

УДК 549.66+548.736.622(430.122)

ВЫСОКОЛАНТАНОВЫЙ ФТОРБРИТОЛИТ-(Ce) ИЗ МОЛОДЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ВУЛКАНИТОВ АЙФЕЛЯ (ГЕРМАНИЯ) И ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА. ПРОБЛЕМА КАТИОННОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ В БРИТОЛИТАХ

© 2015 г. Н. В. Зубкова, Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, К. Шефер, В. О. Япаскерт, академик РАН Д. Ю. Пушаровский

Поступило 11.02.2015 г.

На монокристалле изучена структура ($R = 0.0213$) высоколантановой разновидности фторбритолита-(Ce) с составом $[(\text{Ce}_{2.47}\text{La}_{2.31}\text{Nd}_{0.22}\text{Pr}_{0.13}\text{Y}_{0.07})_{\Sigma 5.20}\text{Ca}_{4.20}\text{Th}_{0.27}\text{Mn}_{0.19}\text{Sr}_{0.09}]_{\Sigma 9.95}(\text{Si}_{5.37}\text{P}_{0.63})_{\Sigma 6}\text{O}_{24.16}\text{F}_{1.95}$ из санидинитов Лаахского озера (Айфель, Германия). Структура [пр. гр. $P6_3/m$, $a = 9.58949(13)$, $c = 7.02891(11)$ Å, $V = 559.770(14)$ Å³] идентична структурам членов надгруппы апатита. Соотношения главных катионов в полиэдрах $M(1)\text{O}_9 = (\text{Ca}_{0.6}\text{REE}_{0.4})$, а в полиэдрах $M(2)\text{O}_6\text{F} = (\text{REE}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})$. Выявлена существенная $M(1), M(2)$ -упорядоченность, упрощенная структурная формула: $(\text{Ca}, \text{LREE})_2(\text{LREE}, \text{Ca})_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}$. Проведен анализ данных по кристаллохимии бритолитов и показано, что распределение катионов по $M(1)$ - и $M(2)$ -позициям всегда характеризуется частичным упорядочением. Выявлена отчетливая тенденция к концентрированию LREE в позиции $M(2)$.

DOI: 10.7868/S0869565215260230

Минералы группы бритолита – ортосиликаты с общей формулой $M_5[(\text{Si}, \text{T})\text{O}_4]_3\text{X}$, где $T = \text{P}^{5+}$, V^{3+} , видообразующие катионы $M = \text{REE}^{3+} [\text{Ln} + \text{Y}]$ или Ca^{2+} , а видообразующие анионы $X = (\text{OH})^-$, F^- или O^{2-} . В качестве самостоятельных минеральных видов в этой группе выделены бритолит-(Ce) $(\text{Ce}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$, бритолит-(Y) $(\text{Y}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$, фторбритолит-(Ce) $(\text{Ce}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{F}$, фторбритолит-(Y) $(\text{Y}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{F}$, фторкальциобритолит $(\text{Ca}, \text{REE})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3\text{F}$, тритомит-(Ce) $\text{Ce}_5(\text{SiO}_4, \text{BO}_4)_3(\text{OH}, \text{O})$ и тритомит-(Y) $\text{Y}_5(\text{SiO}_4, \text{BO}_4)_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ (формулы даны в максимально упрощенном виде). Они имеют апатитоподобные структуры (пр. гр. $P6_3/m$, $P6_3$ или $P2_1$), и группу бритолита рассматривают в современной минералогической номенклатуре как подразделение в составе надгруппы апатита [1]. Среди природных ортосиликатов члены этой группы выделяются наиболее широкими пределами замещения в тетраэдрах Si^{4+} на P^{5+} или V^{3+} . Бритолиты часто метамиктны благодаря заметной примеси Th, а иногда и U, вследствие че-

го, несмотря на их широкую распространенность в природе (в некоторых редкометалльных месторождениях это важные компоненты руд REE), структурных данных по минералам данной группы мало.

Фторбритолит-(Ce) был формально описан (без данных о кристаллической структуре) как новый минерал из щелочного массива Сент-Илер (Канада) в 1994 г. [2], хотя F-доминантный аналог бритолита-(Ce) был известен и ранее в целом ряде комплексов щелочных пород [3, 4]. В 2001 г. опубликованы данные по структуре необычной высоколантановой разновидности фторбритолита-(Ce) с о. Рума (архипелаг Лос, Гвинея) [5].

В нашей работе изучен фторбритолит-(Ce) из небольшого санидинитового блока, обнаруженного в пирокластических выбросах вулканического комплекса Лаахского озера, вскрытых пемзовым карьером Ин ден Деллен близ г. Мендиг (вулканический район Айфель, земля Рейнланд-Пфальц, Германия) [6]. Этот образец привлек внимание вследствие необычно высокой для минералов группы бритолита доле Ln в составе REE . Несмотря на заметное содержание Th, фторбритолит-(Ce) из Айфеля вследствие своего молодого возраста (не более нескольких десятков тысяч лет [7]) совершенно не метамиктизирован, что позволило выполнить его рентгеноструктурный анализ с высокой точностью.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

e-mail: n.v.zubkova@gmail.com

Институт проблем химической физики Российской
Академии наук, Черноголовка Московской обл.
Südwestdeutsche Salzwerke AG, Salzgrund, Germany

Таблица 1. Координаты (x, y, z) и параметры тепловых смещений ($U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$) атомов в структуре высоколантанового фторбритолита-(Ce)

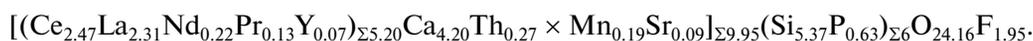
Позиция	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
$M(1)$	0.3333	0.6667	0.00321(8)	0.01206(19)
$M(2)$	0.25146(4)	0.01239(4)	0.25	0.01179(13)
$\text{Si}_{0.90}\text{P}_{0.10}$	0.37168(15)	0.39964(15)	0.25	0.0087(3)
$\text{O}(1)$	0.4686(5)	0.5927(5)	0.25	0.0264(10)
$\text{O}(2)$	0.4890(5)	0.3245(5)	0.25	0.0173(8)
$\text{O}(3)$	0.2531(4)	0.3406(5)	0.4320(5)	0.0382(10)
F	0.0	0.0	0.25	0.108(6)

Минерал образует розовые прозрачные кристаллы до 0.05×0.4 мм с гранями гексагональной призмы и пинакоида и вытянутые вдоль [001], а также сростки кристаллов на стенках полостей почти мономинерального среднезернистого санидинита. В ассоциации с фторбритолитом-(Ce) присутствуют кристаллы нозеана, магнетита, клинопироксена, гидроксикальциопироклора, кальцита, псевдоморфозы оксидов Mn по игольчатым кристаллам неизвестного минерала (возможно, мендигита).

Химический состав минерала определен в лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV, оснащенного волновым спек-

трометром INCA-Wave 500. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока 20 нА, диаметр электронного пучка 3 мкм. Эталоны: ортоклаз (K), волластонит (Ca), SrF_2 (Sr), родонит (Mn), гиперстен (Fe), индивидуальные (REE) PO_4 (Y, La, Ce, Pr, Nd), лоренценит (Si), GaP (P), FeS_2 (S), MgF_2 (F).

Химический состав минерала (мас. %, среднее по 6 измерениям): K_2O 0.03, CaO 15.11, SrO 0.59, MnO 0.87, FeO 0.01, Y_2O_3 0.50, La_2O_3 24.18, Ce_2O_3 26.01, Pr_2O_3 1.38, Nd_2O_3 2.37, ThO_2 4.74, SiO_2 20.70, P_2O_5 2.87, SO_3 0.02, F 2.38, $-\text{O}=\text{F}_2$ -1.00, сумма 100.73. Эмпирическая формула, рассчитанная на 6 атомов Si + P:



Таким образом, это достаточно типичный по соотношениям REE: Ca и Si: P член группы бритолита. В то же время он имеет индивидуальные химические особенности: очень высокое, практически предельно возможное содержание F и самый “легкий” среди известных бритолитов состав лантаноидов: почти чисто лантан-цериевый при резко повышенной роли La и ничтожной – Ln тяжелее Nd; количество Y очень мало.

Исследование кристаллической структуры высоколантанового фторбритолита-(Ce) проведено на монокристалле $0.08 \times 0.15 \times 0.16$ мм. Трехмерный набор дифракционных данных получен при комнатной температуре с использованием монокристалльного дифрактометра Xcalibur S CCD на MoK_α -излучении ($\lambda = 0.71073 \text{\AA}$) для полной сферы обратного пространства. Обработку экспериментальных данных производили с помощью пакета программ CrysAlis v. 1.171.35.21. Параметры гексагональной элементарной ячейки, уточненные с использованием 8042 отражений: $a = 9.58949(13)$, $c = 7.02891(11) \text{\AA}$, $V = 559.770(14) \text{\AA}^3$, $Z = 2$. Поправка на поглощение введена с учетом формы кристалла.

Кристаллическая структура высоколантанового фторбритолита-(Ce) определена на основе прямых методов в рамках пространственной группы $P6_3/m$ и уточнена в анизотропном приближении тепловых колебаний атомов с использованием комплекса программ SHELX-97 [8]. Заключительный фактор расходимости $R = 0.0213$ для 607 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Координаты атомов и параметры их тепловых смещений приведены в табл. 1.

Кристаллическая структура высоколантанового фторбритолита-(Ce) из Айфеля (рис. 1) топологически идентична структурам других минералов надгруппы апатита [1]. Крупные катионы M располагаются в двух кристаллографически неэквивалентных позициях, характеризующихся различными координационными числами. Катионы $M(1)$ занимают позицию $4f$ и центрируют девятивершинники с расстояниями $M(1)-\text{O}$ в интервале от 2.436(2) до 2.858(4) \AA (среднее 2.589 \AA). Катионы $M(2)$ (позиция $6h$) заселяют семивершинники с расстояниями $M(2)-\text{O}$ (O, F) в интервале от 2.3542(4) до 2.707(4) \AA (среднее 2.481 \AA). Изолированные тетраэдры центрированы атомами Si, P,

статистически замещающими друг друга. Межатомные расстояния в тетраэдрах 1.603(4)–1.615(3) Å; среднее расстояние 1.611 Å соответствует заселенности катионной позиции $Si_{0.90}P_{0.10}$, полученной в результате структурного анализа (коэффициенты заселенности были зафиксированы на последних этапах уточнения) и хорошо согласующейся с электронно-зондовыми данными. Электронное содержание (e_{ref}) позиций крупных катионов (при уточнении для *REE* использована кривая рассеяния Ce) составило для *M*(1) 34.39, а для *M*(2) 45.65. Минерал имеет сложный состав, и не представляется возможным с достаточной точностью распределить катионы металлов между этими двумя позициями только на основании структурных данных. Однако, опираясь на значения e_{ref} , можно уверенно сказать, что *REE* концентрируются по большей части в позиции *M*(2), а Ca – в *M*(1). Соотношения главных катионов (без учета примесей Th, Mn, Sr) в позициях *M* приблизительно таковы: $M(1) = (Ca_{0.6}LREE_{0.4})_2$, $M(2) = (LREE_{0.7}Ca_{0.3})_3$. Таким образом, упрощенная структурная формула фторбритолита-(Ce) из Айфеля имеет вид $(Ca, LREE)_2(LREE, Ca)_3(SiO_4)_3F$.

Анализ литературных и наших данных по кристаллохимии бритолитов показывает, что составы позиций *M*(1), *M*(2) всегда в той или иной мере неэквивалентны (табл. 2). Распределение катионов между этими позициями для разных образцов различается, но одна тенденция прослеживается отчетливо: позиции *M*(2) относительно обогащены *LREE*, тогда как позиции *M*(1) – Ca. Из 7 об-

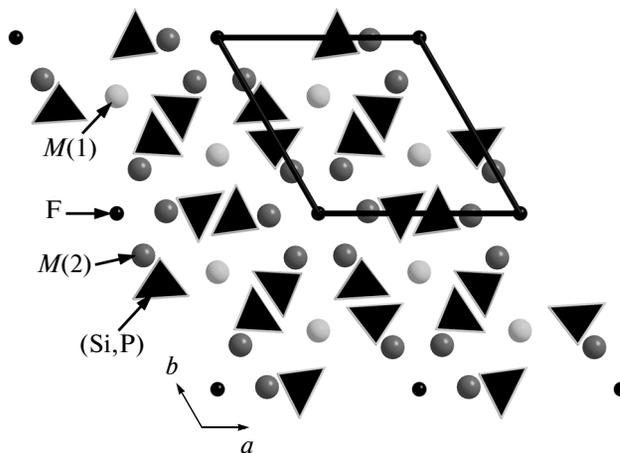


Рис. 1. Кристаллическая структура фторбритолита-(Ce) в проекции на плоскость (001). Показаны тетраэдры (Si,P)O₄, катионы *M*(1), *M*(2) и анионы F изображены кружками. Контуром выделена элементарная ячейка.

разцов, данные по которым собраны в табл. 2, только необычная, резко обогащенная Na разновидность фторбритолита-(Ce) с о. Рума [5] нарушает эту закономерность, демонстрируя эквивалентные содержания *REE* в обеих позициях при нахождении в *M*(1) примесного Na, а в *M*(2) – примесного Ca.

Таким образом, минералы группы бритолита, в упрощенных формулах которых традиционно принято записывать все *M*-катионы вместе:

Таблица 2. Катионный состав позиций *M*(1), *M*(2) в структурно изученных минералах группы бритолита

Минерал Местонахождение	Пр. гр.*	Состав позиций <i>M</i> (1)	Состав позиций <i>M</i> (2)	Источник
Бритолит-(Ce) Илимаусак, Ю. Гренландия, Дания	<i>P</i> 6 ₃	$(LREE_{0.60}Ca_{0.40})_2$	$(LREE_{0.65}Ca_{0.35})_3$	[11]
Бритолит-(Ce) Хибины, Кольский п-ов, Россия	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>	$(LREE_{0.40}Ca_{0.35}Sr_{0.25})_2$	$(LREE_{0.86}Ca_{0.14})_3$	[12]
Фторкальциобритолит Вико, Лацио, Италия	<i>P</i> 6 ₃	$(Ca_{0.79}Th_{0.18}U_{0.03})_2$	$(LREE_{0.73}Ca_{0.27})_3$	[5]
Фторбритолит-(Ce) (высоконатриевый) Рума, Лос, Гвинея	<i>P</i> 6 ₃	$(LREE_{0.75}Na_{0.25})_2$	$(LREE_{0.75}Ca_{0.25})_3$	[5]
Фторкальциобритолит Хибины, Кольский п-ов, Россия	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>	$(Ca_{0.65}LREE_{0.35})_2$	$(Ca_{0.55}LREE_{0.45})_3$	[13]
Фторбритолит-(Y) Лагмансвик, Нордланд, Норвегия	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>	$[(Y_{0.7}LREE_{0.1})Ca_{0.2}]_2$	$[(LREE_{0.25}Y_{0.2}HREE_{0.2})Ca_{0.35}]_3$	[14]
Фторбритолит-(Ce) (высоколантановый) Лаахское озеро, Айфель, Германия	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>	$(Ca_{0.6}LREE_{0.4})_2$	$(LREE_{0.7}Ca_{0.3})_3$	Наша работа

Примечание. * В образцах с пр. гр. *P*6₃, где позиция *M*(1) распадается на две позиции *M*(1)', *M*(1)", катионный состав которых в пределах точности определения не различается.

$M_3[(Si,T)O_4]_3X$, всегда обладают частичной $M(1)$, $M(2)$ -упорядоченностью, степень которой значительно варьируется. Наиболее катионно-упорядоченными структурами обладают фторкальцитобритолит из Вико (Лацио, Италия) [5] и изученный нами фторбритолит-(Се) из Айфеля (табл. 2). Оба образца происходят из миаролитовых полостей в эруптивных обломках щелочных пород из пирокластических выбросов молодых вулканов. В частности, Й. Фрехен [6] трактует кавернозный нозеансодержащий санидинит вулканического комплекса оз. Лаахское как породу, комагматичную с нозеан-нефелиновым сиенитом (в отличие от массивного санидинита, который рассматривается как продукт глубокой метасоматической переработки вмещающих метаморфических пород). Отделившаяся от основного очага санидинитовая магма экстрагировала значительную часть REE . Характерно присутствие в кавернозных нозеановых сиенитах минералов, обогащенных La вплоть до La-доминантных, в том числе открытых здесь ферриалланита-(La) и перрьерита-(La) [9].

Представляется, что причины существенного обогащения айфельского фторбритолита-(Се) La, в первую очередь, не кристаллохимические, а геохимические. Отчасти это может быть связано с существенно окислительными условиями, характерными для процессов минералообразования, в том числе высокотемпературных, в вулканитах Айфеля [10]. Это приводит к окислению части Се до Se^{4+} (в схожей обстановке здесь встречается церианит-(Се) $Se^{4+}O_2$) и соответственно к понижению содержания в редкоземельных минералах Se^{3+} . Однако это не может объяснить обеднения фторбритолита-(Се) лантаноидами тяжелее Се и иттрием и, в первую очередь, высокой величины $La:Nd = 11.2$ в изученном фторбритолите-(Се). Скорее всего, здесь дополнительно происходило фракционирование REE между ассоциирующими минералами [9]. Возможно, что сочетание двух таких механизмов разделения лантаноидов способствовало формированию Лаахского озера высоколантанового состава REE , в целом необычного для бритолитов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 14–17–00048 (Н.В.З., Н.В.Ч., И.В.П., В.О.Я., Д.Ю.П.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C., Pekov I.V., Rakovan J., White T.J.* // *Europ. J. Mineral.* 2010. V. 22. P. 163–179.
2. *Gu J., Chao G.Y., Tang S.* // *J. Wuhan Univ. Technol.* 1994. V. 9. № 3. P. 9–14.
3. *Куприянова И.И., Сидоренко Г.А., Кудрина М.А.* // *Геология месторождений редких элементов.* 1966. В. 26. С. 23–66.
4. *Васильева З.В.* Химический состав и типоморфные особенности бритолита. В кн.: *Состав и структура минералов как показатели их генезиса.* М., 1978. С. 109–124.
5. *Oberti R., Ottolini L., Della Ventura G., Parodi G.C.* // *Amer. Mineral.* 2001. V. 86. P. 1066–1075.
6. *Fréhen J.* Siebengebirge am Rhein, Laacher Vulkangebiet, Maargebiet der Westeifel. *Sammlung geologischer Führer* 56, 3. Auflage. Stuttgart: Schweitzerbart, 1976. 209 p.
7. *Schmitt A.K., Wetzel F., Cooper K.M., Zou H., Wörner G.* *Magmatic* // *J. Petrol.* 2010. V. 51. P. 1053–1085.
8. *Sheldrick G.M.* // *Acta crystallogr.* 2008. V. A64. P. 112–122.
9. *Чуканов Н.В., Бласс Г., Пеков И.В., Белаковский Д.И., Ван К.В., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М.* // *Зап. РМО.* 2011. Т. 140. В. 6. С. 34–44.
10. *Чуканов Н.В., Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Мёккель Ш.* // *Новые данные о минералах.* 2008. В. 43. С. 72–77.
11. *Kalsbeek N., Larsen S., Rønsbo J.G.* // *Ztschr. Krist.* 1990. V. 191. P. 249–263.
12. *Генкина Е.А., Малиновский Ю.А., Хомяков А.П.* // *Кристаллография.* 1991. Т. 36. № 1. С. 39–43.
13. *Pekov I.V., Pasero M., Yaskovskaya A.N., Chukanov N.V., Pushcharovsky D.Yu., Merlino S., Zubkova N.V., Kononkova N.N., Men'shikov Yu.P., Zadov A.E.* // *Europ. J. Miner.* 2007. V. 19. № 1. P. 95–103.
14. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Chukanov N.V., Husdal T.A., Zadov A.E., Pushcharovsky D.Yu.* // *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 2011. V. 188. P. 191–197.