

М. А. КУДРИНА, В. С. КУДРИН, Г. А. СИДОРЕНКО,
К. А. ДОРОФЕЕВА

О ЛОВЕНИТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Минералы группы вёлерита — ловенита до последних лет считались исключительно редкими. Широкое изучение нефелинсодержащих щелочных пород показало, что они не столь уж редки в природе. В работе Е. И. Семенова, М. Е. Казаковой, В. И. Симонова (1958) достаточно полно сопоставлены все известные минералы этой группы, характеризующиеся значительным разнообразием состава и свойств. Ловенит, обнаруженный нами в щелочных породах Восточной Тувы, отличается от них специфическими особенностями состава, в частности наличием р.з.э. и весьма низким содержанием титана, а также рядом физических свойств, что позволяет считать его особой разновидностью в этой сложной изоморфной группе.

Ловенит был встречен как акцессорный минерал в жилах пегматитов нефелиновых сиенитов, залегающих в экзоконтакте Дугдинского массива фойяитов (верховья р. Большой Енисей) среди метаморфических сланцев синия. Жилы пегматита мощностью 0,5—2 м, сложенные нефелином, микроклин-пертитом, канкринитом, альбитом, эгирином, лепидомеланом, обычно содержат эвдиалит и лишь в двух жилах вместо эвдиалита присутствует ловенит.

Для жил с ловенитом, по сравнению с пегматитами с эвдиалитом, характерно более высокое содержание нефелина и канкринита и меньшее — полевых шпатов.

Ловенит образует неравномерную вкрапленность мелких зерен по всему телу пегматита, в отдельных участках составляя до 3—5% его объема. В участках пегматита, не подвергшихся альбитизации, он образует хорошо огранные призматические кристаллы размером от 0,1 до 1,5 мм, расположенные обычно внутри зерен канкринита. В ассоциации с ловенитом находятся другие акцессорные минералы: флюорит, бритолит, пироклор и малакон, причем последний, как правило, расположен внутри зерен ловенита (рис. 1). При альбитизации пегматита ловенит подвергается коррозии альбитом и в участках, обогащенных последним, зерна ловенита лишены кристаллографических очертаний, часто дезинтегрированы или же от них сохраняются лишь мелкие угловатые реликты в интерстициях лейт альбита (рис. 1).

Зерна ловенита прозрачны и окрашены в светло-желтый цвет. Блеск стеклянный. Слайность весьма несовершенная по удлинению; излом неровный — раковистый. Удельный вес, определенный методом Руденко—Василевского, — 3,41. В катодных лучах минерал слабо люминесцирует красным цветом. В соляной кислоте слабо растворяется.



Рис. 1. Ловенит 1 корродирован альбитом 2. Внутри ловенита зерно малакона 3. Прозрачный шлиф, $\times 18$. Без анализатора

Рентгенографическое изучение минерала методом Дебая ($\text{Fe } K\alpha_3$; $2R = 57,3$) показало, что по своей кристаллической структуре он может быть отнесен к группе вёлерита — ловенита. Сопоставление межплоскостных расстояний изучаемого образца с аналогичными константами минералов названной группы (Семенов Е. И. и др., 1958) показывает наибольшее сходство его с ловенитом Норвегии. В табл. 1 дано сопоставление межплоскостных расстояний последнего и исследуемого образца. Дебаеграммы минералов группы вёлерита — ловенита не проиндцированы, а размеры элементарных ячеек определены монокристалльными методами. Поэтому для определения параметров исследуемого образца его дебаеграмма проиндцирована графически (Пинес В. Я., 1957), используя значения параметров ячейки норвежского ловенита: $a_0 = 10,93$; $b_0 = 9,99$; $c_0 = 7,18$; $\beta = 110^\circ 18'$. Размеры моноклинной элементарной ячейки исследуемого ловенита составляют: $a_0 = 10,90 \pm 0,03$; $b_0 = 9,97 \pm 0,03$; $c_0 = 7,37 \pm 0,03$ Å ; $\beta = (69^\circ 15') 110^\circ 45' \pm 0^\circ 30'$, т. е. близки к параметрам ловенита; некоторое отклонение a_0 и c_0 от ловенитовых, по-видимому, зависит от своеобразия состава исследуемого минерала. С последним, очевидно, связано также наличие довольно интенсивных отражений 1,995 и 1,567, отсутствующих у норвежского ловенита, но характерных для вёлерита и гиордталита.

Попытки получить рентгенограмму с «монокристалльных» образцов не привели к положительным результатам: лауэграммы обнаруживают грубоблочное строение кристаллов. Последние представлены чаще всего сростками нескольких индивидов, находящихся в случайной ориентировке один относительно другого, или при параллельной соориентированности соответствующих осей.

Кристаллы ловенита слишком малы для гониометрического исследования. Изучение их на столике Федорова показывает, что кристаллы имеют характерную для ловенита призматическую форму, обусловленную комбинацией пинакоидов (100) и (101) и ромбических призм (110) и (210) (рис. 2).

Значения межплоскостных расстояний ловенита

hkl *	Восточная Тува		Норвегия	
	d/n	I	d/n	I
200, 020, 201	5,07	2	—	—
111	4,40	4	—	—
021, 121	4,03	2	3,95	1
012 β, 212 β	(3,55)	1	3,57	1
012, 212	3,23	8	3,21	4
312 β, 320 β	(3,13)	3	—	—
302, 321	2,94	10	2,91	7
312, 320	2,83	9	2,82	6
040	2,49	2	—	—
203	2,39	2	2,34	2
332, 222, 013	2,21	3	2,21	2
500	2,01	4	2,01	3
050, 510	1,995	4	—	—
322	1,911	1	—	—
060 β	(1,835)	1	—	—
601	1,805	3	1,802	2
440	1,776	7	1,778	1
—	—	—	1,754	3
004	1,729	1	1,729	2
600	1,699	1	1,696	1
060	1,665	6	1,665	3
	1,588	2	1,592	1
	1,567	5	—	—
	—	—	1,543	1
	—	—	1,527	2
	—	—	1,509	1
	1,468	1	—	—
	1,445	2	—	—
	1,415	2	—	—
	1,392	2	1,402	2
	1,244	1	—	—
	1,195	1	—	—
	1,128	3	—	—

* По отражениям 200, 320, 500, 510, 440, 600 определялось значение $a \cdot \sin \beta$; по 040, 050, 060 — значение b ; по отражениям 021, 012, 013, 004 — $c \cdot \sin \beta$; значение угла β по отражениям 201, 111, 302, 321, 203, 322, 601. Таким образом, все проиндцированные отражения использованы в расчетах параметров.

Минерал оптически двуосный, отрицательный. Плоскость оптических осей параллельна (010). Ось N_p образует с осью [001] угол ϵ : $N_p = 19^\circ - 19,5^\circ$. Угол оптических осей непостоянен и колеблется в большинстве случаев в пределах $60-65^\circ$. Дисперсия оптических осей ясная: $r < v$. Во многих случаях колебания угла оптических осей значительны и достигают разницы в 35° в пределах одного зерна ((—) $2V$ изменяется от 34° до 69°), что связано с зональным строением кристаллов.



Рис. 2. Полисинтетически сдвойникованные призматические кристаллы ловенита зонального строения 1 в канкрините 2. Прозрачный шлиф, $\times 30$. Николи +

Зональность наиболее четко видна в разрезах, перпендикулярных острой биссектрисе — N_p , и выражается в одновременном изменении интерференционной окраски, т. е. разницы светопреломлений $N_g - N_m$ (см. рис. 2), и показателей преломления минерала, а также угла оптических осей. Зональность имеет обычно концентрический характер. Внутренняя часть зерен характеризуется более высокими интерференционными окрасками (белыми, желтыми) и показателями преломления, а также максимальным углом оптических осей. Краевые части зерен имеют серые цвета интерференции, т. е. более низкое светопреломление, и минимальный угол оптических осей. Иногда в центральной части зерна расположено ядро также с низким двупреломлением и малым углом оптических осей.

Таблица 2

Изменение оптических свойств ловенита в зональных зернах

Зона кристалла	Величина двупреломления		Показатели преломления *			Угол оптических осей ($-$) $2V$
	$N_g - N_p$	$N_g - N_m$	N_g	N_m	N_p	
Внутренняя зона с максимальными цветами интерференции	0,016	0,005	1,695	(1,690)	(1,679)	$68^\circ - 69^\circ$
Краевая часть с минимальными цветами интерференции	0,009	0,0012	(1,677)	(1,676)	1,668	около 40°

* Жирным шрифтом указаны показатели преломления, определенные иммерсионным методом, в скобках — показатели, вычисленные на основании значений двупреломлений, определенных в шлифах с помощью компенсатора Берка.

Т а б л и ц а 3

Химический состав и расчет формулы ловенита

Окислы	Вес. %		Приведено к 100%	Молеку- лярное количест- во	Атомное количество кислорода	Атомное количество катионов	Расчет
	Образец 936	Образец 738					
SiO ₂	31,34	30,36	30,59	5093	10186	5093	2
CaO	14,55	15,19	15,31	2730	2730	2730	1,07
ZrO ₂	27,52	28,45	28,67	2327	4654	2327	0,91
TR ₂ O ₃ *	2,55	2,69	2,72	92	276	184	0,07
ThO ₂	—	0,013	—	—	—	—	—
TiO ₂	1,04	1,05	1,06	133	266	133	0,05
Fe ₂ O ₃	2,11	0,93	0,94	59	177	118	0,05
FeO	0,57	0,45	0,45	63	63	63	0,03
Al ₂ O ₃	1,30	0,75	0,76	75	225	150	0,06
MgO	0,25	0,17	0,17	42	42	42	0,02
MnO	2,54	3,40	3,43	484	484	484	0,19
Nb ₂ O ₅	0,14	2,92	2,94	111	555	222	0,09
Ta ₂ O ₅	—	0,13	0,13	3	15	6	—
Na ₂ O	12,03	10,14	10,22	1649	1648	3298	1,30
K ₂ O	Не опр.	0,10	0,10	11	11	22	—
F	Не опр.	4,26	4,29	2258	—	—	0,89
H ₂ O	Не опр.	0,12	—	—	—	—	—
С у м м а		101,80	101,80		21333		K =
— O = F ₂		1,78	1,80		1128		= 39269
Аналитик	Т. И. Сто- лярова	К. А. Доро- феева					

* Молекулярный вес редких земель равен 295,0.

Непостоянство оптических свойств минерала не отражается на ориентировке оптической индикатрисы, но весьма затрудняет точное определение показателей преломления. Максимальное и минимальное значения из большого числа определений светопреломления в осколках зерен ловенита иммерсионным методом дали соответственно цифры: 1,695 и 1,668, которые можно принимать за показатели Ng — Np крайних членов. Для ориентировочного определения остальных показателей преломления в различных зонах в них было определено двуупреломление с помощью компенсатора Берека (табл. 2).

Величины светопреломления, двуупреломления и угла оптических осей описываемого ловенита значительно ниже, чем у других известных ловенитов. Это является подтверждением предположения (Семенов Е. И., Казакова М. Е., Симонов В. И., 1958), что светопреломление минералов этой группы находится в прямой зависимости от содержания в них титана, так как в тувинском ловените отмечается и минимальное содержание последнего.

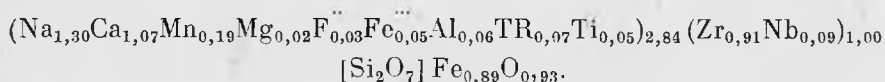
По-видимому, с колебаниями в содержании титана или же с другими изменениями состава связано и неоднородное зональное строение минерала.

В шлифах ловенит почти бесцветен, с очень слабой розовато-желтоватой окраской и слабым плеохроизмом: Ng — бледный, розовато-желтый; Nm — бледный, винно-желтый; Np — бесцветный. Абсорбция: $Ng > Nm > Np$.

Нередко кристаллы ловенита sdвойникованы. Двойники как простые, так и полисинтетические (см. рис. 2) возникают по двум законам. Плоскостью срастания в обоих случаях служит плоскость первого пинакоида (100). Двойниковыми осями являются в первом случае ребро призмы $\{001\}$, т. е. ось c кристалла, лежащая в плоскости двойникового шва, а во втором случае — перпендикуляр к плоскости шва.

Для ловенита был выполнен полный химический анализ (табл. 3, обр. 738), а также определены микрохимическим методом основные компоненты в образце 93 из той же жилы. Результаты показали вполне удовлетворительную сходимость по всем компонентам, кроме окиси железа и пятиокси ниобия. Помимо химических анализов полуколичественным спектральным анализом (аналитик К. Бурсук) в ловените установлена примесь (в сотых и тысячных долях %) Sn, Pb, Ba, Sc, Be, Ni, Co.

Пересчет химического анализа обр. 738, произведенный исходя из его структуры типа диортосиликата (Симонов В. И., Белов Н. В., 1959; Мамедов К. С. и др., 1959), из расчета $Si = 2$, позволил получить следующую формулу минерала:



Упрощая получим: $(Na, Ca, Mn)_{2,84}Zr[Si_2O_7]F_{0,89}O_{0,93}$. Эта формула соответствует общему типу формулы минералов группы ловенита-вёлерита: $A_3BO[Si_2O_7] \cdot F$.

По своему составу и формуле минерал несколько отличается от других минералов группы ловенита-вёлерита.

Ближе всего он подходит к ловениту, имеющему формулу $NaCaMn \cdot ZrO[Si_2O_7] \cdot F$, и гиортдалиту $NaCa_2ZrO[Si_2O_7]F$, отличаясь от них иным соотношением катионов в группе A и более низким содержанием титана. От ловенита, к которому минерал ближе стоит по параметрам элементарной ячейки и физическим свойствам, он отличается также меньшим содержанием марганца, железа и ниобия и большим — кальция и фтора, т. е. в нем очевидно наличие широкого изоморфизма как изовалентного — в катионной группе с замещением марганца и железа на кальций, так и гетеровалентного — с компенсацией в анионной группе, например, по схемам: $Mn + O \rightleftharpoons Na + F$ или $Nb + O \rightleftharpoons Zr + F$ и др.

Большое разнообразие состава катионной части минералов группы ловенита-вёлерита обусловливается весьма широкой способностью изоморфизма элементов в структуре этих минералов. При этом особенности состава минерала, очевидно, зависят в значительной мере от состава среды минералообразования. В данном случае это хорошо подтверждается совпадением специфических особенностей состава ловенита с особенностями состава эвдиалита — характерного минерала щелочных пегматитов района (табл. 4).

Для обоих минералов характерны пониженные (Ti, Mn), повышенные (TR, F) или же «нормальные» (Nb, Zr и др.) содержания одних и тех же элементов по сравнению с аналогичными минералами других районов.

Весьма специфической особенностью этих минералов, что особенно необычно для ловенита, является повышенное содержание р.з.э., дости-

Таблица 4

Химический состав эвдиалита

Компоненты	Хибинский массив, Восточная Тува		Компоненты	Хибинский массив, Кольский п-ов (Салтыкова В. С., 1959)	
	Дугдинский массив, Восточная Тува	Хибинский массив, Восточная Тува		Дугдинский массив, Восточная Тува	Хибинский массив, Кольский п-ов (Салтыкова В. С., 1959)
SiO ₂	48,81	46,04	CaO	10,40	10,74
ZrO ₂	12,42	11,84	Na ₂ O	12,44	12,45
TiO ₂	0,22	0,43	K ₂ O	0,73	0,83
Al ₂ O ₃	—	2,87	H ₂ O	0,20	0,19
Nb ₂ O ₅	1,45	1,67	Cl	1,25	1,17
TR ₂ O ₃	3,06	1,48	F	0,28	—
Fe ₂ O ₃	1,11	1,68	П. п. п.	1,03	1,38
FeO	4,54	4,93	Сумма	99,48	100,16
MnO	1,2	2,17	Аналитик	К. А. Дорофеева	М. Е. Казакова
MgO	0,04	0,29			

Таблица 5

Состав р.з.э. ловенита и бритолита (%)

Окислы	Ловенит	Бритолит	Окислы	Ловенит	Бритолит
La ₂ O ₃	3,7	24,3	Ho ₂ O ₃	2,9	—
Ce ₂ O ₃	6,8	45,7	Er ₂ O ₃	6,2	—
Pr ₂ O ₃	7,1	3,9	Tu ₂ O ₃	2,3	—
Nd ₂ O ₃		13,5	Lu ₂ O ₃ + Yb ₂ O ₃	4,9	—
Sm ₂ O ₃	8,0	4,9	Y ₂ O ₃	50,2	3,4
Gd ₂ O ₃ + Eu ₂ O ₃		2,5	Аналитик	В. А. Алексеева	
Dy ₂ O ₃	7,9	1,8			

гающее почти 3%, тогда как обычно в минералах группы ловенита-вёлерита содержание р.з.э. не превышает первых десятых долей процента.

Расшифровка состава р.з.э. ловенита, выполненная методом бумажной хроматографии (табл. 5), показывает, что он может быть отнесен к числу минералов комплексного состава с резким преобладанием иттрия и наличием двух пологих максимумов на кривой распределения р.з.э. — цериевым и диспрозиевым.

Преобладание в составе минерала иттрия и р.з.э. иттриевой группы объясняется, очевидно, его ограниченной изоморфной емкостью в отношении ионов с большими размерами ионного радиуса, что иллюстрируется и изоморфным вхождением в ловенит других элементов: Nb, Ti, Mn, Fe, Mg и пр., обладающих малыми ионными радиусами. Решающее влияние на состав р.з.э. в минерале в данном случае оказывают его кристаллохимические свойства, а не условия генезиса или состав р.з.э. в минералообразующей среде, что доказывается резким преобладанием в составе самих пегматитов р.з.э. цериевой группы. Концентрация р.з.э. цериевой группы при этом происходит в бритолите, находящемся в тесной парагенетической ассоциации с ловенитом (табл. 5). Характерно, что в наиболее распространенных в районе пегматитах с эвдиалитом бритолит

отсутствует, а в составе эвдиалита преобладают р.з.э. цериевой группы. Таким образом, бритолит появляется в ассоциации с ловенитом, как концентратор цериевых р.з.э., не вошедших в состав последнего.

В настоящее время нельзя определенно сказать — какое место р.з.э. занимают в структуре минерала. Они могут находиться либо в группе А на месте кальция, что более вероятно исходя из количественных соотношений катионов в анализе изученного ловенита, либо входить в группу В, на место циркония. В любом случае р.з.э. будут находиться в шестерной координации. Как известно (Семенов Е. М., 1957), в большинстве минералов, где р.з.э. находятся в шестерной координации, они представлены в основном иттриевой группой. Подтверждением этого эмпирического правила является и изученный редкоземельный ловенит.

Повышенное содержание р.з.э. в изученном ловените, свидетельствующее о способности их изоморфного вхождения в структуру минерала, показывает возможность расширения группы ловенита-вёлерита за счет находок минералов этого структурного типа с еще более высоким содержанием р.з.э. В частности, можно предположить наличие изоморфного ряда: ловенит — редкоземельный ловенит — гелландит. Последний по структуре близок с ловенитом (Мамедов К. С. и др., 1959) и, так же как описанный ловенит, имеет существенно иттриевый состав р.з.э. (Семенов Е. И. и др., 1958), в отличие от сходных с ловенитом минералов группы ринкита, содержащих р.з.э. цериевой группы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- К у т у к о в а Е. И. Титано-ловенит Ловозерских тундр.— Труды ИГН АН СССР, 1940, вып. 31.
- М а м е д о в К. С., С и м о н о в В. И., Б е л о в Н. В. О группах вёлерита—ловенита и ринкита—мосандрита.— Докл. АН СССР, 1959, 126, № 2, стр. 379—381.
- П и н е с В. Я. Лекции по структурному анализу. Изд. Харьковского университета, Харьков, 1957.
- С а л т ы к о в а В. С. Анализы минералов, содержащих редкие элементы, выполненные химической лабораторией института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР за 1954—1957 гг.— В сб.: «Вопросы минералогии, геохимии и генезиса месторождений редких элементов».— Труды ИМГРЭ, вып. 2, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 199.
- С и м о н о в В. И., Б е л о в Н. В. Кристаллическая структура сейдозерита.— Докл. АН СССР, 1958, 122, стр. 473.
- С е м е н о в Е. И. Изоморфизм и эндокрипия редких земель.— Геохимия, 1957, № 7, 626—637.
- С е м е н о в Е. И., Б а р и н с к и й Р. Л. Особенности состава редких земель в минералах.— Геохимия, 1958, № 4, 314—333.
- С е м е н о в Е. И., К а з а к о в а М. Е., С и м о н о в В. И. Новый циркониевый минерал сейдозерит.— Зап. Всес. минер. общ-ва, ч. 87, вып. 5, 1958, стр. 590—597.
- G o s s n e r В., О. K r a u s. Beitrag zur Kenntnis der Wöhlerit und Mosandritgruppe. Zbl. Min., 1934, Abt. A. N 3.