

Т. Б. ЗДОРИК, Г. А. СИДОРЕНКО и А. В. БЫКОВА

НОВЫЙ ТИТАНОЦИРКОНАТ КАЛЬЦИЯ — КАЛЬЦИРТИТ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 18 X 1960)

Кальциртит впервые был обнаружен одним из авторов (Т. Б. Здорик) в 1959 г. в метасоматических кальцит-форстерит-магнетитовых породах одного из щелочных — ультраосновных массивов Восточной Сибири.

В 1959—1960 гг. минерал изучен авторами и назван по преобладающим элементам: кальцию, цирконию и титану — кальциртитом (calzirtite).

Кальциртит образует таблитчатые сростки размером $3 \times 4 \times 1$ мм. Обычно минерал встречается в виде сложных тройников призматических индивидов, ориентированных взаимно перпендикулярно так, что сросток в целом приобретает изометричную форму. Монокристалл — тетрагонально-призматический, бипирамидальный.

Цвет минерала темно-бурый, почти черный. Блеск — полуметаллический, на гранях — алмазный. Черта бурая. Минерал хрупкий. Твердость, измеренная на приборе ПМТКО в полированных зернах, варьирует, в зависимости от кристаллографического направления, в пределах 626—1035 кг/мм², что соответствует 6—7 по шкале Мооса.

Удельный вес 5,01 (среднее из 5 замеров) *. Диэлектрическая постоянная 5,03. Перед паяльной трубкой минерал не плавится, в окислительном пламени сильно светлеет.

В катодных лучах обнаруживает рябиново-красное свечение, переходящее после прокаливания в яркое огненно-красное.

В ультрафиолетовых лучах не люминесцирует.

В прозрачных шлифах минерал имеет неравномерную бурю окраску. Не плеохроит. Показатели преломления минерала измерены в сплавах.

$$2,36 \geq N_e > 2,30; \quad 2,27 > N_o > 2,19; \quad N_e - N_o = 0,07 - 0,08.$$

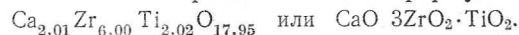
Оптически одноосный, положительный.

В полированных шлифах минерал светло-серый. Отражательная способность: $R_e = 16,4$; $R_o = 15,0$ (замерено на приборе ПМТКО). Двухотражение (рассчитанное $\Delta R = 9\%$) в воздухе не наблюдается, в иммерсии — слабое. Эффект анизотропии резкий. Внутренние рефлексии сильные, красновато-бурые. Кальциртит частично растворяется при нагревании в концентрированных H_2SO_4 , H_2PO_4 и HCl .

Химический анализ выполнен А. В. Быковой в лаборатории Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР (табл. 1).

Спектральным полуколичественным анализом, кроме того, обнаружено присутствие сотых долей Mn, Rb, Ce, Y, Sr и тысячных долей Sn и Sb.

Химический анализ кальциртита отвечает формуле



Как видно из табл. 1, цифры анализа кальциртита близко соответствуют теоретическому составу соединения $CaZr_3TiO_9$.

Несмотря на то, что у кальциртита наблюдается весьма сильная оптическая анизотропия, рентгеноструктурные исследования (Cu $K\alpha_3$, камера КУ-114) показывают, что основной комплекс отражений отвечает куби-

* Удельный вес определялся объемнометрическим методом.

Таблица 1

Компонент	Кальцитрит				CaTiZr ₃ O ₉ (теоретическая формула)	
	содерж., вес. %	катионов, ат. %·10	кислорода, ат. %·10	число катио- нов в формуле	компонент	вес. %
CaO	11,26	201	201	2,01	CaO	11,99
TiO ₂	16,04	201	402	2,01	TiO ₂	15,60
Nb ₂ O ₅	0,10	0,8	2	0,01	ZrO ₂	72,41
ZrO ₂ *	70,56	573	1146	5,73		
Fe ₂ O ₃	1,64	20	30	0,20		
SiO ₂	0,41	7	14	0,07		
П. п. п.	0,17	—	—	—		
Σ**	100,18	1003	1795		Σ	100,00

* ZrO₂ определен в смеси с NiO₂, который по данным количественного спектрального определения составляет 0,44%.

** TR — не обнаружены.

ческой структуре типа пирохлора или кубической модификации ZrO₂, но дополняется несколькими слабыми отражениями, не индицирующимися в этих структурных типах (табл. 2).

Большее число из всего набора рефлексов индицируется при $a = 10,195$ кХ. Это значение размера элементарной ячейки определено как среднее из 35 промеров, при этом 5 отражений дают значительные отклонения от средней величины (10,26 или 10,12 кХ), 10 отражений вообще не индицируются.

Среди проиндицированных отражений, не отвечающих пространственной группе пирохлора, наблюдаются следующие: 211; 300; 321; 332; 521 и т. д. Рассчитанное по экспериментальной плотности число молекул в элементарной ячейке $z = 6,32$; при $z = 6$, рентгеновская плотность равна 4,75. Прокаливание минерала до 1200° не показало структурных изменений.

Попытка проиндицировать дебаеграмму по кривым Хелла не привела к положительным результатам (см. вклейку стр. 594).

В 1956 г. Ротом (*) был синтезирован ряд титанатов и цирконатов редкоземельных элементов, большая часть которых имеет кристаллическую структуру пирохлора, идеальную или нарушенную, причем кубическая ненарушенная структура пирохлора образуется в узком диапазоне значений отношения R_{Ti}/R_{TR} , а именно от 0,68 до 0,79 (Sm, Gd, Dy, Y, Yb), в противном случае образуются соединения с нарушенной структурой пирохлора при $R_{TR} > 0,79$ (La, Nd) или же соединений не образуется вовсе. Возникающие нарушения снижают симметрию структуры соединения.

Ионный радиус $Ca^{2+} = 1,03$ (в восьмерной координации) близок к таковому у Nd (1,08), что позволяет с достаточной долей вероятности принять полученные Ротом выводы к титанатам и цирконатам Ca; при этом цирконат Ca должен был бы иметь правильную структуру пирохлора, а титанат — резко искаженную. Замещение некоторого количества Zr на Ti теоретически должно вызвать искажение структуры, что мы и имеем в описываемом минерале, где при соотношении $Zr : Ti = 3 : 1$ преобладает комплекс отражений, отвечающий кубической структуре, искаженный, однако дополнительными отражениями. На снижение симметрии структуры пирохлора при упорядоченном расположении ионов TR и Zr в соответствующих системах указывают Перец, Жорба и др. (10). Эти же авторы отмечают нестехиометричность соединений типа пирохлора.

Интересно отметить близость кристаллической структуры описываемого минерала к структуре высокотемпературной кубической модификации ZrO₂, устойчивой выше 1400°, параметр которой $a = 5,07$ кХ, т. е. близок к $1/2 a$ кальцитрита. Известны три полиморфных модификации ZrO₂: кубическая, тетрагональная, моноклинная. При комнатной температуре устой-

Таблица 2*

Таблица значений межплоскостных расстояний кальциррита

<i>hkl</i> псевдо- кубической ячейки	<i>hkl</i> тетрагональ- ной ячейки	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i> псевдо- кубической ячейки	<i>hkl</i> тетрагональ- ной ячейки	<i>d/n</i>	<i>I</i>
110	200	7,55	4	622	860,936	1,537	9
200	002	5,12	2	631	10.2.0	1,507	1
—***	112	4,66	1	444	664	1,471	4
211? **	022	4,22	1	—***		1,463	1
—***	400,321	(3,86)	2	800 β	008 β	(1,409)	1
—***	141,132	3,487	4	552	775	1,385	2
300	240	3,396	1	642	880,934	1,355	3
222 β	332 β	(3,261)	6	662 β	936 β	(1,294)	2
222	332	2,945	10	800	008,12.0.0	1,273	4
400 β	004 β, 600 β	(2,818)	2	840 β	12.6.0β	(1,261)	2
321? **	251	2,742	1	820		1,232	1
400	004,600	2,552	6	662	936,082,992	1,170	7
—***	143,114	2,511	1	844 β	12.6.4 β	(1,154)	1
	620	(2,413)	2	840	12.6.0	1,139	5
331	352	3,335	3	911	9.5.6	1,118	2
—***	631	2,250	2	931		1,067	1
332	262,523	2,177	4	844	12.6.4	1,039	5
—***	044,640	2,123	1	10.0.0		1,025	1
422? **	721	2,068	1	10.2.1		0,9953	2
440 β	660 β	(1,999)	5	—***		0,9834	2
511	125,642	1,958	3	10.2.2		0,9807	6
521	820,732	1,859	2	10.6.2 β		0,9513	1
—***	825	1,832	1	10.4.2		0,9339	1
440	660,064	1,801	10	—***		0,9177	1
530 ***	624	1,756	1	880		0,8979	2
622 β	860 β	(1,698)	1	—***		0,8800	1
611	525	1,656	2	10.6.0		0,8709	2
444 β	664 β	(1,631)	1	10.6.2		0,8597	6
620? **	136,930	1,600	3	—***		0,8545	1
—***	734	1,580	1	12.0.0	0.0.12	0,8481	4

a_{cp} из 35 промеров равно 10,195 кХ

* Уже после завершения подготовки данной статьи к печати Ю. А. Пятенко и З. В. Пудовкиной было проведено рентгенографическое изучение кристаллической структуры кальциррита монокристалльными методами (Кристаллография, 6, 2, 1961). В результате была установлена тетрагональная сингония минерала при размерах элементарной ячейки $a = 15,30$, $c = 10,20$ А и простейшая группа $I4_1acd - D_{4h}^{20}$. На этом основании проведено частичное индирование дебаеграммы и определена рентгеновская плотность минерала $\rho_{рентг} = 4,975$; $z = 14$.

** Отражения, дающие значительные отклонения a от среднего.

*** Отражения, не индицирующиеся в кубической структуре типа пирохлора с $a = 10,19$.

тива моноклинная модификация — бадделит. Однако ZrO_2 склонен образовывать системы твердых растворов в различных физико-химических условиях с целым рядом элементов, которые снижают температуру полиморфного превращения ZrO_2 или стабилизируют ту или иную модификацию. Так, по данным Руффа и Эберта (9), добавка от 4,0 до 17,6 мол. % MgO стабилизирует кубическую модификацию ZrO_2 .

Таким же образом влияют примеси CaO , Sc_2O_3 , UO_2 , Ce_2O_3 .

Из фазовой диаграммы системы $Zr-Ce$ (7) следует стабилизация кубической фазы ZrO_2 при отсутствии самостоятельной кубической Mg -фазы.

Это позволяет допустить, что кубическая модификация ZrO_2 является основой структуры описываемого минерала, особенно если учесть его тесный парагенезис с магниезальным силикатом — форстеритом, составляющим до 50—60% породы.

Кальциррит был обнаружен в метасоматических кальцит-форстерит-магнетитовых породах в тесной ассоциации с дизаналитом и апатитом.

Дизаналит обычно почти нацело замещен плотными серовато-зелеными тонкокристаллическими агрегатами, состоящими из анатаза, рутила и реликтов дизаналита.

Апатит является явно более поздним: мелкие призмы апатита отчетливо прорастают периферические части зерен кальциррита.

Вероятнее всего, описываемый минерал образуется, так же как и апатит, при карбонатизации перовскитсодержащих форстерит-магнетитовых

пород, но является более ранним по отношению к апатиту, как это в других случаях обычно имеет место при образовании тантало-ниобатов и апатита в процессе карбонатизации.

Следует отметить близость состава описываемого минерала к циркелиту из Бразилии, описанному Е. Хуссаком и Г. Т. Прайором (6).

Существенными отличиями кальцитрита от бразильского циркелита является, однако, отсутствие в кальцитрите радиоактивных элементов, ничтожное содержание (сотые доли) редкоземельных элементов, малая железистость кальцитрита (причем железо присутствует в трехвалентной форме и составляет 1,64%, против 7,72% в циркелите Хуссака и Прайора) и, главное, значительно более высокое содержание циркония в кальцитрите (70,56 против 52,89% в бразильском циркелите).

Различия между кальцитритом и циркелитом с Цейлона (5), или близким к последнему цирконолитом (2) еще более очевидны. В табл. 3 сведены свойства сравниваемых минералов. Правда, по последним данным (3) ставится вопрос об идентичности цирконолита и циркелита.

Кальцитрит не может быть идентифицирован ни с одним из этих минералов, и есть все основания считать его новым минеральным видом.

Минерал находится в коллекции музея АН СССР в Москве.

Таблица 3

Сравнительные данные по кальцитриту, цирконолиту и циркелиту

	Кальцитрит	Темно-коричневый цирконолит (2)	Циркелит из Бразилии (6)
Химический анализ			
Nb ₂ O ₅	0,40	3,26	—
TiO ₂	16,04	31,69	14,95
Fe ₂ O ₃	1,64	5,49	—
Al ₂ O ₃	—	1,03	—
MgO	—	0,45	0,22
ZrO ₂	70,56	32,84	52,89
U ₃ O ₈	—	1,53	1,40*
ThO ₂	—	0,58	7,31
ΣCe ₂ O ₃	—	6,22	2,52
CaO	11,26	11,05	10,79
FeO	—	—	7,72
MnO	—	0,06	—
Na ₂ O	—	0,37	—
SiO ₂	0,41	2,05	—
П.п.п.	0,17	3,35	1,02
Σ	100,18	99,98	99,03
Рентгеноструктурный анализ	Псевдокубический (a=10,195) тетрагональный (a=15,30; c=10,20). Основа структуры—кубическая модификация ZrO ₂	Рентгеноаморфен. С ZrO ₂ не сопоставляется.	Гексагональный (?)
Оптическ. константы	2,36 ≤ N _g ≤ 2,30 2,27 ≤ N _p ≤ 2,19	N=2,17±0,03	N=2,19±0,01
Удельный вес	5,01	4,017—4,237	4,741
Формула	AB ₄ O ₉	AB ₃ O ₇	A ₂ B ₂ O ₆

* В анализе Е.Хуссака уран приводится в форме UO₂.

Всесоюзный институт минерального сырья

Поступило
18 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, М., 1954. ² Л. С. Бородин, И. И. Назаренко, Т. Л. Рихтер, ДАН, 110, № 5 (1956). ³ А. Г. Булах, Г. А. Ильинский, А. А. Кухаренко, Зап. минер. общ., 84, в. 3 (1960)