
- Черников В. В., Конев А. А., Воробьев Е. И. и др.* О новом типе редкоземельно-редкометалльного оруденения в карбонатных породах Бираи (Нечерский антиклинорий) // Докл. РАН. **1994**. Т. 335. № 6. С. 774—777.
- Effenberger H.* Kristallstruktur und chemische Formel des Benstonites, $Ba_6Ca_6Mg(CO_3)_{13}$ // Neues Jahrb. Miner. **1979**. Abt. B. Bd 136. H. 3. P. 326—337.
- Finlow-Bates T.* The possible significance of uncommon barium-rich mineral assemblages in sediment-hosted lead-zinc deposits // Geol. Mijnbouw. **1987**. Vol. 66 (1). P. 65—66.
- Konev A. A. et al.* The REE-Nb mineralisation of Biraya carbonate deposit, Russia. The 16th General Meeting of IMA, Pisa, Italy. **1994**. Abstracts. P. 211—212.
- Lippman F.* Benstonite, $Ca_7Ba_6(CO_3)_{13}$, a new mineral from barite deposits in Hot Spring County, Arkansas // Amer. Miner. **1962**. Vol. 47. P. 585—598.
- Semenov E., Gopal V., Subramaian V.* Note on the occurrence of benstonite // Surr. Sci. **1971**. Vol. 40. N 10. P. 62—67.
- Scheetz B. E., White W. B.* Vibration spectra of the alkaline earth double carbonates // Amer. Miner. **1977**. Vol. 62. P. 36—50.
- Sundius N.* Benstonite and tephroite from Longban // Ark. Miner., Geol. **1963**. 3 (21). P. 407—411.
- White J. S. Jr., Jarosewich Eug.* Second occurrence of benstonite // Miner. Rec. **1970**. 1 (4). P. 140—141.

Поступила в редакцию
25 января 2004 г.

УДК 535.37 : 549.74

ЗВМО, № 6, 2004 г.
Zapiski VMO, N 6, 2004

© С. В. СОКОЛОВ, В. А. РАССУЛОВ

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ БЕРБАНКИТА

S. V. SOKOLOV, V. A. RASSULOV. LUMINESCENCE CHARACTERISTICS OF THE
BURBANKITE GROUP MINERALS

Всероссийский институт минерального сырья, 119017, Москва, Старомонетный пер., 31

Laser-induced photoluminescence was studied for burbankite group minerals — hexagonal burbankite, calcioburbankite, khanneshite and monoclinic remondite-(Ce), remondite-(La), petersenite-(Ce), as well as for orthorhombic carbocernaite and strontianite from carbonatites and hydrothermalites of alkaline complexes from various regions of the world. In burbankites of both genetic types, color centers probably do not

correspond to luminescence centers. All REE-rich minerals of burbankite group ($\text{REE}_2\text{O}_3 \geq 10.5$ wt %) are characterized by violet luminescence and their photo- and X-ray luminescence spectra always contain four bands of Sm^{3+} . Low-REE hydrothermal burbankites ($\text{REE}_2\text{O}_3 < 3$ wt %) are distinguished by different luminescence colors (from whitish to violet) and the low intensive spectra without Sm^{3+} bands. In our opinion essential differences in luminescence properties of indicated burbankites are determined by concentration ratio of the luminogene donor (Ce^{3+}) and the luminogene acceptor (Sm^{3+}). Photoluminescence spectra of carbocernaite and strontianite contain also four bands of Sm^{3+} but, in the whole, their intensity is below. Obtained data testify for insignificant influence of matrix and crystal symmetry upon ability of Sm^{3+} to manifest itself as luminescence center in the studied carbonates.

Люминесцентный метод исследования с успехом применяется для выявления таких особенностей минералов, которые могут использоваться как признаки, типоморфные для определенных геологических обстановок и фациальных условий минералообразования (Marfunin, 1979; Walker, 1985; Waychunas, 1988). Помимо того, люминесценция является весьма эффективным средством диагностики в породах, рудах или шлихах, визуально трудно различимых, но обладающих характерным свечением минералов, что находит применение при поиске и обогащении руд широкого круга полезных ископаемых.

Методом фотолюминесценции (ФЛ) и рентгенолюминесценции (РЛ) были изучены минералы группы бербанкита, включающей идентичные или близкие по структуре и однотипные по составу безводные карбонаты с общей формулой $\text{A}_{3-4}\text{B}_{3-2}(\text{CO}_3)_5$, где $\text{A} = (\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \square)$ и $\text{B} = (\text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{REE}^{3+})$. Эти минералы относятся к двум системам симметрии: а) гексагональной — собственно бербанкит (в структурной позиции В преобладает Sr), кальциобербанкит (Ca), ханнешит (Ba) и б) моноклинной (псевдогексагональной) — ремондит-(Ce), ремондит-(La), петерсенит-(Ce), у которых в той же позиции доминирующее значение приобретает сумма лантаноидов.

Спектры ФЛ и РЛ отнесенного к бербанкиту минерала из чароитовых пород Мурунского щелочного комплекса были получены П. Н. Яровым (1996). Насколько нам известно, люминесцентно-спектроскопические свойства других вышеперечисленных минеральных видов не изучались. С целью восполнить этот пробел авторы исследовали люминесценцию минералов группы бербанкита из пород разного состава и генезиса.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение ФЛ минералов группы бербанкита заключалось в визуальной фиксации цвета и относительной интенсивности свечения и измерении спектров люминесценции оптически активных центров. Для этого использовалась установка, позволяющая получать спектрально-кинетические характеристики микрообъектов размером от 20 мкм в интервале 380—850 нм. Установка собрана на базе микроскопа-спектрофотометра МСФУ Л-312, газового лазера на молекулярном азоте ЛГИ-505 с $\lambda_{\text{exc}} = 337.1$ нм и системы регистрации на основе персонального компьютера и блоков в стандарте САМАС.

Время затухания свечения отдельных редкоземельных ионов-люминогенов сильно различается (например, у Ce^{3+} оно составляет $\sim 10^{-7}$ с, $\text{Eu}^{2+} \sim 0.7 \times 10^{-6}$ с, $\text{Dy}^{3+} \sim 1.2 \times 10^{-4}$ с и $\text{Sm}^{3+} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ с), что не позволяет одинаково полно регистрировать их люминесценцию. Использование метода «счета фотонов» дало возможность эффективно фиксировать ФЛ центров свечения Sm^{3+} , Dy^{3+} (а также Mn^{2+}), время затухания которых значительно превышает 10^{-6} с. Для регистрации центров с малым временем затухания использовался зарядочувствительный усилитель с постоянной времени интегрирования 2×10^{-5} с и с последующей оцифровкой его сигнала.

Спектры РЛ изучались в диапазоне от 250 до 800 нм на установке, которая состояла из источника рентгеновского излучения ИРИС-3м с трубкой 5БХВ-7 (Re), монохроматора МДР-23 с ФЭУ-100 и системы регистрации, использующей метод «счета фотонов» на основе специальной программы персонального компьютера. Для получе-

ния спектров РЛ на этой установке требуется не менее 25—30 мг вещества, что не позволило нам исследовать многие образцы, содержащие бербанкит в очень небольших количествах.

ИЗУЧЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Для исследования была подобрана коллекция минералов группы бербанкита двух генетических типов (из карбонатитов и гидротермалитов), представляющих карбонатитоносные щелочные комплексы России (Вуориярви, Ковдор, Салмагорский, Хибинны — Кольский п-ов; Озерный — Якутия; Мурунский — Восточная Сибирь), Гренландии (Квакьюрсук) и Афганистана (Ханнешин), а также щелочные массивы Канады (Сент-Илер) и Камеруна (Эбунджа).

Все гексагональные члены группы встречаются в карбонатитах, однако бербанкит, наряду с моноклинными представителями группы, также пользуется распространением в гидротермалитах, связанных с щелочными породами и их пегматитами (Беловицкая и др., 2000; Пеков и др., 2000; Хомяков, 1990; Cesbron e. a., 1988; Grice e. a., 1994; Van Velthuizen e. a., 1995). Известно, что карбонатитовый процесс является полистадийным, и бербанкит, нередко вместе с кальциобербанкитом, входит в состав карбонатитов преимущественно поздних стадий (Субботин и др., 1999). Например, на массивах Вуориярви, Ковдор и Озерный бербанкит присутствует в кальцитовых (\pm доломит), доломитовых (\pm кальцит) и возникающих вслед за ними доломитовых (\pm анкерит) карбонатитах. Помимо того, он был диагностирован в шортитовых карбонатитах массивов Вуориярви и Ковдор (Соколов, 1979, 1981). В Хибинском комплексе бербанкит широко развит в кальцитовых карбонатитах, а в качестве второстепенного компонента — в поздние формирующихся кальцит-анкеритовых карбонатитах (Дудкин, 1991). В фенит-карбонатитовом комплексе Квакьюрсук бербанкит установлен в доломитсодержащих биотит-амфибол-кальцитовых карбонатитах (Knudsen, 1991), минеральный состав которых соответствует одноименным карбонатитам в массивах Кольского п-ова. В Салмагорском массиве бербанкит в карбонатитах не известен, но обнаружен в цеолит-кальцитовых жилах (Р. П. Лиферович, устное сообщение), которые образовались гидротермальным путем в посткарбонатитовую стадию. Ханнешит впервые был описан в доломит-анкеритовых карбонатитах комплекса Ханнешин (Еременко, Велько, 1982); позднее появилось сообщение о его находке в кальцитовых карбонатитах Хибин (Пеков и др., 1998).

Идентификация исследованных минералов группы бербанкита производилась методами рентгеновской дифрактометрии и/или химического (микронзондового) анализа. Представительные анализы всех минеральных видов показаны в табл. 1. Материал для исследования тщательно отбирался под биноклем с проверкой под лучом лазера на присутствие возможных вростков сопутствующих минералов, обладающих собственной люминесценцией (кальцита, доломита, флюорита, пектолита, апатита).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Под воздействием лазерного излучения гексагональные минералы из карбонатитов проявляют интенсивную фиолетовую люминесценцию; такой же цвет люминесценции характерен для моноклинных членов группы (табл. 2). Следует подчеркнуть, что цвет визуально наблюдаемой фотолюминесценции никак не связан с собственной окраской минералов, которая в зернах фракции $-1 + 0.25$ мм варьировала от бесцветной до коричневой и бурой.

Гидротермальные бербанкиты Хибинского и Мурунского комплексов (образцы В-108 и 2695а из щелочных пегматитов входят в состав поздних гидротермальных ассоциаций), в целом менее интенсивно окрашенные по сравнению с бербанкитами из карбонатитов, под лазерным пучком люминесцируют разным цветом — фиолетовым,

Таблица 1

Представительные химические составы минералов группы бербанкита (мас. %)
 Representative chemical compositions of the burbankite group minerals (wt%)

| Минерал | Na ₂ O | CaO | SrO | BaO | REE ₂ O ₃ | CO ₂ | Сумма |
|--|-------------------|-------|-------|-------|---------------------------------|--------------------|--------------------|
| 1. Бербанкит, кальцитовый карбонатит, Хибины (Zaitsev e. a., 1998) | 12.60 | 18.38 | 10.20 | 2.52 | 21.75 | 34.21 | 99.66 |
| 2. Бербанкит, гидротермалит, Хибины (Субботин и др., 1999) | 10.23 | 6.35 | 33.97 | 4.82 | 10.25 | 32.17 ¹ | 97.79 |
| 3. Бербанкит (бедный РЗЭ), миарола в нефелин-содалитовом сиените, Сент-Илер (Van Velthuizen e. a., 1995) | 10.01 | 13.40 | 36.48 | 4.17 | 1.42 | 34.89 | 100.37 |
| 4. Кальциобербанкит, доломит-кальцитовый карбонатит, Вуориярви (Субботин и др., 1999) | 12.98 | 11.54 | 12.68 | 10.42 | 19.33 | 33.43 ¹ | 100.38 |
| 5. Ханнешит, доломит-анкеритовый карбонатит, Ханнешин (Пеков и др., 1998) | 10.15 | 4.09 | 12.74 | 30.24 | 11.27 | 29.04 | 98.02 ² |
| 6. Ремондит-(Ce), гидротермальная ассоциация в нефелиновых сиенитах, Хибины (Хомяков, 1990) | 15.3 | 4.9 | 7.8 | 3.1 | 34.4 | 32.7 | 98.2 |
| 7. Ремондит-(La), гидротермальная ассоциация в пегматите, Хибины (Пеков и др., 2000) | 15.48 | 5.13 | 2.93 | 0.18 | 40.05 | 32.97 | 98.66 ³ |
| 8. Петерсенит-(Ce), гидротермальная ассоциация в пегматите, Сент-Илер (Grice e. a., 1994) | 17.38 | 1.32 | 1.70 | 0.32 | 46.57 | 32.92 | 100.21 |

1 — (Na_{2.61}Ca_{0.27})_{2.88}(Sr_{1.14}Ca_{0.90}REE_{0.85}Ba_{0.11})_{3.00}

2 — (Na_{2.29}Ca_{0.71})_{3.00}(Sr_{2.27}REE_{0.43}Ba_{0.22}Ca_{0.08})_{3.00}

3 — (Na_{2.04}Ca_{0.96})_{3.00}(Sr_{2.22}Ca_{0.55}Ba_{0.18}REE_{0.05})_{3.00}

4 — (Na_{2.69}Ca_{0.31})_{3.00}(Ca_{1.02}Sr_{0.79}REE_{0.75}Ba_{0.44})_{3.00}

5 — (Na_{2.48}Ca_{0.52})_{3.00}(Ba_{1.49}Sr_{0.92}REE_{0.51}K_{0.07}Ca_{0.03})_{3.02}

6 — (Na_{2.98})_{2.98}(REE_{1.42}Ca_{0.59}Sr_{0.51}Na_{0.34}Ba_{0.14})_{3.00}; REE = Ce_{0.73}La_{0.47}Nd_{0.15}Pr_{0.06}Sm_{0.01}

7 — (Na_{2.87})_{2.78}(REE_{1.62}Ca_{0.61}Na_{0.47}Sr_{0.18}K_{0.08}Th_{0.03}Ba_{0.01})_{3.00}; REE = La_{0.80}Ce_{0.68}Nd_{0.09}Pr_{0.04}Sm_{0.01}

8 — (Na_{3.75}Ca_{0.16})_{3.91}(REE_{1.88}Sr_{0.11}Ba_{0.01})_{2.00}; REE = Ce_{0.96}La_{0.59}Nd_{0.23}Pr_{0.08}Sm_{0.02}

Примечание. ¹ Рассчитано по катионам; ² включает (мас. %) K₂O 0.43 и Y₂O₃ 0.06; ³ включает (мас. %) K₂O 0.58 и ThO₂ 1.34.

заметно более бледным сиреневым или голубым (табл. 2). Более того, значительное количество индивидуальных зерен в изученных образцах проявляет слабую белесую (с голубоватым оттенком) люминесценцию, отсутствующую в ряде образцов. Отметим, что в бербанкитах из гидротермалитов также не прослеживается связи определенной окраски минералов с тем или иным цветом люминесценции. Следовательно, в исследованных минералах обоих генетических типов центры окраски, по всей видимости, не соответствуют центрам свечения.

Полученные спектры ФЛ подразделяются на два типа. Спектры первого типа соответствуют бербанкитам, кальциобербанкитам и ханнешитам из карбонатитов, ремондитам, петерсенитам, а также бербанкитам из гидротермалитов и пегматитов (обр. 2030/291, КН-5а, 2432, В-108), в которых установлены повышенные содержания редких земель (REE₂O₃ ≥ 10.5 мас. %). Они содержат полосы свечения Ce³⁺, Eu²⁺ с максимумом 415—430 нм и серии полос Sm³⁺ (табл. 2; рис. 1, А—Г). Во многих спектрах также отмечаются полосы Dy³⁺, из которых наиболее четко проявленная приходится на 480 нм.

Структура европиевой полосы не меняется как при регистрации свечения с задержкой в 180 мкс после импульса лазера, так и при получении спектра ФЛ при температуре жидкого азота (−196 °С). Поэтому можно предположить, что эта полоса состо-

Таблица 2

Цвет и люминесцентные свойства минералов группы бербанкита
Coloring and luminescence properties of the burbankite group minerals

| Образец | Порода | Минерал (цвет минерала) | Цвет люминесценции | Центры люминесценции* |
|------------------------|--|----------------------------------|-----------------------|--|
| Вуориярви | | | | |
| 828, 4389 | Доломит-кальцитовый карбонатит | Са-бербанкит (светло-коричневый) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Sm ³⁺ |
| VY-1, VY-2 | Та же | Бербанкит (кремовый, коричневый) | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| VY-3 | Кальцит-доломитовый карбонатит | Са-бербанкит (бесцветный) | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| 836 | Шортитовый карбонатит | Бербанкит (белый) | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| Ковдор | | | | |
| Kv-2 | Кальцит-доломитовый карбонатит | Са-бербанкит (бесцветный) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Sm ³⁺ |
| 1760, 1767 | Шортитовый карбонатит | Бербанкит (коричневый, кремовый) | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| Kv-1 | Доломитовый карбонатит | Бербанкит (белый) | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| Салмагорский | | | | |
| 2030/291 | Натролит-кальцитовый гидротермалит | Бербанкит (коричнево-красный) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| Озерный | | | | |
| Oz-1 | Кальцит-доломитовый карбонатит | Бербанкит (кремовый) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Sm ³⁺ |
| 112/69-6 | Доломит-анкеритовый карбонатит | Бербанкит (бурый) | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Sm ³⁺ |
| Хибины | | | | |
| КН-6, КН-7, КН-8, 3689 | Кальцитовый карбонатит | Бербанкит (желтый, коричневый) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| КН-4 | » » | Бербанкит (кремовый) | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Sm ³⁺ |
| КН-2, КН-3а | Доломитсодержащий кальцитовый карбонатит | Бербанкит (коричневый) | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| КН-3б | Кальцит-анкеритовый карбонатит | Бербанкит (кремовый) | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| КН-5а | Флюорит-пектолитовый гидротермалит | Тот же | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| КН-5б | Та же | Бербанкит (бесцветный) | Голубовато-фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , [Dy ³⁺] |
| КН-5в | » » | Тот же | Сиреневый | [Ce ³⁺], Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , [Sm ³⁺] |
| 2432 | Щелочно-карбонатный гидротермалит | Бербанкит (кремовый) | Красновато-фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |

Таблица 2 (продолжение)

| Образец | Порода | Минерал (цвет минерала) | Цвет люминесценции | Центры люминесценции* |
|-------------------|---|---|---------------------------|---|
| В-108/1 | Щелочной пегматит (поздняя гидротермальная ассоциация) | Бербанкит (ярко-желтый) | Красновато- фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| В-108/2 | Та же | Бербанкит (желтый) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| КН-1/1, КН-1/2 | Пектолитовый гидротермалит | Бербанкит (светло-желтый, бесцветный) | Голубовато- белесый | [Ce ³⁺], Eu ²⁺ |
| КН-1/3, КН-1/5 | Та же | Бербанкит (белый, бесцветный) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ |
| КН-1/4 | » » | Бербанкит (светло-желтый) | Голубой | [Ce ³⁺], Eu ²⁺ , Dy ³⁺ |
| В-104/1 | » » | Бербанкит (ярко-желтый) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ |
| В-104/2 | » » | Тот же | Голубовато- белесый | [Ce ³⁺], Eu ²⁺ |
| В-104/3 | » » | Бербанкит (бесцветный) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ |
| 2695a | Щелочной пегматит (поздняя гидротермальная ассоциация) | Бербанкит (светло-желтый) | Голубовато- белесый | [Ce ³⁺], Eu ²⁺ |
| 2695a | Та же | Бербанкит (бесцветный) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ |
| 2695a | » » | Тот же | Голубой | [Ce ³⁺], Eu ²⁺ |
| КН-Р2 | Кальцитовый карбонатит | Ханнешит (красновато- коричневый) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ (?), Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| КН-Р3 | Та же | Ханнешит (бесцветный) | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| 1890/1 | Щелочной гидротермалит | Ремондит-(Ce) (кремовый, розовый) | Красновато- фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| КН-Р1 | Щелочной пегматит (поздняя гидротер- мальная ассоциация) | Ремондит-(La) (кремовый) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| Мурунский | | | | |
| 82976 | Чароит-пектолитовая | Бербанкит (желтый) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ |
| 82976 | Та же | Бербанкит (бесцветный) | Светло- фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , [Sm ³⁺] |
| Квакьюрсук | | | | |
| 252561 | Доломитсодержащий кальцитовый карбонатит | Бербанкит (зеленовато-желтый) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| 252561 | Та же | Бербанкит (желтоватый) | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| Ханнешин | | | | |
| 3158 | Доломит-анкеритовый карбонатит | Ханнешит (белый, желтоватый) | Светло- фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ (?), Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |

Таблица 2 (продолжение)

| Образец | Порода | Минерал (цвет минерала) | Цвет люминесценции | Центры люминесценции* |
|---------------|--|--|-----------------------|---|
| Сент-Илер | | | | |
| MSH-707 | Гидротермальная ассоциация в пегматите | Ремондит-(Се) (бесцветный) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ (?), Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| MSH-1 | Гидротермальная ассоциация в пегматите (?) | Ремондит-(La) (бесцветный) | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| MSH-2 | Та же | Петерсенит-(Се) (розоватый) | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| MSH-3 | » » | Петерсенит-(Се) (бесцветный, кремовый) | » | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| Эбунджа | | | | |
| КМ-1, КМ-2 | Прожилки гидротермалитов в нефелиновом сиените | Ремондит-(Се) (бесцветный) | Фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |
| КМ-3 | Та же | Ремондит-(Се) (розовый) | Сине-фиолетовый | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ |

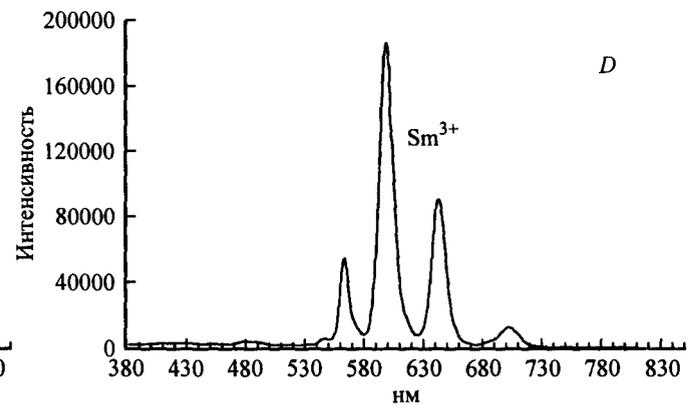
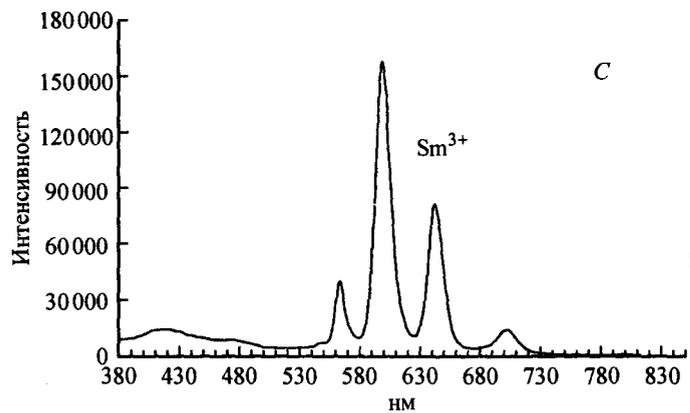
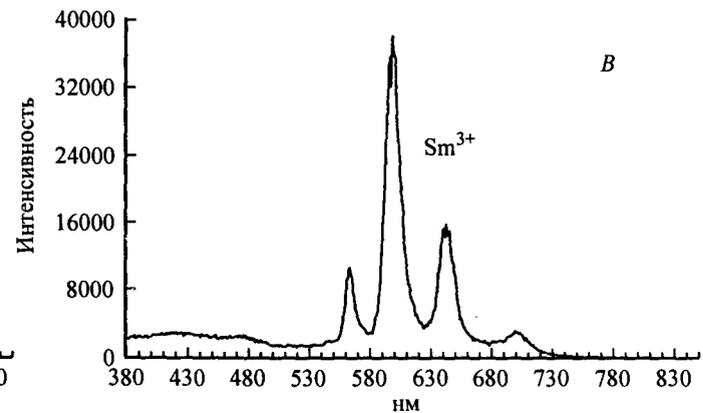
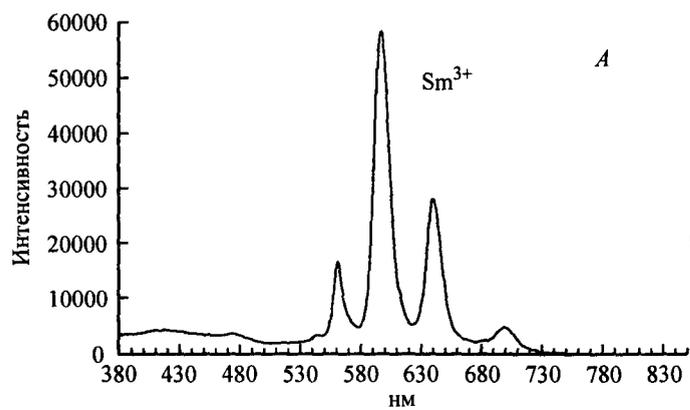
Примечание. * В квадратных скобках показаны центры свечения с очень слабо проявленными полосами.

ит из двух компонент, одна из которых характеризуется необычно длительной люминесценцией. Наличие центров люминесценции церия и европия подтверждается также измерением кинетики затухания свечения на длинах волн 390 и 440 нм. Совместное излучение этих люминогенов определяет фиолетовый цвет видимой люминесценции подавляющего большинства изученных образцов. Передача энергии от Ce³⁺ и Eu²⁺ самарию вызывает появление его полос в спектрах люминесценции (Blasse, Bril, 1967), что и наблюдается в минералах группы бербанкита. Полосы Sm³⁺ доминируют в спектрах, образуя характерную совокупность с максимумами 563—565 (I), 598—601 (II), 642—647 (III) и 702—708 (IV) нм, которые обусловлены оптическими переходами ⁴G_{5/2}, ⁴G_{7/2}, ⁴G_{9/2} и ⁴G_{11/2} соответственно. Широкие неэлементарные полосы Sm³⁺, разрешаемые даже при охлаждении образцов до температуры жидкого азота, свидетельствуют о многотипности центров свечения. В их образовании определенную роль могут играть примеси щелочных металлов, в нашем случае натрия, выступающего в качестве компенсаторов избыточного положительного заряда, создаваемого редкими землями.

Спектры ФЛ второго типа характеризуют гидротермальные бербанкиты (образцы КН-5b, КН-1, В-104, 2695a, 82976), в которых установлены низкие содержания редкоземельных элементов (RE₂O₃ < 3.0 мас.%). На этих спектрах почти не проявляются центры свечения Sm³⁺, а фиксируется только церий-европиевая полоса, к которой в области 480 нм иногда добавляется слабая полоса Dy³⁺ (табл. 2; рис. 1, H).

В спектрах этих бербанкитов, полученных с задержкой регистрации свечения на 180 мкс, резко ослабевали и даже не фиксировались центры с коротким временем затухания (Ce³⁺ и Eu²⁺). На этом фоне отчетливее начинали проявляться линии самария (рис. 1, I).

Спектры ФЛ всех минеральных видов группы бербанкита, на которых фиксировалась только быстрая компонента, характеризуются наложенными полосами свечения ионов Ce³⁺ и Eu²⁺ и не содержат полос Sm³⁺ и Dy³⁺ (рис. 1, J, K). Анализ этих спектров показал, что если в образцах гидротермальных бербанкитов, обедненных лантаноидами, церий-европиевая полоса достигает максимума при 400—405 нм (рис. 1, J), то в



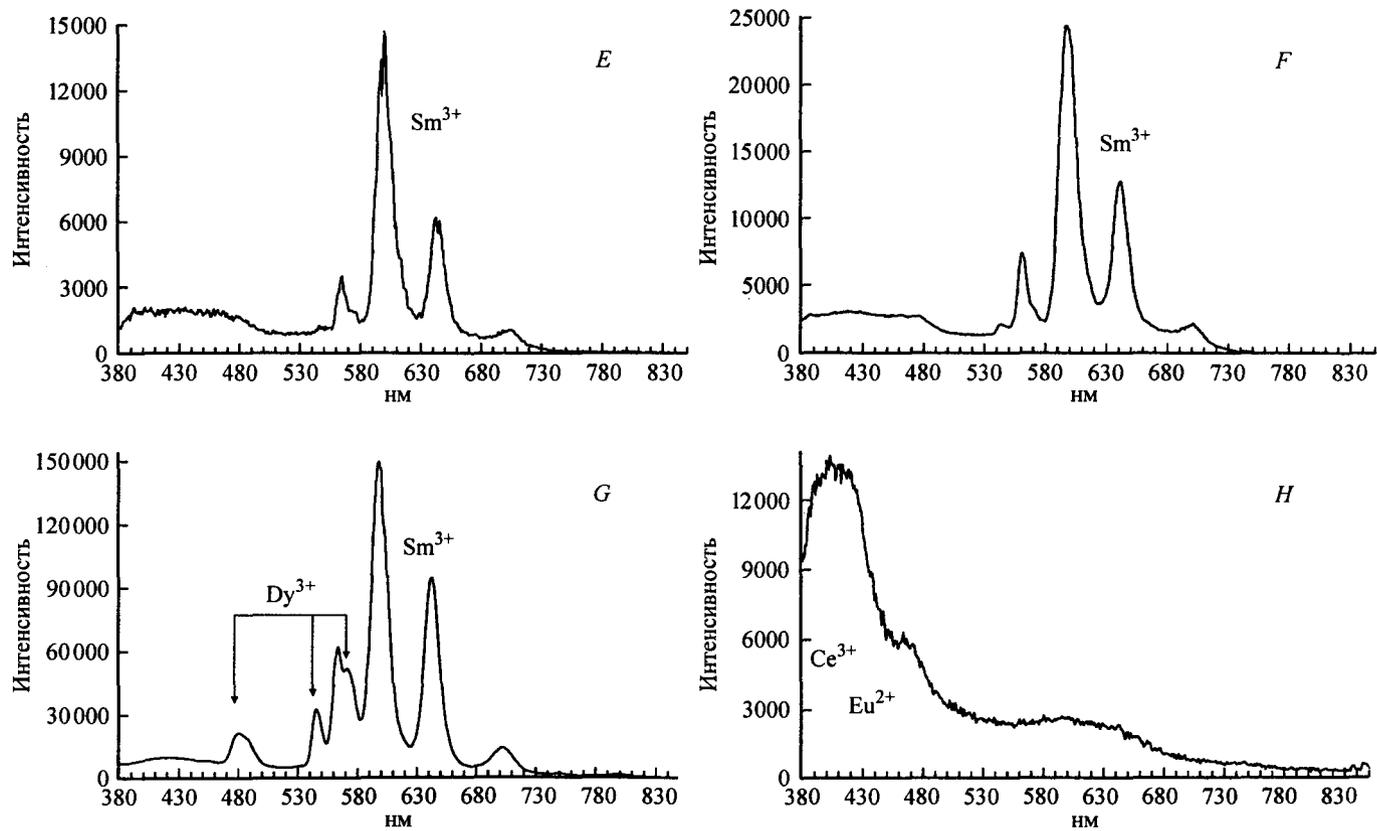


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции (A—K) и рентгенолуминесценции (L).

A — бербанкит из карбонатитов, B — кальциобербанкит, C — ханнешит, D — высокоредкоземельный бербанкит из гидротермалитов, E — ремондит-(Ce), F — ремондит-(La), G — петерсенит-(Ce), H — низкоредкоземельный бербанкит из гидротермалитов, I — спектр образца H, полученный с задержкой регистрации на 180 мкс, J и K — спектры быстрой компоненты низко- и высокоредкоземельного бербанкита, соответственно, L — бербанкит из карбонатитов.

Fig. 1. Photoluminescence (A—K) and X-ray luminescence (L) spectra of the burbankite group minerals.

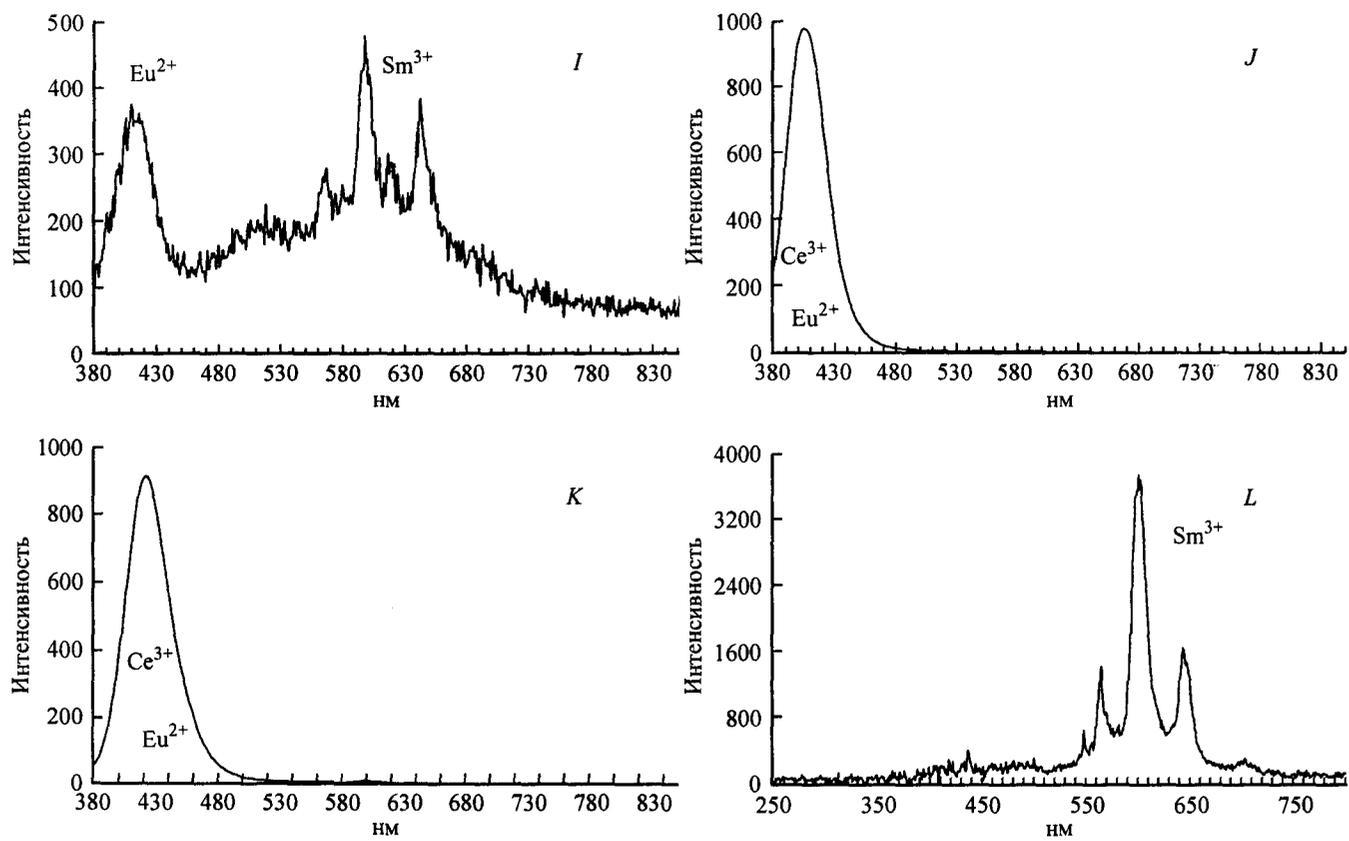


Рис. 1 (продолжение).

обогащенных ими бербанкитах любого генезиса максимум этой полосы приходится на 416—422 нм (рис. 1, *K*). На дифракционных спектрах бербанкитов первой группы многие рефлексы оказались расщепленными, тогда как у бербанкитов второй группы такого эффекта не наблюдалось (Беловицкая и др., 2000 и результаты наших рентгенодифракционных исследований).

Изучение двух образцов изоструктурных бербанкитов с контрастным содержанием РЗЭ позволило предположить (Беловицкая и др., 2000), что причиной этого является различие в соотношениях параметров элементарной ячейки сравниваемых бербанкитов (в обогащенном лантаноидами образце величина c/a меньше). Имеющиеся в нашем распоряжении данные подтверждают высказанное предположение: в бербанкитах с высоким содержанием РЗЭ отношение c/a лежит в пределах 0.610—0.615 ($n = 11$), тогда как в бербанкитах, обедненных редкими землями, составляет 0.617—0.621 ($n = 7$). Поэтому мы полагаем, что изменение положения максимума церий-европиевой полосы в бербанкитах обусловлено структурными различиями в образцах с резко неодинаковым содержанием редких земель. Изменение положения максимума полосы люминесценции Ce^{3+} в веществах разного состава и структуры показано П. Доренбосом (Dorenbos, 2001). Однако смещение максимума этой полосы может быть также вызвано изменением соотношений концентраций оптически активных центров европия и церия в сравниваемых бербанкитах.

На типичном спектре рентгенолюминесценции бербанкита из карбонатитов, представленном на рис. 1, *L*, присутствуют только характерные полосы Sm^{3+} . Отсутствие полос Ce^{3+} и Eu^{2+} , возможно, обусловлено низкой эффективностью их возбуждения рентгеновским излучением. В спектрах РЛ гидротермальных бербанкитов, обедненных лантаноидами, ситуация сходная: здесь наблюдаются уширенные полосы самария очень слабой интенсивности и не проявляются полосы свечения церия и европия. Примечательно, что во всех случаях спектры как ФЛ, так и РЛ не содержат полос такого сильного люминогена, как марганец.

Как следует из полученных нами данных, фиолетовое свечение далеко не всегда является обязательным свойством бербанкитов гидротермального генезиса. Для многих образцов установлена очень слабая белесая люминесценция, а в части из них и ее отсутствие. В бербанкитах с такими спектрами содержания отдельных лантаноидов нередко лежат ниже предела обнаружения использованных методов анализа.

Возникновение двух типов спектров люминесценции в бербанкитах не всегда удается объяснить разными уровнями концентраций редких земель и, в частности, самария. Известно, что интенсивные полосы свечения могут проявляться даже при незначительных содержаниях в минералах ионов-люминогенов. Одним из примеров этому служит образец 2432, в котором самарий микронзондовым анализом не обнаружен (Хомяков, 1990), тогда как на его спектре ФЛ присутствуют все четыре полосы Sm^{3+} (см. рис. 1, *D*).

Представляется, что причины проявления спектров второго типа у гидротермальных бербанкитов могут быть обусловлены отсутствием самария в составе редкоземельных элементов или его невозможностью выступать в роли оптически активного центра. Первое предположение вполне реально, так как нередко эти минералы не содержат самария (Субботин и др., 1999; Van Velthuisen *et al.*, 1995; Zaitsev *et al.*, 1998). Аналитические данные помимо того фиксируют неравномерность распределения редкоземельных элементов (в том числе потенциальных люминогенов) в кристаллах бербанкита. Косвенно на это указывает вариативность цветовой гаммы свечения отдельных зерен в образцах с низкими содержаниями лантаноидов (табл. 2). Прямое доказательство этого было получено посредством фотодокументации люминесценции, которая за счет большего пространственного разрешения показала неравномерность распределения самария (как следствие разную интенсивность свечения) как между зернами, так и в разных частях монокристаллов одного образца.

Второе допущение основывается на том, что предполагаемый нами сенсбилизационный механизм возбуждения Sm^{3+} в бербанките за счет передачи ему энергии от Ce^{3+} (совместно с Eu^{2+}), зависящий от сочетания разных факторов, может не реали-

зовываться. Например, достаточно высокие содержания трехвалентного церия при близких к нулю концентрациях самария в составе минерала приведут к фиолетовому свечению и одновременно к отсутствию полос Sm^{3+} в спектрах ФЛ (рис. 1, *Н*). Локальное обеднение отдельных участков (зон и секторов роста, блоков) кристаллов бербанкита трехвалентным церием либо его переход в форму Ce^{4+} (что возможно в окислительных условиях гидротермального минералообразования) станет причиной появления вместо фиолетового свечения слабого голубовато-белесого, а также приведет к отсутствию в спектрах полос самария.

Дополнительно к минералам группы бербанкита с целью сравнения были изучены люминесцентные свойства карбоцернаита $(\text{Na,Ca})(\text{Sr,REE,Ba})(\text{CO}_3)_2$ и стронцианита SrCO_3 (оба ромбической сингонии), самостоятельные фазы которых образуются в карбонатитах массивов Вуориярви, Ковдор, Хибинский позднее бербанкита и кальциобербанкита либо развиваются по этим минералам. Диагностика карбоцернаита и стронцианита производилась методами ИК-спектроскопии (Н. В. Чуканов, Институт проблем химической физики РАН; спектрофотометр Specord 75 IR) и рентгенографии (В. М. Скляднева, ВИМС; дифрактометр АДП-1, излучение $\text{Cu}_K\alpha$, напряжение 32 кВ, сила тока 32 мА) и по данным микрозондового анализа. Под пучком лазера карбоцернаиты люминесцируют фиолетовым цветом, а их спектры ФЛ аналогичны спектрам первого типа, полученным по минералам группы бербанкита, обогащенным РЗЭ (рис. 2, *А*). Стронцианит в подавляющей части образцов обладает менее интенсивным сиреневым или голубоватым свечением, но на его спектрах ФЛ проявлены полосы тех же люминогенов. В то же время соотношение интенсивностей полос Sm^{3+} при ~ 600 нм (II) и ~ 645 нм (III) прямо противоположно (рис. 2, *В*), что отличает его от минералов группы бербанкита и карбоцернаита.

Для всех изученных минералов была проведена количественная оценка центров свечения Sm^{3+} по площадям наиболее интенсивных полос I, II, III в спектрах фотолюминесценции. Мы использовали апробированный в спектроскопии метод, основанный на измерении интенсивности люминесценции в трех зонах, в одну из которых попадает определяемая полоса, а в две другие — фоновые сигналы, лежащие левее и правее ее (Hawthorne, Wauchunas, 1988). По отношениям концентраций центров II/I и II/III, пропорциональных рассчитанным величинам площадей соответствующих полос, был построен график (рис. 3), совокупность точек на котором образует тренд с коэффициентом корреляции 0.78 ($n = 53$). Как видим, образцы стронцианита составляют обособленную группу с минимальными значениями отношений II/I и II/III. Фигуративные точки карбоцернаитов тоже локализируются в компактной области (на рис. 3 околонулена эллипсом), причем в нее не попадают находящиеся с ними в одной ассоциации бербанкиты.

Набор видообразующих элементов в минералах группы бербанкита и карбоцернаите идентичен. Слагающие их компоненты входят в качестве изоморфной примеси в состав стронцианитов, на что указывают следующие данные. ИК-спектр стронцианита из карбонатитов Вуориярви отличается от эталонного уширенными и смещенными полосами, свидетельствующими о вхождении в решетку минерала как более тяжелых (Ba и REE), так и более легких (Na и Ca) относительно стронция элементов. Все они установлены в стронцианитах из хибинских карбонатитов (Zaitsev *et al.*, 1998) и карбонатитов массивов Вуориярви и Озерный (анализы наших образцов проведены А. В. Моховым в ИГЕМ РАН на приборе JSM-5300). В случае присутствия в составе минерала самария в спектрах ФЛ постоянно фиксируются четыре полосы Sm^{3+} , что характеризует его способность создавать оптически активные центры в различных кристаллических решетках изученных карбонатитов. Различные соотношения интенсивностей II и III полос самария на спектрах ФЛ стронцианита и минералов группы бербанкита объясняются, согласно А. С. Марфунину (Marfunin, 1979), резким отличием структуры стронцианита (принадлежит к арагонитовому типу) от структур других минералов, в которых катионы распределены по двум позициям.

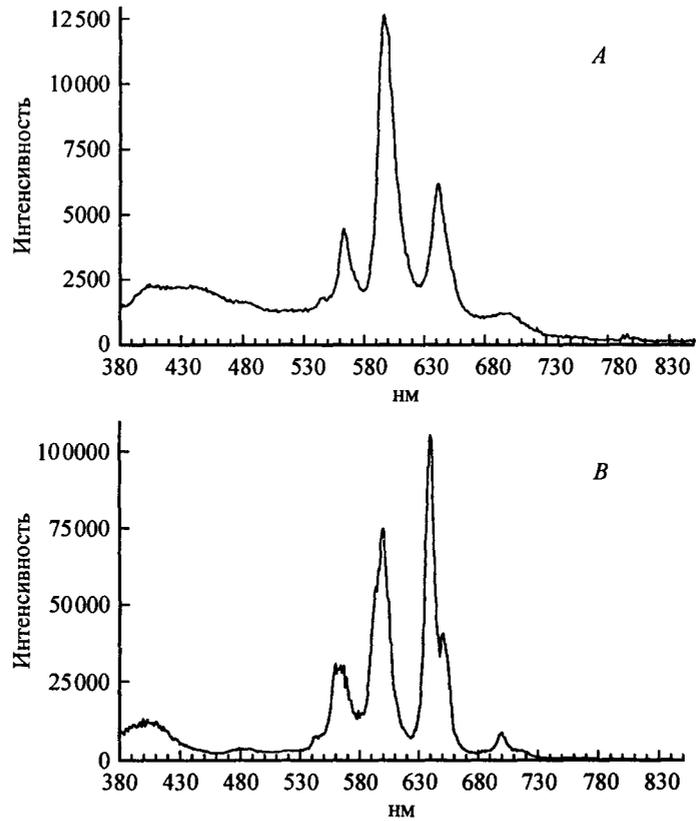


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции карбоцернаита (A) и стронцианита (B).

Fig. 2. Photoluminescence spectra of carbocernaite (A) and strontianite (B).

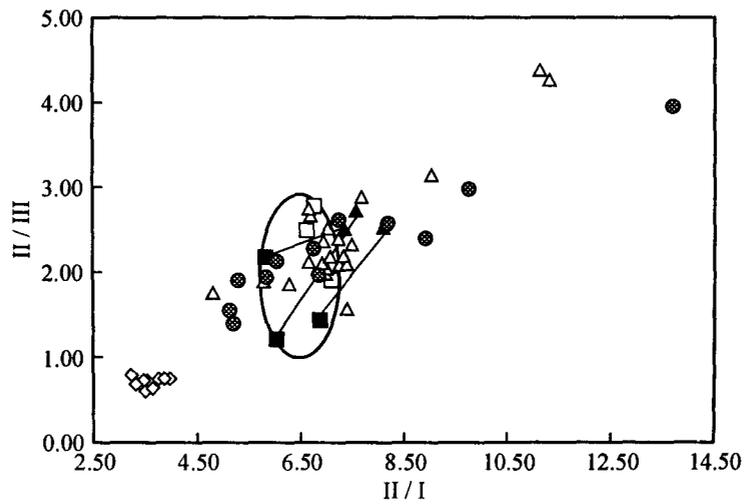


Рис. 3. Соотношение концентраций центров Sm^{3+} II/I—II/III (см. текст).

Треугольники и кружки — гексагональные и моноклинные члены группы бербанкита соответственно; квадраты — карбоцернаит (оконтурена область фигуративных точек); ромбы — стронцианит; бербанкиты и карбоцернаиты из одной ассоциации соединены линиями.

Fig. 3. Ratios between concentrations of Sm^{3+} centers II/I—II/III (explanation in text).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения возбуждаемой излучением лазера ($\lambda_{\text{exc}} = 337.1$ нм) фотолюминесценции минералов группы бербанкита, карбоцернаита и стронцианита в обобщенном виде представлены в табл. 3, в которой содержания редких земель и самария даны по литературным источникам. Все обогащенные лантаноидами минералы обладают интенсивной фиолетовой люминесценцией, а их спектры ФЛ и РЛ постоянно содержат четыре полосы Sm^{3+} . Низкоредкоземельные бербанкиты нередко отличаются голубоватым или белесым свечением слабой интенсивности (в некоторых образцах оно не проявлено), отсутствием в большинстве спектров ФЛ полос самария и относительно низкими значениями длины волны максимума церий-европиевой полосы на спектрах быстрой компоненты.

Хотя обогащенные редкими землями минералы из карбонатитов характеризуются качественно идентичными спектрами фотолюминесценции (рис. 1 и 2, А), в карбоцернаитах интенсивность высвечивания ($1000n$ усл. ед.) наиболее сильной II полосы Sm^{3+} в целом ниже (n не превышает 80), чем у представителей группы бербанкита (почти в 50 % изученных образцов n составляет 100—900). На спектрах фотолюминесценции стронцианитов присутствуют те же четыре полосы Sm^{3+} , однако максимальной интенсивностью обладает III полоса (рис. 2, Б). По низким величинам отношений концентраций центров самария, рассчитанным по площадям его полос на спектрах ФЛ, стронцианит сильно отличается от других изученных карбонатов (рис. 3). Приведенные данные говорят о незначительном влиянии матрицы и симметрии кристаллов на способность Sm^{3+} проявлять себя в роли оптически активного центра ФЛ.

Для двух групп гидротермальных бербанкитов с контрастным содержанием суммы редких земель выявлены достаточно близкие уровни концентраций Sm_2O_3 (табл. 3). Мы предполагаем, что существенные различия в их люминесцентных свойствах (наличие или отсутствие полос самария в спектрах ФЛ, интенсивность и цвет свечения) определяются соотношением концентраций люминогена-донора (Ce^{3+}) и люминогена-акцеп-

Таблица 3

Фотолюминесцентные свойства минералов группы бербанкита, карбоцернаита и стронцианита
Photoluminescence properties of the burbankite group minerals, carbocernaite and strontianite

| Порода (генетический тип) | Карбонатиты | Гидротермалиты | Гидротермалиты | Карбонатиты |
|---|--|---|---|--|
| Минералы | Бербанкит, кальциобербанкит, ханнешит; карбоцернаит | Бербанкит, ремондит-(Ce), ремондит-(La), петерсенит-(Ce) | Бербанкит | Стронцианит |
| REЕ ₂ O ₃ , мас. % | ≥ 9.5 | ≥ 10.5 | ≤ 3.0 | ≤ 1.38 |
| Sm ₂ O ₃ , мас. % | 0.00—1.08 | 0.00—1.05 | 0.00—0.33 | |
| Цвет люминесценции | Фиолетовый | Фиолетовый (редко красновато- или сине-фиолетовый) | Голубой, белесый, сиреневый, фиолетовый или отсутствует | Сиреневый, иногда голубоватый или фиолетовый |
| Оптически активные центры | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Sm ³⁺ , ±Dy ³⁺ | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺ | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , ±Dy ³⁺ | Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Sm ³⁺ , ±Dy ³⁺ |
| Соотношение интенсивностей полос Sm ³⁺ | II>III>I>IV | II>III>I>IV | | III > II > I > IV |
| Положение максимума Ce-Eu полосы в спектре быстрой компоненты | 416—422 нм (минералы группы бербанкита) | 416—422 нм | 400—405 нм | |

тора (Sm^{3+}). По-видимому, при определенных параметрах минералообразующего процесса могут возникнуть условия, когда содержания одного из них в кристалле (или в его отдельных частях) достигают предельно низких значений, что отражается на люминесцентных характеристиках гидротермальных бербанкитов. Таким образом, только для бербанкитов с низкими концентрациями РЗЭ выявлены заметные отличия в ФЛ от образцов из карбонатитов, тогда как люминесценция других минералов группы бербанкита не зависит от их генетической природы (табл. 3).

Фиолетовый цвет свечения в сочетании с постоянно проявленными полосами Sm^{3+} в спектрах ФЛ (при выдержанных соотношениях интенсивностей полос II>III>I>IV) можно использовать как типоморфный и дополнительный диагностический признак бербанкита, кальциобербанкита, ханнешита и карбоцернаита из карбонатитов. Поскольку эти карбонаты сопутствуют промышленно важным минералам-концентраторам редких земель (таким как бастнезит, паризит, монацит и другие, в которых содержание REE_2O_3 достигает 60—75 мас.%), целесообразно рассматривать их люминесцентные свойства в качестве индикаторов редкоземельного оруденения в щелочно-карбонатитовых комплексах.

Авторы благодарят Ю. В. Беловицкую, О. Б. Дудкина, П. М. Карташева, Р. П. Лиферовича, И. В. Пекова, А. П. Хомякова и Н. В. Чуканова за предоставленные образцы и данные, подтверждающие диагностику исследованных бербанкитов. Особую признательность выражаем Т. Ф. Д. Нильсену (Геологическая служба Дании и Гренландии) за содействие в получении образца из карбонатитов комплекса Квакьюрсук.

Список литературы

- Беловицкая Ю. В., Пеков И. В., Кабалов Ю. К. Уточнение кристаллических структур низкоредкоземельного и «типичного» бербанкитов методом Ритвельда // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 32—35.
- Дудкин О. Б. Карбонатиты и последовательность формирования Хибинского массива // Геология рудных месторождений. 1994. № 1. С. 33—43.
- Еременко Г. К., Велько В. А. Ханнешит $(\text{Na,Ca})_3(\text{Ba,Sr,TR,Ca})_3(\text{CO}_3)_5$ — новый минерал группы бербанкита // ЗВМО. 1982. Вып. 3. С. 321—324.
- Пеков И. В., Чуканов Н. В., Беловицкая Ю. В. Ханнешит и петерсенит-(Ce) из Хибин // ЗВМО. 1998. № 2. С. 92—100.
- Пеков И. В., Чуканов Н. В., Кононкова Н. Н., Задов А. Е., Беловицкая Ю. В. Ремондит-(La) $\text{Na}_3(\text{La,Ce,Ca})_3(\text{CO}_3)_5$ — новый минерал семейства бербанкита из Хибинского массива, Кольский полуостров // ЗВМО. 2000. № 1. С. 53—60.
- Соколов С. В. Шортит — первая находка в карбонатитах // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 5. С. 1253—1256.
- Соколов С. В. О шортите массива Ковдор // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 2. С. 466—469.
- Субботин В. В., Волошин А. В., Пахомовский Я. А., Бахчисарайцев А. Ю. Кальциобурбанкит и бурбанкит из карбонатитового массива Вуориярви (новые данные) // ЗВМО. 1999. № 1. С. 78—87.
- Хомяков А. П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 200 с.
- Яровой П. Н. Лазерная диагностика люминесцирующих веществ. Иркутск: Иркут. гостех. ун-т, 1996. 176 с.
- Blasse G., Bril A. Study of energy transfer from Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ce^{3+} to Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47. P. 1920—1926.
- Cesbron F., Gilles C., Pelisson P., Saugues J.-C. La remondite-(Ce), un nouveau carbonate de terres rares de la famille de la burbankite // CR Acad. Sci, Paris, 1988. Vol. 307 (Serie II). P. 915—920.
- Dorenbos P. Light output and energy resolution of Ce^{3+} doped scintillators. VI Inter. Conf. Inorg. Scintillators September 16—21. Abstracts. Chamonix, France, 2001. NS2=K.
- Grice J. D., Van Velthuizen J., Gault R. A. Petersenite-(Ce), a new mineral from Mont Saint-Hilaire and its structural relationship to other ree carbonates // Canad. Miner. 1994. Vol. 32. P. 405—414.
- Hawthorne F. C., Waychunas G. A. Spectrum-Fitting Methods // Rev. Miner. 1988. Vol. 18. P. 63—98.
- Knudsen C. Petrology, geochemistry and economic geology of the Qaqaarssuk carbonatite complex, southern West Greenland // Monograph Series on Mineral Deposits. 1991. Vol. 29. Berlin; Stuttgart: Gebruder Borntraeger. 110 p.
- Marfunin A. S. Spectroscopy, luminescence and radiation centres in minerals. Berlin: Springer-Verlag. 1979. 352 p.
- Van Velthuizen J., Gault R. A., Grice J. D. Calcioburbankite, $\text{Na}_3(\text{Ca,REE,Sr})(\text{CO})_5$, a new mineral species from Mont Saint-Hilaire, Ouebec, and its relationship to the burbankite group of minerals // Canad. Miner. 1995. Vol. 33. P. 1231—1235.

Walker G. Mineralogical application of luminescence techniques. In: Chemical bonding and spectroscopy in mineral chemistry. Chapman and Hall. London, 1985. P. 103—140.

Waychunas G. A. Luminescence, X-ray emission and new spectroscopies // *Rev. Miner.* 1988. Vol. 18. P. 639—698.

Zaitsev A. N., Wall F., Le Bas M. J. REE-Sr-Ba minerals from the Khibina carbonatites, Kola Peninsula, Russia: their mineralogy, paragenesis and evolution // *Min. Mag.* 1998. Vol. 62. P. 225—250.

Поступила в редакцию
17 сентября 2003 г.

УДК 549.755.354

ЗВМО, № 6, 2004 г.
Zapiski VMO, N 6, 2004

© Почетный член Г. А. СИДОРЕНКО, * д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ, ** И. С. НАУМОВА*

НОВЫЕ ДАННЫЕ О НАТРИЕВОМ УРАНОСПИНИТЕ

G. A. SIDORENKO, N. V. CHUKANOV, I. S. NAUMOVA. NEW DATA ON SODIUM URANOSPINITE

* Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС),
119017, Москва, Старомонетный пер., 31

** Институт проблем химической физики (ИПХФ РАН),
142432, Московская обл., г. Черноголовка

New data on sodium uranospinite have been obtained with samples from two localities in Kazakhstan. Chemical formula of the holotype sample from Botu-Burum is close to $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; the empirical formula calculated from electron microprobe analyses for a sample from Djideli is $\text{Na}_{0.86}\text{Ca}_{0.40}(\text{H}_3\text{O})_{0.26}(\text{UO}_2)_{2.01}[(\text{AsO}_4)_{1.40}(\text{PO}_4)_{0.58}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Both samples are tetragonal; unit cell parameters: $a = 7.113$ and 7.059 — 7.063 Å, $c = 8.64$ and 8.61 — 8.64 Å respectively. For the holotype sample $D = 3.84(6)$ g/cm³; wavenumbers of the bands in the IR spectrum (cm⁻¹): 3450, 3269 (shoulder), 1657, 1398, 948, 900, 813, 618, 490, 470, 370; strong lines of the powder diffraction pattern d , Å (l , %) (hkl) are: 8.636 (100) (002), 4.32 (90) (004, 112), 3.70 (80) (104), 2.675 (40) (106), 2.153 (90) (216), 1.981 (31) (314, 118), 1.725 (31) (0.0.10). In the holotype sample sodium uranospinite associates with metauranocircite. The X-ray powder data, unit cell parameters, chemical composition and physical properties indicate that sodium uranospinite belongs to the meta-autunite group.

Натриевый ураноспинит как природное образование впервые описан в 1957 г. (Копченова, Скворцова, 1957). Минерал обнаружен в зоне окисления настуран-сульфидного месторождения Бота-Бурум (Ю. Казахстан). По данным Е. В. Копченовой и К. В. Скворцовой (1957), месторождение «...приурочено к карбонатизированным девонским фельзит-порфирам и их туфобрекчиям. Первичная гидротермальная минерализация представлена преимущественно настураном и сульфидами, из которых наибольшим распространением пользуются арсенопирит, пирит и галенит. ...В поверхностных частях зоны гипергенеза арсенопирит окислялся до $[\text{AsO}_4]^{3-}$ и образовался натриевый ураноспинит и комплекс разнообразных арсенатов: скородит, мансфельдит, метацейнерит, трегерит, арсеносидерит и др. Натриевый ураноспинит является наиболее распространенным вторичным урановым минералом зоны окисления».

Авторами первого описания приведены параметры тетрагональной элементарной ячейки минерала: $a = 7.12$, $c = 8.61$ Å. Отмечается таблитчатая форма кристаллов — как квадратная, так и вытянутая (лейстовидная), их длина до 2 см. Таблитчатые кристаллы квадратной формы авторы рассматривают как псевдоморфозы по цейнериту. Желто-зеленые, лимонно- и соломенно-желтые кристаллы имеют совершенную спайность по (001) и отчетливую по (010) и (100), «оптически аномальный, двуосный, отрицательный $N_g = 1.612$, $N_p = 1.585$ (выше, чем для ураноспинита, что, видимо, связано с недостаточным количеством воды)» (с. 635).