

С. А. ГОРЖЕВСКАЯ, Г. А. СИДОРЕНКО

## ПРОДУКТЫ ИЗМЕНЕНИЯ САМАРСКИТА

Выделения самарскита очень часто сопровождаются просечками и ко рочками бурого вещества (различных оттенков), обладающего в отражен ном свете заметно пониженной отражательной способностью. Они представ ляют собой продукты изменения самарскита. Проведенные исследования показали, что возникающие новообразования обладают весьма изменчивым составом, а вследствие этого и непостоянством физических свойств. Однако рентгенометрические данные свидетельствуют о том, что эти изме нения вещества самарскита происходят без существенного преобразования структуры: рентгеноаморфные продукты изменения самарскита после про каливания характеризуются дифракционной картиной, типичной для вы сокотемпературного самарскита, дополненной лишь примесью кубической фазы. Полученные данные позволяют наблюдаемые продукты изменения самарскита идентифицировать с ампангабеитом и приазовитом.

А м п а н г а б е и т как новый минеральный вид из серии сложных окислов ниобия, тантала и титана впервые был описан Лакруа (Lacroix, 1912), но уже в 1922 г. он этот вид параллелизовал с самарскитом.

Сабо предполагает, что этот минерал является измененным самарскитом (Дэна и др., 1954). Исследования Ван-Вамбека (Wambeke, 1960) также по зволяют относить ампангабеит к структурному типу самарскита, рассмат ривая его как продукт изменения самарскита.

Дебаграмма ампангабеита из Мадагаскара (образец Минералогичес кого музея АН СССР) после прокаливания при 900° дает дифракционную картину высокотемпературного самарскита с небольшой примесью куби ческой фазы.

Таким образом, фактический материал, приведенный в статье Ван-Вамбека и проведенные исследования на ряде образцов из месторождений СССР дают возможность утверждать, что ампангабеит после прокалива ния восстанавливающий структуру самарскита с примесью кубической фазы, представляет собой продукт изменения самарскита.

П р и а з о в и т в 1941 г. впервые описан Ю. Ю. Юрком (1941, 1956) из гранитных пегматитов, где он встречается в виде мелких (не более 3 см в поперечнике) включений или агрегатных скоплений в сростании с квар цем, полевыми шпатами, колумбитом, танталитом и другими минералами. Образует он сплошные оболочки на кристаллах колумбита-танталита и со держит их мелкую вкрапленность. В монографии Ю. Ю. Юрка приведено два химических анализа приазовита (табл. 1); образец, охарактеризован ный химическим анализом 1, послужил объектом всестороннего исследо вания и получил название приазовита, а образец, для которого приведен химический анализ 2, отнесен Ю. Ю. Юрком в соответствии с химическим составом к ампангабеиту.

Ю. Ю. Юрк (1956) приводит межплоскостные расстояния для обоих проанализированных образцов, которые отвечают колумбиту-танталиту. Но поскольку дебаеграммы характеризуют непрокаленный материал, а приазовит представляет собой метамиктное вещество, то вполне естественно, что полученные результаты относятся к колумбиту-танталиту, который присутствует в данных образцах в виде включений, автор же рассматривает приазовит как своеобразный тантало-ниобиевый титанат алюминия и уранила с примесью редких земель.

Позднее из этого же района приазовит был изучен В. С. Джуном (1963), который опубликовал два новых анализа, характеризующих темно-бурую и бурую разновидности минерала (см. табл. 1) и произвел рентгеноструктурные и термические исследования. В. С. Джунь отмечает, что рентгено-

Таблица 1

Химический состав «приазовитов»

Компоненты	1. Черно- бурый	2.	3. Темно- бурый	4. Бурый	5. Черно-бурый (обр. 807)	6. Красно- бурый (обр. 855)
SiO <sub>2</sub>	0,65	2,36	1,06	2,68	1,69	3,38
TiO <sub>2</sub>	11,75	5,36	2,55	2,70	2,88	3,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,88	3,21	5,35	16,46	0,75	1,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,60	4,68	6,02	2,87	5,98	5,68
FeO	0,86	0,20	—	—	—	—
CaO	3,17	3,21	4,98	4,96	4,69	4,17
MgO	1,03	1,15	0,45	0,28	0,1	0,35
MnO	0,40	1,00	0,68	0,28	1,07	0,40
SrO	—	—	—	—	0,028	0,10
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0,51	0,08
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0,07	0,08
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	21,70	24,67	12,62	17,88	28,2	24,0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13,90	22,98	33,88	21,01	21,6	20,3
ThO <sub>2</sub>	0,54	0,82	1,81	1,73	2,47	1,72
(TR) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,74	4,88	6,31	6,56	7,68	6,82
UO <sub>2</sub>	8,00	Следы	6,30	1,96	—	—
UO <sub>3</sub>	17,51	13,93	9,87	6,38	—	—
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	—	—	—	—	15,08	12,89
PbO	1,55	1,53	5,39	3,40	5,45	4,79
—H <sub>2</sub> O	0,55	3,37	0,20	2,94	0,16	2,51
+H <sub>2</sub> O	4,11	6,53	—	—	2,04	7,45
F	—	—	—	—	0,19	0,06
П.п.п.	—	—	2,10	7,36	—	—
—O=F <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,16	0,05
С у м м а	99,94	99,88	99,37	99,45	100,48	99,51
Уд. вес	4,62	4,66	4,92	—	5,41	4,06
Аналитик	А. Т. Пили- пенко. Юрк, 1956	Е. С. Назаре- вич, 1956	Е. И. Гончарова. Джунь, 1963	Т. А. Ухина, В. М. Горна- кова. Данные авторов		
	Расшифровка редких земель					
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	4,78	6,06	6,30		
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,14	0,10	0,11	0,10		
(La, Dy) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	—	0,14	0,10		

Примечание. Анализ 1 соответствует обр. 280 из колл. Ю. Ю. Юрка.

структурный анализ приазовита в естественном состоянии показал рентгеноаморфность. Прокаленный при  $900^\circ$ , он имеет параметр элементарной ячейки  $a_0 = 5,16 + 0,02$  кХ, что позволило ему отнести приазовит к структурному типу пирохлора с неупорядоченным размещением катионов в положении А и В.

Кривая нагревания, приведенная В. С. Джуном, показывает, что минерал рекристаллизуется при температуре  $730^\circ$ . Помимо этой экзотермической реакции наблюдаются еще два небольших экзотермических пика при  $480$  и  $915^\circ$  С и три эффекта, отвечающих эндотермическим реакциям с максимумами при  $155$ ,  $400$  и  $580^\circ$  С; все они соответствуют выделению воды. Кривая обезвоживания приазовита указывает на ступенчатый характер выделения воды. Основное ее количество ( $> 70\%$ ) выделяется до  $250^\circ$  С.

В сборнике «Минералы СССР» (1967) приазовит предположительно отнесен к бетафиту, но подчеркивается, что природа его требует уточнения.

В связи с тем, что приведенные выше данные не дают исчерпывающего ответа на вопрос, что представляет собой приазовит и какое место он занимает среди тантало-ниобатов, авторами настоящей статьи было предпринято дополнительное исследование приазовита.

Материалом для исследований послужили образцы, любезно предоставленные А. И. Гинзбургом, В. С. Джуном и Е. И. Литовченко, за что авторы выражают им свою искреннюю признательность.

*Химический состав.* Результаты химических анализов, приведенные в табл. 1, показывают, что минералы, представленные как «приазовиты», крайне неоднородны по химическому составу и, в первую очередь, по содержанию глинозема, количество которого в них варьирует от  $0,75$  до  $16,46\%$ . Следует заметить, что разности с малым содержанием окиси алюминия обычно обогащены окислами железа. Значительным колебаниям подвержены и двуокись титана ( $2,7 - 11,7\%$ ) и соотношения ниобия и тантала. В одних случаях отмечаются разности с преобладанием ниобия, в других — количество тантала превышает содержание ниобия, но чаще эти элементы присутствуют в сопоставимых количествах.

Непременным компонентом состава является уран. Суммарное количество его окислов также непостоянно ( $8,3$  до  $25,0\%$ ); следует обратить внимание на соотношение шести- и четырехвалентного урана. Обычно в темно-бурых (менее гидратированных) разновидностях изучаемого минерала  $U^{6+}/U^{4+}$  составляет  $1,5 - 2,2$ , в то время как в более светлоокрашенных его разновидностях это отношение обычно превышает  $4,0$ ; подчиненное значение имеют редкоземельные окислы ( $2,7 - 7,7\%$ ); соотношение цериевых и иттриевых редких земель непостоянно. Характерно присутствие кремнезема и тенденция к повышению его содержания от черно-бурых к красно-бурым разностям.

Резко бросается в глаза различная степень гидратированности отдельных разновидностей этого минерала, обычно повышенная в красно-бурых.

Таким образом, подтверждается мнение Ю. Ю. Юрка о выделении по химическому составу двух разновидностей: обогащенной алюминием — собственно приазовита и другой, — обогащенной окислами железа, — близкой к ампангабейту.

*Рентгенометрические исследования.* В естественном состоянии изученные образцы, как правило, рентгеноаморфны (метамиктны). Менее измененные образцы дают одно слабое отражение, отвечающее межплоскостному расстоянию в  $3,0$  А, что соответствует наиболее интенсивному отражению большинства танталониобатов (в том числе отражению от плоскости октаэдра структуры пирохлора). Наиболее измененные разности иногда обнаруживают незначительную примесь кварца.

Процесс раскристаллизации более детально изучен на примере приазовита (обр. 280). Уже после прокаливания при  $400^\circ$  С, т. е. ниже температуры рекалесценции, минерал выявляет кристаллическую структуру самарскита-ампангабейта, оставаясь высокодисперсным образованием (табл. 2).

## Данные рентгенографического анализа прокаленных продуктов изменения самарскита

Обр. 280 прокален при 400° *		Низкотемпературный самарскит		Ампангабит	
d/n	I	d/n	I	d/n	I
—	—	3,99	3	4,05	10
—	—	3,64	6	—	—
—	—	—	—	3,49	2
3,31	3	3,29	5	3,31	9
—	—	—	—	3,16	10
2,99	5	2,970	10	3,00	5
2,70	1	2,800	5	2,774	—
—	—	2,581	6	—	—
—	—	—	—	2,548	8
—	—	2,465	4	—	—
—	—	2,406	4	—	—
—	—	2,190	3	2,230	1
—	—	2,101	2	2,160	1
—	—	2,014	2	2,014	3
1,934	1	1,894	7	1,917	4
1,878	2	—	—	1,867	5
—	—	1,830	8	1,825	6
1,729	4	1,743	7	—	—
—	—	1,725	2	1,725	6
1,678	1	1,649	3	1,661	2
1,578	1	—	—	1,581	3
—	—	—	—	1,564	3
—	—	1,486	3	1,474	2
—	—	—	—	1,429	1
—	—	—	—	1,382	4
—	—	1,353	6	—	—
—	—	—	—	1,227	3
—	—	1,219	1	—	—
—	—	—	—	1,195	3
—	—	1,180	3	—	—
—	—	—	—	1,166	2
—	—	—	—	1,150	2
—	—	—	—	1,117	2
—	—	1,108	2	—	—
—	—	1,094	2	—	—

Дифракционная картина минерала, прокаленного при 400°, очень слаба и диффузна, поэтому интенсивность отражений оценена в 5-балльной шкале, а точность промера (и оценки «d») низка. Прокаливание при более высокой температуре приводит к образованию кубической фазы.

После 600° С кристаллизуется окисел со структурой неупорядоченного пирохлора, т. е. рентгенограмма его может быть проиндцирована при размере элементарной ячейки  $a = 5,17$  (для упорядоченного пирохлора параметр вдвое больший) при высокой степени дисперсности окисла. После 800° С — тот же кубический окисел, дополненный очень слабыми отражениями, идентификация которых затруднительна. После 900° С — тот же кубический окисел, но более раскристаллизованный, дополнен фазой высокотемпературного самарскита, т. е. дает картину, обычно наблюдаемую после прокаливания кальциевых самарскитов.

Приведенные данные позволяют с уверенностью относить приазовит к структурному типу самарскита.

Остальные образцы изучались после прокаливания при 900° С.

Характер фаз, возникающих после прокаливания изученных образцов, аналогичен наблюдаемым для кальциевых самарскитов. Выявляются три типа образцов, различающихся ходом рекристаллизации: а) восстанавливающие структуру высоко-(низко) температурного самарскита-ампангабейта параллельно с кристаллизацией кубической фазы; б) раскристаллизованные с образованием кубической фазы, сопровождаемой в образцах, прокаленных при высокой температуре самарскитовой фазой; в) кристаллизация приводит только к кубической фазе  $U$  или  $Ta_2O_6$ . Эти различия в путях раскристаллизации естественно связывать с различным составом минералов и различной степенью измененности минерала, наибольшей в последнем случае.

*Физические свойства.* Изучение исследованных продуктов изменения самарскита показало, что его физические свойства непостоянны и по мере развития процессов, воздействующих на него, изменяются во времени.

Цвет продуктов замещения меняется от черно-бурого через темно-бурый до бурого и лимонно-желтого. Параллельно снижаются удельный вес (с 5,47 — 5,38 до 3,76) и показатель светопреломления с 2,11 до 1,8 — 1,89. В. С. Джунь (1963) отмечает заметное снижение твердости у более измененных разностей (с 580—480 до 320—290 кг/мм<sup>2</sup>), что вполне согласуется и с нашими измерениями.

Кривые нагревания характеризуются двумя экзотермическими и двумя эндотермическими реакциями. Эндотермические реакции имеют максимумы прогиба около 180—200° С и при 450° С, а экзотермические эффекты — в области 520—540 и 725—750° С. При этом максимум при 725—750° С отражает процесс рекристаллизации минерала и представляет обычно вершину отчетливого горба различной величины. Экзотермический эффект при 520—540° С, так же как и эндотермический при 450° С, оказываются сопряженными и фиксируются на кривых нагревания не всегда. Экзотермика при 520—540° С обычно связана с окислением  $U^{4+}$  до  $U^{6+}$  и, как правило, проявляется в менее измененных разновидностях. В этом случае эндотермический эффект при 450° С отсутствует. В более измененных разновидностях, наоборот, проявляется эндотермический эффект при 450° С, связанный с выделением воды, и отсутствует экзотермика при 520—540° С, обусловленная окислением урана. Эндотермический эффект при 180—200° С характеризует выделение низкотемпературной воды и обычно почти не фиксируется у черно-бурых разностей, но резко проявляется у более измененных светлоокрашенных разновидностей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что продукты изменения самарскита, обладая изменчивым составом и непостоянством физических свойств, характеризуются общностью дифракционной картины, которая позволяет относить их к структурному типу самарскита.

Анализ фактического материала дает возможность рассматривать приазовиты как продукты изменения самарскита. Однако следует иметь в виду, что под названием «приазовит» в литературе описаны, по существу, различные разновидности продуктов изменения самарскита.

Общее непостоянство состава рассматриваемых продуктов не мешает отметить у них одно различие, которое позволяет выделить две разновидности: первую, характеризующуюся наличием  $Al_2O_3$  в количестве более 5% (табл. 1, хим. ан. 1, 3, 4), и вторую — практически алюминия не содержащую ( $Al_2O_3$  до 3% — хим. ан. 2, 5, 6), но которая обогащена окислами железа. Разновидность, характеризующаяся наличием алюминия, описана

в литературе под названием приазовит (Юрк, 1956), а другая, не содержащая алюминия, — имеет название ампангабеит (Lacroix, 1912). Наименее измененной разновидностью ампангабеита, которая непосредственно развивается по самарскиту, следует рассматривать кальциосамарскит.

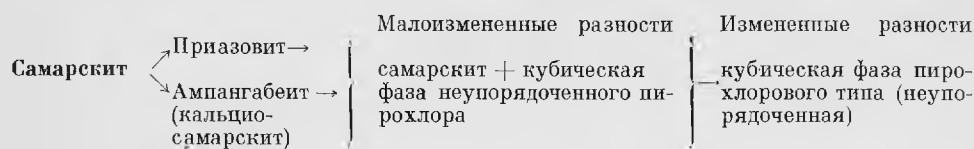
Как показали исследования, обе разновидности могут развиваться параллельно в зависимости от физико-химических условий среды минералообразования (решающим, очевидно, является кислотность-щелочность растворов). Макроскопически и рентгенометрически эти разности между собою неразличимы. Надежным отличием их является химический состав.

По мере развития процессов изменения самарскита продукты замещения меняют свою окраску. Параллельно снижается удельный вес и показатель светопреломления минералов, увеличивается степень гидратированности и метамиктности, а также изменяется фазовый состав продуктов прокаливания.

Причину различного характера фазовых переходов естественно видеть в степени метамиктности и характере последующего изменения минералов. Во второй группе (см. выше), завершающей процесс замещения, при прокаливании закристаллизовывается практически полностью аморфизованный минерал, имеющий весьма измененный состав по сравнению с исходным. Изменения носят столь глубокий характер, что не позволяют в ряде случаев путем кристаллизации получить первичный самарскит, и тогда отнести этот продукт изменения к группе самарскита можно лишь предположительно.

К изменениям минерала относится не только его метамиктизация, но и вторичные изменения с выносом или привносом отдельных составляющих, чем и можно объяснить необычность состава и его непостоянство.

В общем виде процесс изменения самарскита можно представить схемой:



Поскольку рассматриваемые продукты изменения самарскита — приазовит и ампангабеит — существенно различаются по содержанию алюминия, вполне целесообразно выделять обе названные выше разновидности, которые в общем случае восстанавливаются при прокаливании структуру самарскита, сопровождаемую кубической фазой пирохлорового типа, что является весьма типичным для многих тантало-ниобатов.

#### Литература

- Джунь В. С. Нові дані до характеристики приазовіту. — Докл. АН УССР, 1963, № 10.  
 Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. II, полугом 2. М., ИЛ, 1954.  
 Минералы СССР. Т. II, вып. 3. М., «Наука», 1967.  
 Юрк Ю. Ю. Приазовіт — новий мінерал. Докл. АН УССР, 1941, № 3.  
 Юрк Ю. Ю. Редкие минералы перматитов Приазовья. Киев. Изд-во АН УССР, 1956.  
 Lacroix A. Sur un groupe de niobotantalates cubiques radioactifs, des plymatites du Vankinau karatre. — Bull. Soc. franc. Minér., 1912, 35, N 4.  
 Wambeke L. van. Étude comparative de l'ampangabéite et de la samarskite. — Bull. Soc. franc. minér. crist., 1960, 83, N (10/12).