

В. В. АРХАНГЕЛЬСКАЯ

О СТРУКТУРЕ РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА В ПРИРОДНОМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОМ ФЛЮОРИТЕ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 9 XII 1969)

Редкоземельные флюориты (иттрофлюорит и церфлюорит) — весьма редко встречающиеся в природе и еще недостаточно изученные минеральные образования⁽⁶⁾. Иттрофлюорит впервые обнаружен и описан в 1811 г. Фогтом в гранитных пегматитах Хундхолмена в Северной Норвегии⁽¹⁵⁾, а церфлюорит — Ганом и Берцелиусом в 1814 г. в гранитах Фалуна и Швеции⁽⁶⁾. Последующие находки этих минералов единичны^(1, 14) и тоже сделаны в интрузивных породах гранитного ряда. Оба минерала представляют собой смешанные кристаллы CaF_2 с TRF_3 и YF_3 , сохраняющие структуру CaF_2 , но с увеличенными размерами элементарной ячейки⁽¹²⁾.

Лучше изучены искусственные (полученные кристаллизацией из расплава) смеси CaF_2 с TRF_3 и YF_3 . Для них доказано существование сравнительно широких областей устойчивости смешанных твердых фаз^(2, 3, 5, 7, 11), еще более расширяющихся при наличии в системе хотя бы небольших примесей оксифторидов⁽¹³⁾. Правда, экспериментаторы указывают несколько различные пределы областей устойчивости отдельных смешанных твердых растворов, в частности для CeF_3 в CaF_2 от 0 до 66⁽¹¹⁾, 56⁽³⁾ и 40⁽⁵⁾ мол.%; для YF_3 в CaF_2 от 0 до 40⁽³⁾, 55, 45⁽¹⁵⁾ мол.% и т. д., что свидетельствует о недостаточной изученности вопроса.

Параметры элементарной ячейки (a_0) смешанных кристаллов $\text{CaF}_2(\text{TRF}_3)$ прямо пропорционально увеличиваются по мере увеличения концентрации в них TRF_3 от 5, 4629 до 5,5350 Å и выше⁽³⁾. Детали их кристаллической структуры пока неясны, а существующие на этот счет гипотезы^(1, 6, 9) противоречивы. Считается, что структура их образуется путем замещения ионов Ca ионами редкоземельных элементов по типу $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Ln}^{3+}$ или $3\text{Ca}^{2+} \leftarrow 2\text{Ln}^{3+}$. В первом случае компенсация избыточного положительного заряда, видимо, достигается внедрением дополнительных анионов F, а возможно и кислорода⁽⁹⁾, в свободные октаэдрические пустоты флюоритовой решетки, во втором — анионная решетка флюорита не изменяется, а катионная окажется неоконченной.

При концентрации TRF_3 в расплаве выше предельной из него кристаллизуются две фазы: кубическая флюоритовая и гексагональная или ромбическая TRF_3 *.

Степень перехода трифторида TRF_3 из расплава в твердую фазу $\text{CaF}_2(\text{TRF}_3)$ (коэффициент кристаллизации) увеличивается с повышением температуры расплава, продолжительности периода кристаллизации⁽⁷⁾, но она различна для различных трифторидов, и в частности выше у YF_3 сравнительно с CeF_3 ⁽⁷⁾, что, видимо, справедливо и для природных трифторидов (см. ниже).

* Трифториды La, Ce и Nd кристаллизуются в гексагональной сингонии, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy — в ромбической, а Ho и Tm диморфны и в зависимости от температуры могут кристаллизоваться как в ромбической, так и в гексагональной сингонии⁽⁵⁾.

	a_0 , Å	TR ₂ O ₃ , вс. %	TR, % к их сумме				
			La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
TR - ф л ю							
Обыкновенный лиловый флюорит из гидротермальных жил	5,4630	0,97	8,3	22,8	—	13,5	—
Бесцветный иттрофлюорит из экзоконтакта метасоматитов	5,4982	33,84	5,8	11,0	3,8	6,0	4,9
Иттрофлюорит сростаний с флюоцеритом	5,5061 5,5090	36,25 38,25	6,0	10,9	4,0	5,9	4,7
Желтоватый иттрофлюорит из метасоматитов	5,5141	40,15	5,85	11,05	3,6	6,0	4,5
Сростания TR-флюорита с флюоцеритом — «исходный» перфлюорит		49,95 46,3	12,0	27,0	10,0	10,0	4,0
TR - ф л ю							
Флюоцерит, развивающийся по монациту		78,25	20,4	41,8	6,08	18,5	6,4
Флюоцерит из сростаний со структурой распада твердого раствора		66,06	18,8	43,2	6,6	17,7	6,8

Примечание. Определение величины элементарной ячейки произведено Н. С. Петровой в Определении содержания TR₂O₃ — химическим анализом, состав TR — спектральным количественным

Опыты получения CaF₂(TRF₃) при выщелачивании из растворов соответствующих фторидов, за редким исключением (¹⁰), не ставились, но исследователи (¹) полагают, что образование таких кристаллов в этом случае происходит в общем так же, как и при кристаллизации их из расплава.

Распад природных смешанных кристаллов CaF₂(TRF₃) не наблюдался, а искусственных наблюдался, но специально не изучался.

TR-флюорит, наряду с другими TR-фторидами (гагаринитом, флюоцеритом), обнаружены нами в метасоматических породах состава субщелочных



Рис. 1. Дактилоскопическая структура сростаний TR-флюорита с флюоцеритом — структура распада твердого раствора CaF₂[(TR)F₃]. 60×. Ник. II

ных плюмазитовых и щелочных агапитовых гранитоидов одного из районов Восточной Сибири, в которых они вместе с некоторыми Al- и Mg — Al-фторидами являются типоморфными. TR-флюорит характерен для субщелочных плюмазитовых метасоматитов биотитолигоклаз-микроклинового состава, возникших в раннюю, калиевую, стадию метасоматического процесса, и не встречается в производных следующей, натриевой, стадии процесса — в щелочных метасоматитах. TR-флюорит ассоциирует с цирконом, ильменитом, малаконом, иногда с чевкенинитом, а на участках проявления начальных этапов натриевой

Таблица 1

Eu_2O_3	Gd_2O_3	$\text{Th}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	$\Sigma \text{TR}_{\text{Ce}}$	$\Sigma \text{TR}_{\text{Y} + \text{Y}}$	$\frac{\Sigma \text{TR}_{\text{Ce}}}{\Sigma \text{TR}_{\text{Y} + \text{Y}}}$
ориты											
—	2,8	29,1	20,0	—	—	2,7	0,8	—	47,4	52,6	0,89
0,1	3,5	47,2	10,45	0,66	3,0	0,4	3,16	0,01	35,11	64,89	0,54
0,2	3,4	47,3	10,4	0,7	3,0	0,4	3,1	0,01	35,10	64,91	0,54
0,15	3,5	47,5	10,65	0,55	3,1	0,4	3,14	0,01	34,65	65,35	0,53
0,1	2,5	18,5	9,3	0,8	2,5	0,5	2,8	—	65,6	34,4	1,91
оцериты											
0,2	2,7	2,18	1,2	—	0,5	0,02	0,01	0,01	96,08	3,92	~25
0,1	2,9	2,0	1,3	—	0,4	0,2	0,01	0,02	91,6	3,9	~24

камере РКД на дифрактометре АРС-4 с промером на компараторе ИЗА-2 с точностью до $\pm 0,0001$, ным анализом.

стадии метасоматического процесса — с замещающим монацит флюоцеритом. В подобной минеральной ассоциации TR-флюорит встречается впервые.

В биотитовых метасоматитах, реже — в обогащенных биотитом гнейсах и кристаллических сланцах их экзоконтакта, он образует мелкие (1—3 мм) желтоватые и бесцветные прозрачные одиночные кристаллы с неровным изломом, стеклянним и жирным блеском, спайностью по (11), твердостью 4,5 и удельным весом 3,57—3,61*; иногда обособляющиеся в тонкие (несколько миллиметров) жилкообразные мономинеральные выделения. Показатель преломления минерала 1,46; в шлифах изотропен. Размеры элементарной ячейки и образцов из различных проб изменчивы и увеличены сравнительно с размерами элементарной ячейки обыкновенного флюорита (табл. 1). Сопоставление их с содержанием редких земель в тех же образцах свидетельствует о прямой корреляции этих величин, что совпадает с экспериментальными данными^(3,7). По составу редких земель (см. табл. 1) минерал относится к иттрофлюориту с соотношением $\Sigma \text{TR}_{\text{Ce}} : \Sigma \text{TR}_{\text{Y} + \text{Y}} = 0,53—0,54$.

В экзо- и эндоконтактах биотитовых метасоматических пород, кроме мономинерально-иттрофлюоритовых выделений, и чаще их, встречаются жилки (до сантиметров мощностью) и неправильной формы обособления, состоящие из бесцветного иттрофлюорита и розового флюоцерита в субмикроскопических сростаниях друг с другом, внутренняя структура которых — типичная структура распада твердого раствора (рис. 1). Выделенные из таких сростаний после дробления их до 200 меш и разделения в жидкости с удельным весом 4,00 мономинеральные фракции иттрофлюорита и флюоцерита были проанализированы на содержание в них редких земель. Иттрофлюорит сростаний содержит от 30 до 38,25% TR_2O_3 с соотношением $\Sigma \text{TR}_{\text{Ce}} : \Sigma \text{TR}_{\text{Y} + \text{Y}} = 0,5$; размер его элементарной ячейки (a_0) 5,506 и 5,51 Å, линии на дебаеграмме сильно размыты (см. табл. 1). Представленные флюоцеритом тельца распада твердого раствора располагаются

* Определялись Н. К. Финягиной, удельный вес из навески 50 мг методом Руденко — Васильевского, твердость — на микротвердометре ПМТ-3.

в TR-флюорите неравномерно, участками, и на различных участках имеют различные форму и размеры. Наиболее часто они образуют обильные топкие извилисто-веретенообразные включения, напоминающие дактилоскопические отпечатки (см. рис. 1), количество которых по 5 замерам на интеграционном столике составляет в среднем 34,3%. Такие, возникшие преимущественно вдоль определенных направлений тельца весьма характерны для распада твердых растворов, кристаллические структуры исходного кристалла и продуктов распада которых резко различны, как это и имеет место в данном случае: кубический TR-флюорит и гексагональный флюоцерит. Флюоцерит сростаний селективно черпает и имеет тот же состав редких земель, хотя и несколько меньшее абсолютное их содержание, что и флюоцерит, развивающийся по монациту в биотитовых метасоматитах (см. табл. 1). Суммарные состав и содержание редких земель в сростаниях иттрофлюорита и флюоцерита со структурой распада твердого раствора 49,95% с соотношением $\Sigma TR_{ce} : \Sigma TR_Y + Y$ около 2, а согласно подсчету (исходя из процентного содержания в них каждой минеральной фазы) — около 47% с тем же соотношением $\Sigma TR_{ce} : \Sigma TR_Y + Y$. Отсюда очевидно, что «исходные» для рассматриваемой структуры распада твердого раствора смешанные кристаллы $CaF_2(TRF_2)$ по составу и содержанию редких земель в них относились к церфлюориту.

В целом состав TR-флюоритов биотитовых субщелочных метасоматических пород характеризуется сравнительно высокими содержаниями суммы редких земель и относительно широкими пределами соотношения $\Sigma TR_{ce} : \Sigma TR_Y + Y$, величина которого находится в зависимости от местоположения минерала: для внутренних участков тела биотитовых метасоматитов характерны иттрофлюориты, для контактовых участков его — как иттрофлюориты, так и (особенно) церфлюориты, к настоящему времени распавшиеся на иттрофлюорит и флюоцерит.

Таким образом, в соответствии с изложенными экспериментальными данными по кристаллизации $CaF_2(TRF_2)$ из расплавов накопление цериевых земель, сравнительно с иттриевыми и самим иттрием, в TR-флюоритах контактовых частей тела биотитовых метасоматитов может быть объяснено более низкой, чем в центральных участках тела, температурой производящих метасоматоз эманаций и меньшим периодом кристаллизации минералов, что способствовало вынаждению цериевых земель и удержанию иттриевых в растворе. Наоборот, в центральных участках тела, где температура была выше, а процесс остывания шел медленнее, создавались благоприятные условия для накопления в образующихся смешанных кристаллах $Ca_2(TRF_2)$ преимущественно иттриевых редких земель и иттрия.

Возникновение структур распада твердого раствора в TR-флюоритах экзо- и эндоконтактов биотитовых метасоматитов и отсутствие их в флюоритах более внутренних частей тела этих пород объясняется, вероятно, большим содержанием в первых цериевых земель, но вопрос этот требует дальнейшего изучения.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья
Москва

Поступило
1 VI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Белов, Геохимия, № 6 (1960). ² Ю. К. Воронько, А. А. Каминский и др., Неорганич. матер., 2, № 7 (1966). ³ З. А. Загорская, И. А. Иванова, Б. И. Максак, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 2, в. 1 (1968). ⁴ В. Н. Зуев, А. В. Костерин, Тр. Инст. минерал., геохим. и кристаллохим. редких элементов, в. 4 (1960). ⁵ Е. Г. Ипполитов, Л. С. Гаранина, А. Г. Маклачков, Изв. АН СССР, сер. Неорганич. материалы, 3, № 1 (1967). ⁶ Справочник Минералы, в. 1, 2, 1963. ⁷ К. Г. Мякишев, В. Р. Клокман, Радиохимия, 5, в. 4 (1963). ⁸ В. В. Серебрянников, Химия редкоземельных элементов, Томск, 1961. ⁹ П. П. Феофилов, УФН, 58, 1 (1956). ¹⁰ В. Г. Хлопин, Избр. тр., 1, Изд. АН СССР, 1957. ¹¹ J. B. Besse, M. Capestan, Bull. Soc. chim. France, fas. 4 (197). ¹² V. M. Goldschmidt, Skip. Norsk. videnskaps. Acad. Oslo, Mat.-nat., 88 (1926). ¹³ R. E. Thoma, G. H. Herbert et al., J. Inorg. Chem., 2, 1005 (1953). ¹⁴ R. M. Thompson, L. G. Berry, Geol. Soc. Am., 1962. ¹⁵ T. Vogt, Zbl. Min., 1911.