УДК 550.42+550.89+551.21+552.3+552.112+553.212+546.212+549.691

УПОРЯДОЧЕНИЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТРУКТУРНЫХ ПОЗИЦИЯХ ЭВДИАЛИТОВ

Р.К.Расцветаева

Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант No 99-05-65035).

Вестник ОГГГГН РАН № 2(12)'2000, т. 2

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/2-2000/empg_99/mineral_10.htm#begin © 2000 ОИФЗ РАН, ОГГГГН РАН

Эвдиалит - очень сложный силикат с варьирующим количеством Na, Ca, Sr, K, REE, Y, Mn, Fe, Zr, Nb, Ti, Si, Cl, F и ряда других элементов. Он является типичным минералом агпаитовых нефелиновых сиенитов, широко распространенным в Хибинском и Ловозерском массивах (Кольский полуостров). Благодаря способности эвдиалита концентрировать редкие и редкоземельные элементы в числе других полезных компонентов он представляет интерес в качестве потенциального сырья XXI века. Содержание (вес. %) некоторых полезных компонентов сильно варьирует: 0 -10.52 REE_2O_3 ; 8.6-16.7 ZrO_2 ; 0-6.3 TiO_2 ; 0-4.4 Nb_2O_5 ; 0-8.8 SrO; 0-0.75 HfO_2 . Эвдиалит из Исландии содержит 11.78 % REE_2O_3 (включая Y_2O_3), что является наиболее высоким содержанием редкоземельных элементов, известным в настоящее время [1]. Состав REE_2O_3 является суммой REE окислов и главным образом La_2O_3 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3 и Y_2O_3 . Содержание Y обычно низкое за исключением образиа из Исландии с 3.58 % Y_2O_3 .

Для того, чтобы извлечь полезные компоненты из минерала, важно знать концентрируются ли эти элементы в определенных позициях или "размазываются" по нескольким структурным позициям. Мы исследовали методом монокристального рентгеноструктурного анализа восемь образцов эвдиалита из Хибинского массива, четыре представителя группы эвдиалита из Ловозерского и один из Ковдорского массивов. Они характеризуются различными химическими составами, и среди них выделяются Тіэвдиалит (аллуайвит), в котором Zr целиком замещен на Ti [2], высокотитановый эвдиалит с частичным замещением Zr на Ti [3], гиперциркониевый минерал [4] и обогащенный Nb эвдиалит ("барсановит") [5]. Ячейка эвдиалита тригональная с параметрами $a=\sim14\text{Å}$, $c=\sim30$ (или ~61) Å и симметрией R3, R3m или R-3m. Основной особенностью структуры всех эвдиалитов является стабильный каркас из трех- и девятичленных колец SiO_4 -тетраэдров, соединенных Zr- и Ca-октаэдрами. Полиэдры всех типов располагаются послойно и чередуются параллельно (001) в соотношении Zr:Si:Ca=1:2:1. Характерной чертой эвдиалита является также наличие полостей вытянутых вдоль оси 3 и содержащих Na и другие элементы, взаимозаместимые в некоторых микрообластях.

Атомы Zr располагаются в дискретных почти правильных октаэдрах со средними расстояниями в них 2.06-2.07 Å и частичным замещением Zr на Ti. В структуре аллуайвита [2] эта позиция целиком занята Ti со средним расстоянием Ti-O=1.94 Å в то время как в высокотитановом эвдилите с удвоенным c [3] имеются две независимые позиции с преобладанием Zr в одном октаэдре и Ti в другом. Оставшаяся часть атомов Ti распределяется по позициям кластера - в трех октаэдрах вокруг оси 3 (рис.), в то время как в гиперциркониевом эвдиалите [4] подобный кластер образован октаэдром Ti на оси и тремя октаэдрами Zr вокруг нее (в некоторых эвдиалитах эти полиэдры могут содержать Hf). В "барсановите" [5] октаэдр в центре кластера занят Nb и Zr.

В большинстве эвдиалитов с различным содержанием REE эти элементы (как и Sr) распределены по позициям Na в 7-8 вершинных полиэдрах с расстояниями REE-O в пределах 2.5-2.9Å. Новый низкожелезистый аналог эвдиалита [6] содержит 2.2 % REE_2O_3 (среди них Ce_2O_3 1.1, Nd_2O_3 0.57 и La_2O_3 0.55 вес. %). Как видно из его кристаллохимической формулы (Z=1): $Zr_9[Si_3O_9]_6[Si_9O_{27}]_6$ $[Ca_{12.8}Mn_{3.3}Ce_{1.5}Na_{0.4}][Na_{36}(Na_{6.3}Sr_{1.8}K_{0.9})][Na_7(Nb_{0.9}Ti_{0.6}Fe^{3+}_{0.5})][Si_{4.2}Al_{0.3}Mn_{1.5}(OH)_{10}]$ х $Cl_2(H_2O)_{3.2}$ атомы REE занимают совсем другую позицию - в Ca октаэдре с расстояниями REE-O=2.3-2.4Å. Такую же позицию занимают REE в структуре гиперциркониевого эвдиалита. Таким образом мы выявили две позиции для различных редкоземельных элементов, в зависимости от их ионных радиусов. Одновременно по обеим позициям распределяются REE в структуре высокотитанового эвдиалита и некоторых других.

Таким образом, мы установили, что большинство полезных компонентов концентрируются в Zr(Ti)октаэдрах и в Ca слоях или вблизи них и распределяются в полиэдрах с более слабыми связями, чем связи Si-O, что облегчает извлечение их из минерала.

Литература

- 1. O. Johnsen, R.A. Gault. N. Jb. Miner. Abh. (1997) 171 215.
- 2. Р.К. Расцветаева и др. Докл. AH СССР (1987) **312** 1379.
- 3. R.K. Rastsvetaeva, A.P. Khomyakov, G. Chapius. Zeit. Krist. (1999) 214 271.
- 4. Р.К. Расцветаева, А.П. Хомяков. Кристаллография (2000) 45 N2.

- 5. Р.К. Расцветаева и др. *Зап. Всесоюз. Минер. об-ва.* (1990) **119** 65. 6. Р.К. Расцветаева, А.П. Хомяков. *Доклады АН* (1998) **362** 78.