

Г. К. КРИВОКОНЕВА, В. В. АРХАНГЕЛЬСКАЯ, Е. Г. ПРОЩЕНКО,
Т. И. СТОЛЯРОВА

О ФОРМУЛЕ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ РОУЛАНДИТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 29 XI 1971)

Роуландит, фторосиликат редких земель, — исключительно редкий минерал. До последнего времени была известна лишь одна находка этого минерала в США, принадлежащая Хиддену ⁽¹⁾.

Минерал был обнаружен в 1891 г. в гранитных пегматитах Барингер Хилл (штат Техас) в метамиктном состоянии. Данные Хиддена и Хиллебранда ⁽²⁾ и Фрондела ⁽³⁾ о его свойствах разноречивы. Нет единого мнения и в написании формулы: Хидден и Хиллебранд отобразили состав роуландита формулой $Y_4Fe[Si_2O_7]_2F_2$, Фрондел — формулой $(Y, Fe, Ce)_3[SiO_4]_2F$.

Уточнить состав и свойства роуландита помогли три новые находки минерала в СССР: метамиктного роуландита — на Кольском полуострове, полуметамиктного — в Восточной Сибири и кристаллического в Казахстане.

Метамиктный роуландит (Кольский полуостров) обнаружен ⁽⁴⁾ в постмагматических жильных образованиях, генетически связанных с щелочными гранитоидами. Для большей уверенности в диагностике минерал исследовался параллельно с образцом из Барингер Хилл. Оба образца чрезвычайно близки по составу и свойствам (см. табл. 1 и 2). При 800° они оба переходят в кристаллическое состояние и дают идентичные рентгенограммы (см. табл. 3).

Полуметамиктный роуландит (Восточная Сибирь) найден В. В. Архангельской в экзоконтакте гранитоподобных щелочных «апогнейсовых» метасоматитов, в составе генетически связанных с ними жильных образований. Его свойства соответствуют свойствам метамиктного роуландита, но микроскопическое исследование устанавливает неоднородное строение кристаллов минерала: на общем изотропном поле наблюдаются слабо анизотропные участки с небольшим двуупреломлением. Химический состав этого роуландита отличается от состава метамиктных образцов более значительным содержанием F, Ca, Fe^{3+} и некоторых других элементов (см. табл. 1). Рентгенограмма порошка минерала в естественном состоянии идентична рентгенограмме прокаленного до 800° метамиктного роуландита (см. табл. 3), но отражения размыты, а в области больших углов θ вообще отсутствуют. Лауэграммы обнаруживают сильный астеризм дифракционных рефлексов. Отжиг образца при 800° приводит к восстановлению правильного кристаллического строения минерала: дифракционная картина становится более полной и четкой и принципиально не отличается от дифракционной картины образца в естественном состоянии. Правда, помимо роуландитовых отражений, присутствует несколько дифракционных линий абукумалита, как и на рентгенограммах отожженных при 800° метамиктных разновидностей.

Кристаллический роуландит, открытый А. В. Степановым в Казахстане, описанный Ю. В. Шиповаловым ⁽⁵⁾ и переданный нам для дальнейшего исследования, отличается от метамиктных и полуметамиктного образцов большими удельным весом и показателями преломления, явной анизотропией (см. табл. 2). Химически более сходен с полуметамиктным роуландитом, нежели с метамиктными, особенно по содержанию F, и отличается от обеих разновидностей главным образом отсутствием тория. Минерал в естественном состоянии дает четкую рентгенограмму, идентич-

Таблица 1

Химический состав роуландита (%)

Компонент	Обр. № 1	Обр. № 2	Обр. № 3	Обр. № 4
SiO ₂	26,04	27,86	22,04	21,18
TiO ₂	0,39	0,51	—	—
ThO ₂	0,59	1,43	1,36	—
ΣTR _{Ce₂O₃}	14,40	15,42	7,40	9,45
ΣTR _{Y₂O₃}	47,70	16,91	12,30	10,66
Y ₂ O ₃		24,80	36,50	43,45
Al ₂ O ₃	—	—	1,20	0,72
Fe ₂ O ₃	0,09	—	2,76	2,15
FeO	4,39	7,70	1,44	3,75
MnO	0,67	1,70	0,77	—
MgO	1,62	—	2,24	—
CaO	0,50	0,96	2,02	1,68
Na ₂ O	0,28	—	1,28	0,50
K ₂ O	—	—	0,68	0,11
F	3,87	3,81	12,66	9,34
CO ₂	0,34	—	—	—
H ₂ O	0,24	—	—	—
Сумма	101,12	101,11	104,65	102,99
Поправка на F	1,63	1,42	5,21	3,92
Аналитик	99,49 (3)	99,69 А. В. Быкова	99,44 Т. И. Столярова	99,07

Примечание. Обр. № 1 — метамиктный роуландит из Барингер Хилл; № 2 — метамиктный роуландит с Кольского полуострова; № 3 — полуметамиктный роуландит; № 4 — кристаллический роуландит. Пересчет TR₂O₃ на ΣTR_{Ce₂O₃}, ΣTR_{Y₂O₃} и Y₂O₃ произведен на основе расшифровки состава редких земель спектральным и рентгеноспектральным методами.

Таблица 2

Физические свойства роуландита

Свойство	Обр. № 1	Обр. № 2	Обр. № 3	Обр. № 4 (4)
Форма выделения	Неправильная	Неправильная	Обломки кристаллов	Неправильная
Окраска	Голубовато-зеленая	Голубовато-зеленая, зеленовато-бурая	Серовато-зеленая	Серовато-белая
Прозрачность	Полупрозрачный, в тонких сколах прозрачный	Прозрачный	Полупрозрачный, в тонких сколах прозрачный	Полупрозрачный, в тонких сколах прозрачный
Блеск	Стеклоподобный	Стеклоподобный	Стеклоподобный	Стеклоподобный
Излом	Раковистый	Раковистый	Раковистый	Раковистый
Твердость	6—7	6—7	6,7	6—6,5
Удельный вес	4,54	4,56—4,54	4,5	4,85
Оптические свойства	Изотропный, n = 1,726	Изотропный, n = 1,726	Неоднородный: изотропный (n = 1,724—1,725) с анизотропными участками (n _g = 1,734; n _p = 1,730; n _g — n _p = 0,004)	Анизотропный, двусный, положительный, n _g = 1,769; n _p = 1,763; n _g — n _p = 0,006
Степень метамиктности	Метамиктный	Метамиктный	Полуметамиктный	Кристаллический

Межплоскостные расстояния роуландита (А)

Обр. № 1, прокал. при 800°		Обр. № 2, прокал. при 800°		Обр. № 3, естеств. состояние		Обр. № 4, естеств. состояние	
I	d	I	d	I	d	I	d
33	4,89	21	4,94	17	4,92	14	5,16
		11	4,04 *			31	4,90
19	3,90	15	3,92	12	3,93	15	3,90
		11	3,82 *				
25	3,59	14	3,61	20	3,63	31	3,60
40	3,51	26	3,54	39	3,54	40	3,53
7	3,29	8	3,31	15	3,32		
				35	3,17	7	3,16
100	3,06	100	3,07	100	3,09	100	3,06
						17	2,98
23	2,900	15	2,909	16	2,916	22	2,92
7	2,832	10	2,853	9	2,860	22	2,905
29ш	2,793 *	48	2,789 *			8	2,857
		22	2,728				
13	2,710	{ 21	2,703	17ш	2,691	23	2,680
		17	2,643				
17	2,605	{ 17	2,614	26ш	2,636	{ 22	2,636
		21	2,536			17	2,612
26	2,521	14	2,464	23	2,559	31	2,529
25	2,440			19	2,457	37	2,453
				12	2,303	10	2,283
				7	2,207	6	2,192
18	2,116	9ш	2,130	14	2,146	10	2,136
+11 линий до d = 1,610		+14 линий до d = 1,394		+9 линий до d = 1,659		+58 линий до d = 1,058	

Примечание. Рентгенограммы получены в РКУ-114, 6 мм. Звездочкой помечены линии абукумалита.

ную рентгенограмме прокаленного до 800° метамиктного роуландита (без линий абукумалита).

Химический состав ни одного из образцов роуландита не пересчитывается удовлетворительно на формулу $(Y, Ce, Fe)_3[SiO_4]_2F$. Но в то время как состав метамиктных роуландитов более или менее хорошо выражается формулой $Y_4Fe[Si_2O_7]_2F_2$ или, точнее, $(Y, Fe)_5[Si_2O_7]_2F_2$, пересчет химических анализов полуметамиктного и кристаллического роуландитов по числу атомов $Si = 4$ (на радикал $[Si_2O_7]$) приводит к формулам $(Y, TR, Th, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg, Ca, Na)_{7,3}[Si_2O_7]_2F_{7,3}$ и $(Y, TR, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ca, Mg)_{7,3} \cdot [Si_2O_7]_2O_{1,5}F_{3,6}$ соответственно *. Учитывая, что и состав впервые обнаруженного роуландита не выражался точно ни одной из приводимых для него формул (¹, ²), следует предположить, что формула минерала должна быть иной.

Известно, что отображаемые формулой особенности состава и структуры любого минерала обуславливают характер его фазовых превращений. Из приведенных выше данных видно, что метамиктный роуландит в процессе прокаливании его при 800° восстанавливает свою кристаллическую структуру. Как показал проведенный эксперимент, при температуре выше 800° кристаллическая структура роуландита становится неустойчивой и разрушается с образованием новых фаз (см. табл. 4). Кристаллический роуландит при прокаливании в интервале 900—1100° превращается в смесь абукумалита ($a = 9,34$, $c = 6,76$ Å) — $(Y, TR)_3(Ca, Fe)_2[SiO_4]_3F$ и «высокотемпературной фазы» иттриалита (³) — $(Y, TR)_2[Si_2O_7]$. При прокаливании метамиктного роуландита выше 800°, помимо указанных фаз, образуются Y_2O_3 и кристобалит, а в интервале 900—1000° — еще одна, ранее не-

* Формула $(Y, TR)_4Fe[Si_2O_7]_2F_2$, приписываемая кристаллическому роуландиту Ю. В. Щиполовым (⁴), ошибочна, так как не вытекает из химического состава минерала.

Фазовый состав продуктов прокаливании роуландита

Образец	800°	900—1000°	1050—1100°
№ 1 (метамиктный)	Роуландит, абукумалит	Роуландит, «Фаза Y», «высокотемпературная фаза» иттриалита, кристобалит, Y_2O_3	«Высокотемпературная фаза» иттриалита, роуландит, кристобалит, Y_2O_3
№ 2 (метамиктный)	Роуландит, абукумалит, кристобалит, Y_2O_3	«Фаза Y», «высокотемпературная фаза» иттриалита, абукумалит, кристобалит, Y_2O_3	«Высокотемпературная фаза» иттриалита, абукумалит, кристобалит, Y_2O_3
№ 3 (полуметамиктный)	Роуландит, абукумалит	Роуландит, абукумалит, «высокотемпературная фаза» иттриалита	«Высокотемпературная фаза» иттриалита, роуландит, абукумалит
№ 4 (кристаллический)	То же	Абукумалит, «высокотемпературная фаза» иттриалита	Абукумалит, «высокотемпературная фаза» иттриалита

П р и м е ч а н и е. Выделены преобладающие фазы.

известная «фаза Y». При этом реликты роуландитовой структуры иногда сохраняются вплоть до 1100°. Выделения абукумалита и Y_2O_3 в продуктах прокаливании кольского роуландита наблюдались визуально под бинокулярной лупой.

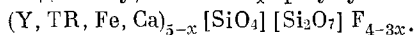
Очевидно, при прокаливании роуландита фтор постепенно улетучивается и вместо роуландита образуется сначала менее богатый фтором абукумалит, а затем не содержащий фтора иттриалит в полиморфной модификации, устойчивой при высоких температурах (⁵). Метамиктные роуландиты, содержащие меньшее количество фтора, превращаются в основном в «высокотемпературную фазу» иттриалита.

Характер фазовых превращений роуландита при прокаливании позволяет предположить наличие в его структуре двух типов радикалов: $[SiO_4]$, как в абукумалите, и $[Si_2O_7]$, как в иттриалите. Тогда пересчет химических анализов минерала на число атомов $Si = 3$ приводит к формулам:

Кристаллический роуландит — $(Y, TR, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ca, Na)_5 [(Si, Al) (O, F)_4] [Si_2O_7] F_4$.
Полуметамиктный — $(Y, TR, Th, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn, Mg, Ca, Na)_5 [(Si, Al) (O, F)_4] [Si_2O_7] F_4$.
Метамиктный из Барингер Хилл — $(Y, TR, Th, Mn, Mg, Ca)_4 [Si (O, F)_4] [Si_2O_7] F$.
Метамиктный с п-о. Кольского — $(Y, TR, Th, Fe, Ca, Mn)_{3,5} [Si (O, F)_4] [Si_2O_7] F_{0,5}$.

Число двухвалентных катионов в формуле как кристаллического, так и метамиктных роуландитов приблизительно одинаково, около 1, но в метамиктных образцах наблюдается дефицит редких земель и фтора. При этом содержание фтора коррелируется содержанием редких земель.

Идеализированной формулой минерала, наиболее точно выражающей его состав, можно, по-видимому, считать формулу



Разумеется, точная формула роуландита может быть установлена только после расшифровки его кристаллической структуры.

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
Москва

Поступило
12 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. E. Hidden, Am. J. Sci., 42, № 251 (1891). ² W. E. Hidden, W. Hillebrand, Am. J. Sci., 5, 208 (1893). ³ C. Frondel, Canad. Mineral., 6, № 5 (1961).
⁴ Ю. П. Шиповалов, Тез. докл. X совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов, Научн. совет: Образование и структура кристаллов, Изд. АН СССР, 1971, стр. 231. ⁵ Н. Г. Баталнева, Г. К. Кривоконова и др., ДАН, 189, № 3 (1969). ⁶ Е. Г. Прощенко, А. Я. Волженкова, Сборн. Новые данные о минералах СССР, в. 21 (1972).