

ДЕЯКІ ПРОБЛЕМИ СТРУКТУРНОЇ І ГЕНЕТИЧНОЇ МІНЕРАЛОГІЇ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Розглянуто кристалохімічні і генетичні чинники, які впливають на стабільність і поширеність мінералів рідкісноземельних елементів (REE). Обговорено низку дискусійних питань ізоморфізму, ізополіморфізму і поліморфізму мінералів REE. Показано, що деякі асоціації мінералів REE, які часто спостерігаються, важко пояснити впливом виключно структурного (бритоліт + аланіт) чи генетичного (бритоліт + апатит) чинників. Як приклад описано мінерали REE з ендегенних утворень Українського щита.

Вступ. Під час узагальнення даних з мінералогії рідкісноземельних елементів (REE) в ендегенних утвореннях Українського щита (УЩ) [16] виникли деякі цікаві проблеми, що стосуються зв'язку генезису і кристалохімічної будови мінералів REE — стабільності, поширеності, ізоморфізму і поліморфізму мінералів REE, розпаду твердих розчинів і епітаксичних зростань і багато інших. Джерела цих проблем різні, в першу чергу недостатня вивченість мінералів REE в структурному і генетичному аспектах. Іноді ці аспекти тісно поєднані. Так, утворення ксенотиму визначається не лише стабільністю його структури з важкими лантанідами (HREE), а й їх накопиченням на певному етапі еволюції мінералоутворювальної системи. Поширеність деяких фосфатів, силікатів і фторкарбонатів REE пов'язана як зі стабільністю їх структури (кристалохімічний фактор), так і з умовами кристалізації (генетичний фактор). Утім у певних умовах можуть утворюватися рідкісні мінеральні види [2]. Той факт, що ці мінерали є рідкісними як раз і засвідчує специфічність умов утворення і, можливо, нестабільність їх структури. Ймовірно, що такі структури стабільні лише у вузькому інтервалі термодинамічних параметрів. Великий іонний радіус REE потребує координаційної сфери з координаційним числом (КЧ) більшим, ніж шість. Тим самим знімаються жорсткі умови найщільнішої упаковки атомів кисню, і REE стають аналогами кальцію, деяких рідкісних металів і актинідів. Є мінерали REE, що існують у двох структурних формах (диморфи) і, відповідно, стабільні за різної температури. В ідеальному випадку диморфи — це геологічні термометри. З утворенням диморфів пов'язане цікаве явище ізополіморфізму, коли структура мінералу змінюється відповідно до зміни групи лантанідів (легких на важкі). Тому наявність у породі того чи іншого диморфу є важливим генетичним показником.

Однак генетичне значення має власне ізоморфізм, особливо у таких важливих акцесорних і промислових мінералах, як монацит і аланіт (ортит). Нижче розглянуто деякі важливі з генетичної і структурної точки зору проблеми мінералогії REE.

Поширеність мінералів REE. У породах різного складу (від гранітоїдів до сієнітів) найпоширенішими після циркону акцесорними мінералами є монацит і аланіт (ортит). Крім того, ці мінерали, разом із фтор-карбонатами REE, є рудоутворювальними у більшості родовищ REE. Зрозуміло, що поширеність мінералу є наслідком загальної стабільності його структури в широкому діапазоні *PTX*-параметрів. У більшості кристалічних структур компенсація заряду іонів REE та ітрію відбувається за такими схемами: а) тризарядним фосфат-аніоном; б) двозарядними аніонами (CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) плюс однозарядні аніони OH^- , F^- ; в) чотиризарядним кремній-аніоном SiO_4^{4-} плюс Ca^{2+} , Na^+ .

Завжди наявний у природних процесах фосфат-іон PO_4^{3-} виявився найефектнішим компенсатором REE. Саме сильний зв'язок $\text{Ln}^{3+} - \text{O}^{2-}$ забезпечує високу енергетичну стабільність структури простих фосфатів REE (монацит, ксенотим, чераліт). Підтвердженням загальної стабільності структури монациту є її толерантність до альфа-опромінення. Наявність у монациті значної кількості торію не спричиняє метаміктизації структури. Той факт, що монацит трапляється частіше ксенотиму, важко пояснити різною стабільністю їхніх структур. Структура монациту — це деформована структура ксенотиму, а остання є аналогом стабільної структури циркону. Цілком природно, що вирішальним фактором має бути відносна поширеність легких (LREE) і важких (HREE) лантанідів. Проте відношення $Q = \text{LREE}/(\text{HREE} + \text{Y})$ залежить від рівня диференціації первинної речовини Землі [19]. Воно стрімко зростає від 0,08 (метеорити = мантія) до 3,8 (земна кора) [18]. Базити збагачені на важкі лантаніди ($Q = 0,45$), а граніти на легкі ($Q = 2,5$) [18]. Водночас лужні граніти мають $Q = 0,6$, що засвідчує високий ступінь диференціації. На жаль, через відсутність у них фосфатів не можна визначити відношення вмісту монацит/ксенотим. З кристалохімічної позиції перевагу вмісту монациту над вмістом ксенотиму можна пояснити тим, що більший розмір поліедрів REE в структурі монациту сприятливіший для розміщення в ньому атомів інших елементів — кальцію, торію, урану. Це підвищує сумарний “кларк” металів у структурі монациту, і, тим самим, зростає його поширеність у породі. Інакше кажучи, за наявності ізоморфізму ($\text{Ca}, \text{Th}, \text{U}$) \rightarrow REE для утворення монациту потрібна менша кількість REE. Інший, генетичний, підхід до цієї проблеми розглянуто далі.

Аланіт є складним силікатом $\text{Ca}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}$ і $\text{REE} + \text{Y}$, “конкурентним” до монациту. В структурі аланіту лантаніди розміщуються у поліедрах з КЧ = 9, а кальцій в октаедрах (КЧ = 6). Оскільки зв'язки $\text{Ca}^{2+} - \text{O}^{2-}$ набагато слабші, частка сильних зв'язків $\text{Ln}^{3+} - \text{O}^{2-}$ удвічі менша. Занижена стабільність аланіту компенсується наявністю у його структурі поширених породоутворювальних елементів. Не дивно, що аланіт утворюється в широкому діапазоні *PT*-параметрів (магматичні і метасоматичні породи, гідротермаліти). Проте через наявність в аланіті структуроутворювального іона Fe^{2+} він не спостерігається в парагенезисі з силікатами тривалентного заліза (егірином, рибекітом тощо).

Фторкарбонати REE представлені ізоструктурним рядом бастнезит—паризит, в якому налічують 4 мінеральних види з різним відношенням вмісту Ca/REE . Переважають фтористі різновиди фторкарбонатів. Цікаво, що розміщення CO_3 -груп у цих структурах таке саме, як і у нестабільної гекса-

гональної модифікації CaCO_3 — фатериту. Температура дисоціації (<600 °С) фторкарбонатів REE набагато нижча за температуру дисоціації кальциту (900 °С). Тому за звичайних умов фторкарбонати REE утворюються гідротермальним шляхом, а кристалізація безпосередньо із карбонатитового розплаву є проблематичною. Однією з причин відносної поширеності фторкарбонатів REE є поширеність власне карбонатитів, з глибинним походженням яких пов'язані REE і фтор.

Ізоморфізм. Існують дві різні кристалохімічні групи мінералів REE, в яких лантаніди: а) утворюють самостійні структурні позиції; б) займають позиції елементів, подібних за розміром до лантанідів. Мінерали першої групи є мінеральними видами (фергусоніт YNbO_4 , кейвіт $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, бастнезит CeCO_3F , монацит CePO_4 , ітрофлюорит CeF_3). У другій групі REE ізоморфно заміщують кальцій, цирконій, торій, уран. Ізоморфні заміщення відбуваються у кожній групі мінералів, але у другій ізоморфізм винятково гетеровалентний. Гетеровалентний ізоморфізм REE і Ca є головним чинником розсіювання REE у мінералах кальцію. Подібність іонних радіусів REE і U, Th зумовлює наявність REE в мінералах урану і торію і навпаки. Майже всі вони є метамікними, і це — головна проблема у реконструкції їх первинного складу.

Мінерали REE першої групи можна поділити на два кристалохімічні типи: а) REE — єдиний “рідкісний” елемент у структурі (монацит, ксенотим тощо); б) разом з REE наявний інший рідкісний елемент — тантал, ніобій, торій, берилій (фергусоніт, ешиніт, чераліт, гадолініт та ін.). Зрозуміло, що мінерали 2-го типу рідкісніші. Їх високі концентрації властиві лише об'єктам з надзвичайно високим рівнем геохімічної диференціації.

Важливе кристалохімічне і генетичне значення має ізоморфізм тетраедричних катіонів — Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+} . Він полегшений в острівній структурі монациту, де спостерігається широке заміщення $\text{M}^{4+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{REE}^{3+} + \text{P}^{5+}$ разом із заміщенням $\text{M}^{4+} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow 2 \text{REE}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Th}, \text{U}, \text{Zr}, \text{Ti}$). Проміжною фазою слід вважати чераліт — $\text{REE Th}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)$. Заміщення Si на P в аланіті можливе, але, ймовірно, дуже обмежене. В цілому проблема не досліджена. В аланіті переважає ізоморфізм за схемою $\text{REE}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, але існують паралельні заміщення за схемами $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ і $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Надходження в структуру чотиривалентних катіонів ($\text{Th}^{4+} \rightarrow 2\text{Ca}^{2+}$) спричиняє появу вакансії, але це, напевно, не єдина причина нестехіометрії аланіту.

Ізополіморфізм. Це ефект зміни структури мінералу внаслідок зміни у складі ізоморфних елементів (Гольдшмідт). Класичним прикладом ізополіморфізму є диморфи — монацит і ксенотим. Ксенотим має структуру циркону з меншим координаційним числом (8 проти 9 у монациті), яка сприятлива до розміщення у структурі важких лантанідів з меншим радіусом. Інший приклад складніший. Так, титаноніобат загального складу $(\text{REE}, \text{Y})\text{TiNbO}_6$ є хімічним еквівалентом двох мінералів — ешиніту і ферсміту (евксеніту). В природних умовах CeTiNbO_6 кристалізується у структурі ешиніту, а YTiNbO_6 — ферсміту. Незважаючи на однаковий вид симетрії і подібність параметрів елементарної комірки, структури ешиніту і евксеніту суттєво різняться [3]. Оскільки Ce і Y в їх складі є ізоморфними елементами, структурний перехід унаслідок заміни Ce на Y можна розглядати як ізополіморфізм. Однак структурно-хімічні особливості цих диморфів складніші. На відміну від пари монацит—ксенотим структури ешиніту та евксеніту розрізняються кардинальніше. За високої температури церієвий і ітрієвий титаноніобати кристалізуються в структурі ферсміту. Для CeTiNbO_6 це поліморфний

перехід. Імовірно, що за певних умов $YTiNbO_6$ кристалізуватиметься в структурі ешиніту. Слід враховувати можливу метастабільність структури.

Поліморфізм. Поліморфізм мінералів REE може бути застосований у геотермометрії. Важливими є фазові переходи з фіксованою температурою інверсії і структурними ознаками такого переходу. Цікавою проблемою є поліморфізм фергусоніту $Y(Nb,Ta)O_4$. Вважали, що низькотемпературний фергусоніт є тетрагональним, а моноклінна модифікація стійка при $T > 900$ °С [17]. Відповідно, розрізняють α - і β -фергусоніт. Така інтерпретація його структурних форм закріпилася в мінералогічній літературі минулого сторіччя. Зауважимо, що моноклінний шееліт ($CaWO_4$), до структурного типу якого належить фергусоніт, за високої температури має тетрагональну симетрію. Тому “зворотна” симетрія диморфів фергусоніту не має структурного пояснення. Логічно припустити, що фаза з моноклінною симетрією стійка за нижчої температури, а фазовий перехід здійснюється з тетрагональної симетрії у моноклінну. Зазначимо, що кристали тетрагонального фергусоніту мають $2V \sim 30^\circ$, а в площині (001) спостерігалась система полісинтетичних двійників під прямим кутом [17]. Такий тип двійникування має ознаки інверсійного Т/М переходу. Підтвердженням подібного тлумачення є дані щодо фазового переходу в кристалі $LaNbO_4$ (структура фергусоніту), де виявлена інверсія $I4_1/a \rightarrow I2/a$ [21]. Стабільність у природі тетрагонального фергусоніту є цікавою проблемою. Можливо, що вона спричинена ізоморфними домішками, які гальмують інверсію. Проте не виключено, що насправді симетрія фергусоніту псевдотетрагональна.

Особливості ізоморфізму в аланіті. Хімічні аналізи аланіту з ендегенних утворень УЩ іноді надзвичайно некоректні, по-перше, через обмежену кількість елементів (як правило, не визначають манган і фтор), по-друге, результати аналізу здебільшого не подають у коректній структурній формулі. Структура аланіту побудована з елементів, які є (за винятком REE) провідними у більшості мінералоутворювальних процесів: Si, Al, Fe, Ca, H_2O , F. Метали в аланіті розподілені по 6 позиціях структури [1], до того ж Ca і Al утворюють декілька позицій (Ca1 і Ca2, Al1 і Al2). Тому типохімізм аланіту слід доповнювати розподілом атомів по позиціях структури (структурний типо-

Кристалохімічні коефіцієнти для аланіту різного генезису

№ п/п	Мінерал, порода			
		A1	A2	M1
1	Епідот	Ca	Ca	Al
2	Аланіт	Ca	Ln	Al
3	Лужні породи	Ca (Mn)	0,8 Ln□ 0,2 □	0,7 Al 0,3 Fe ³⁺
4	Гранітні пегматити	Ca	0,1 Ca 0,7 Ln 0,2 □	0,7 Al 0,2 Fe ³⁺
5	Кварцові жили	Ca	Ca 0,67 Ln 0,13 □	0,7 Al 0,3 Fe ³⁺
6	Азовське родовище	Ca	0,95 Ln 0,05 Th	0,4 Al 0,6 Fe ³⁺
7	Анадольська жила	Ca (Mn)	0,3 Ca 0,7 Ln	0,8 Al 0,2 Fe ³⁺
8	Салтичанський граніт (шлір)	Ca	0,1 Ca 0,6 Ln	0,66 Al 0,33 Fe ³⁺

Примітка: 1, 2 — ідеалізовані формули; 5—7 — для середнього складу (КЧ = 6); 6 —

Деякі проблеми структурної і генетичної мінералогії рідкісноземельних елементів

морфізм), як показано в таблиці. В структурі аланіту атоми металу розподіляються у такий спосіб:

1) REE завжди розміщені в позиції кальцію A2, Fe³⁺ — в позиції алюмінію M1, Fe²⁺ — в позиції алюмінію M3, а позиція алюмінію M2, як правило, не займана;

2) манган може надходити в позиції A1, M2 і M3;

3) склад аланіту нестехіометричний, оскільки заміщення кальцію на REE + Th + U в позиції A2 здебільшого неповне і є вакансії □;

4) фтор заміщує гідроксильні групи, але припускаємо наявність іона O²⁻ замість F⁻ і OH⁻. Із урахуванням розподілу атомів типохімізм аланіту ілюструють дані таблиці.

Під час дослідження типохімізму аланіту слід враховувати і такі дані: а) аланіт є мінералом переважно кислих порід, а тому вміст магнію в ньому обмежений (MgO < 3 %); б) фтор часто асоціює з REE, тому співвідношення OH/F є важливим геохімічним показником; в) вміст мангану зростає на останній стадії диференціації розплаву; г) в аланіті іноді наявні Be (до 6 % BeO) і P (до 6,5 % P₂O₅) (часто їх ігнорують у хімічних аналізах); д) оскільки в структурі аланіту Fe²⁺ є провідним катіоном, співвідношення Fe²⁺/Fe³⁺ можна розглядати, як індикатор активності кисню. Існування феріаланіту, в якому Al в позиції M1 повністю заміщений на Fe³⁺, є проблематичним. В мінеральних асоціаціях з високою активністю Fe³⁺ (егірін, рибекіт, арфведсоніт) аланіт не спостерігається.

Аланіт не є мінералом, селективним до певної групи лантанідів. Спектр REE в аланіті цілком залежить від складу і генетичної історії породи. У гранітоїдах переважає церієвий склад REE, у гранітних пегматитах зростає частка HREE. Проте у лужних породах аланіт практично не містить HREE. Виявлення чинників такої поведінки REE є цікавою генетичною проблемою.

Тверді розчини REE на основі карбонатів. Важливою проблемою генетичної мінералогії REE є первинна кристалізація фторкарбонатів і карбонатів REE у карбонатитах. Температура утворення останніх (T = 1200 °C за [9]) не припустима для існування бастнезиту, який розкладається дещо вище 550 °C.

Позиції					
M2	M3	T1	T2	O4	O10
Al	Fe ³⁺	Si	2 Si	O ²⁻	OH
Al	Fe ²⁺	Si	2 Si	O ²⁻	OH
Al	0,2 Fe ³⁺ 0,7 Fe ²⁺ 0,1 Mg	Si	2 Si	O ²⁻	0,75 OH 0,25 F
Al	0,2 Fe ³⁺ 0,8 Fe ²⁺	Si	2 Si	O ²⁻	0,8 OH 0,2 F
Al	0,2 Fe ³⁺ 0,7 Fe ²⁺ 0,2 Mg	Si	2 Si	O ²⁻	1,2 OH 0,22 F
Al	Fe ²⁺	Si	2 Si	O ²⁻	(OH, F)
Al	0,3 Fe ³⁺ 0,5 Fe ²⁺ 0,2 Mn	Si	2 Si	O ²⁻	(OH, F)
Al	0,9 Fe ²⁺ 0,1 Mg	Si	2 Si	O ²⁻	OH

для середнього складу (КЧ = 14); Ln — REE (лантаніди).

Звичайно, можна припустити постсолідусне утворення карбонатів REE, наприклад бастнезиту, але в цілому ця проблема не розв'язана. Її частиною є проблема ізоморфізму REE в кальциті. Вона походить з необхідності компенсації надлишкового заряду REE і непридатності октаедричної координації кальцію для REE. Останнім чинником можна пояснити обмежений ізоморфізм за схемою $REE + Na \rightarrow 2Ca^{2+}$. Деякою альтернативою ізоморфізму REE $\rightarrow Ca$ в кальциті є утворення ізоструктурного ряду мінералів паризит—рентгеніт—синхізит—бастнезит з дискретним відношенням Ca/REE. Цей ряд можна розглядати як “пошаровий” ізоморфізм бастнезиту і фатериту ($REECO_3F/CaCO_3$) у спільній гексагональній структурі.

Оскільки ізоморфізм Ca і REE в кальциті вкрай обмежений, сумнівними здаються утворення і розпад твердого розчину кальциту і бастнезиту (або анкіліту). Водночас включення деяких мінералів у кальциті (бастнезит, анкіліт) спостерігаються в закономірній орієнтації, і це тлумачиться як розпад твердого розчину [10]. Насторожує не лише той факт, що в площині ромбоєдра ($1\bar{1}01$) кальциту ламелі анкіліту орієнтовані в трьох напрямках (рис. 1 в [10]), а має бути тільки два напрямки (як на рис. 2 і 3). Вражає надзвичайно правильна призматична форма ламелей анкіліту. Така морфологія ламелей зовсім не характерна для продуктів розпаду твердого розчину. (Можна припустити, що виділення анкіліту в кальциті є сингенетичними утвореннями, подібними до епітаксії. Проте сингенез кальциту і анкіліту неможливий за високої температури.) А втім головна перепона в утворенні твердих розчинів кальциту й анкіліту (а також монациту й кальциту) полягає в тому, що ці фази не ізоструктурні. Однак в умовах надвисокого тиску стабільною формою $CaCO_3$ є арагоніт — структурний аналог анкіліту з $KЧ = 9$. Це може бути структурною передумовою існування твердого розчину моногідрокальциту і гідроксилбастнезиту, склад якого $(2-x)CaCO_3 \cdot H_2O \cdot xREECO_3(OH) = REE_xCa_{2-x}(CO_3)_2(OH)_x(2-x)H_2O$ цілком відповідає розгорнутій формулі анкіліту. Зауважимо, що симетрія моногідрокальциту ($P3_1$) і бастнезиту ($P\bar{6}2c$) споріднена. Цікаво, що ОН-бастнезит є поліморфним. Крім відомої гексагональної модифікації існують ще дві — ромбічна для LREE (Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) і тетрагональна для HREE (Tm, Y). Важливо, що ромбічна модифікація гідроксилбастнезиту має структуру анкіліту (кацоїту), тобто є аналогом арагоніту [18]. Таким чином, за умови високого тиску і води, розчиненої у карбонатитовому розплаві, карбонат кальцію і гідроксилкарбонат REE можуть утворювати тверді розчини на основі структури анкіліту, тобто мають структуру високобаричної модифікації $CaCO_3$ — арагоніту. Проте, як показано у статті [20], *PT*-параметри, які потрібні для стабілізації арагоніту, набагато вищі за ті, що визначені у публікації [9] ($T = 1200$ °C, $P = 0,8-0,9$ ГПа).

Структурні та генетичні фактори диференціації REE. Процеси геохімічної диференціації лантанідів виразно спостерігаються в асоціаціях рідкісних елементів у кислих і лужних породах. У гранітних пегматитах переважає асоціація $Be-Nb(Ta)-REE-Y-(F)$, у лужних породах — $Zr(Hf)-Nb(Ta)-REE-(F)$. В останніх переважає накопичення легких лантанідів, а частка важких та ітрію незначна. Розкриття причин такої диференціації є цікавою генетичною проблемою.

Можна припустити, що селективне захоплення мінералами REE з різною масою (розміром) визначається виключно кристалохімічними факторами. Найважливішим фактором є координаційне число, оскільки різниця між LREE і HREE в першу чергу полягає в розмірі іонів. Монацит і ксенотим є прикладом “кристалохімічного” розділення REE. Втім незважаючи на те

що сумарний кларк HREE + Y вищий за сумарний кларк LREE, ксенотим порівняно з монацитом трапляється рідше. Цей факт можна пояснити дією генетичного фактора. Можна також припустити, що відношення LREE/HREE порушується на користь легких лантанідів ранішньою кристалізацією ітрієселективних акцесорних мінералів (циркону, гранату, апатиту). На цю версію вказує той факт, що співвідношення монацит/ксенотим у пляжних пісках Австралії дорівнює 10 : 1 [22]. Оскільки в процесі вивітрювання граніту в пісок попадають усі генерації фосфатів REE, можна вважати, що це відношення характеризує склад лантанідів у первинному гранітному розплаві. Звичайно, що величина LREE/HREE може бути порушеною ще в мантійних умовах. Диференціація REE за одночасної (рівноважної?) кристалізації монациту і ксенотиму може відбуватись у залишкових, насичених флюїдом розплавах (як правило, за відсутності мінералів Ca). Це спостерігається у рідкісноземельних пегматитах [4]. Однак кристалізація монациту і ксенотиму не завжди є одночасною. Це спостерігається у зональних пегматитах. За високої температури LREE надходять у монацит, а HREE концентруються у залишковому розплаві. В камерних пегматитах монацит відзначається у ранішніх зонах, флюоцерит виявлено у стільниковому кварці, а Y-синхізит — у пізньому флюориті [5, 11]. Ксенотим та ітрієві титаноніобати кристалізуються в центральних альбітизованих зонах рідкіснометалевих пегматитів [4, 2]. За даними [23], у деяких пегматитах Мінас Жераїс (Бразилія) ксенотим і монацит спочатку кристалізувались одночасно. З наростанням маси пегматиту від стінок до ядра відношення ксенотим/монацит зростало. Таким чином, концентрація ксенотиму збільшувалася з підвищенням ступеня диференціації розплаву. Це засвідчує, що існує тенденція накопичення HREE у залишковому розплаві пегматиту. Подібний тренд диференціації HREE характерний і для аланіту.

Із збільшенням рівня диференціації розплаву в ньому накопичуються інші рідкісні елементи (Be, Nb, Sb, Th, U), з якими HREE утворюють власні мінерали (фергусоніт, ешиніт, самарскіт) або ізоморфні суміші (циркон, перовскіт, танталоніобати). Розподіл лантанідів між багатьма мінералами зменшує частку кожного з них до акцесорного значення.

Асоціації бритоліт + аланіт і бритоліт + апатит. У кварцових сієнітах Азовського і Яструбецького штоків бритоліт і аланіт завжди трапляються разом, утворюючи взаємно орієнтовані зростання і проростання [14, 15]. Це відбувається у магматичному розплаві, де аланіт завжди наростає на бритоліт (за даними [8], і на апатит). Завдяки інтенсивному плеохроїзму аланіту можна переконатися, що його облямівка по всьому периметру кристалів бритоліту є монокристалом. Монокристалічна природа аланіту спостерігається і в схрещених ніколях. На жаль, через ізотропність псевдоморфного бритоліту [15] виявити кристалооптичний зв'язок з аланітом важко. Єдине, що можна стверджувати, що оптична індикатриса закономірно розміщується відносно деяких кристалографічних напрямків бритоліту. В деяких випадках спостерігається паралельність (010) аланіту і (0001) бритоліту. Можна припустити, що таке зростання — це епітаксія аланіту на бритоліті. Втім моноклінна комірка аланіту і гексагональна бритоліту зіставляються погано. Якщо порівняти параметри a і c у площині (010) аланіту і параметр a в площині (0001) бритоліту, виявиться, що кристалографічна невідповідність трансляцій становить близько 7—6 %. Це припустима різниця. Критичною може бути різниця у 5° між кутом $\beta = 115^\circ$ аланіту і кутом 120° між осями в площині (0001) бритоліту. За цих умов епітаксичне зростання за схемою (010) аланіту \parallel (0001) бритоліту є гіпотетичним. Насправді відбуваєть-

ся не лише зростання цих мінералів, а й обростання кристалів бритоліту монокристалом аланіту (подібно до реакційної облямівки на мінералах). Для такого зростання провокуючим чинником може бути подібність деяких структурних елементів двох кристалів. На перший погляд, структури аланіту і бритоліту настільки різні, що конфігурацію PO_4^- і SiO_4 -тетраєдрів не можна зіставити. Особливістю структури аланіту є колонки із Al- і Fe-октаєдрів, а також колонки з великих Ca/REE-полієдрів. Якщо як спільний елемент вибрати колонки з великих REE/Ca полієдрів, то виявиться, що вони орієнтовані вздовж осі *b* аланіту і осі *c* бритоліту, тобто вони паралельні один одному. Зіставлення “ідеальних” структурних формул бритоліту $(\text{Ca}_2\text{Ce}_3)_5(\text{SiO}_4)_3\text{F}$ і аланіту $(\text{CaCeFe}^{2+}\text{Al}_2)_5(\text{SiO}_4)_3\text{F}$ засвідчує певну аналогію їхнього складу, яка виявляється у тому, що число атомів у колонках аланіту і бритоліту дорівнює п'ятьом, а число тетраєдричних груп в їх структурах — трьом ($K : T = 5 : 3$). Це означає, що, коли концентрація REE в розплаві зменшується (знижується температура), замість колонок бритоліту складу $(\text{Ca}_2\text{REE}_3)_5$ виникають колонки аланіту складу $(\text{Ca}_2\text{REEAlFe}^{2+})_5$. В останніх унаслідок інкорпорації в структуру заліза і алюмінію частка лантанідів зменшується. Можна припустити, що “закристалізовані” REE/Ca колонки бритоліту впливають на формування в розплаві подібних колонок аланіту.

Цікавою проблемою є асоціація ізоструктурних бритоліту і апатиту. На відміну від багатьох проявів бритоліту, де одночасність кристалізації бритоліту й апатиту не доведена, на Азовському родовищі ці мінерали досить часто трапляються разом [15]. Показано, що ізоморфізм з боку апатиту і бритоліту обмежений вмістом SiO_2 у 7 і 20 % відповідно [15]. Ширший ізоморфізм і розпад твердого розчину на бритоліт і апатит зафіксовано в карбонатитах чернігівського комплексу [7]. Це є підставою для припущення, що за певних умов (можливо, високі *PT*-параметри) система $\text{Ca}_5[\text{P}_3\text{O}_{12}]\text{F}-\text{Ca}_2\text{REE}_3(\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{F}$ є ізоморфним рядом з апатитом і бритолітом як крайніми членами.

Нові мінерали REE. Для знаходження нових мінералів лантанідів необхідні дві умови — наявність об'єктів з високим рівнем диференціації речовини (пегматити, розшаровані інтрузії) і сучасна аналітична техніка. Для України і перше, і друге не так давно було певною проблемою. Слід врахувати, що найчастіше рідкісні землі утворюють мінерали мікроскопічних розмірів. За наявності електронного зонда в першу чергу необхідно зробити “ревізію” тих об'єктів, де вже відомі мінерали REE. Так, потребує додаткового дослідження ітрієвий U-пірохлор — “приазовіт” [12], який складається з елементів змінної валентності (Fe, Ti, U), має зональність і є метаміктым. Кристалохімічною проблемою є наявність у його складі значної кількості алюмінію. Перспективними об'єктами на нові мінерали можна вважати розшаровані сієнітові інтрузії УЩ (Азовський і Яструбецький штоки) і метасоматично змінені породи облямування Октябрського масиву (Димитріївський кар'єр). Слід сподіватися, що наступні дослідження поповнять реєстр рідкісноземельних мінералів, принаймні для України.

Висновки. У мінералогії REE існують проблеми, пов'язані з генетичною інтерпретацією кристалохімічних даних. Поширеність мінералів REE залежить не лише від кларку елементів, а й від низки кристалохімічних чинників. Є проблеми власне структурної мінералогії рідкісних земель — типоморфізм і поліморфізм титаноніобатів REE, тверді розчини в системі апатит—бритоліт і карбонат кальцію—карбонат REE та ін. На прикладі аланіту показано типохімічні особливості цього поширеного мінералу. Вирішення спірних питань потребує детального дослідження “проблемних” мінералів на сучасній аналітичній базі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. — М.: Недра, 1976. — 341 с.
2. *Волошин А.В., Пахомовский Я.В.* Минералогия тантала и ниобия в редкометалльных пегматитах. — Ленинград: Наука, 1986. — 239 с.
3. *Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Гинзбург А.И.* Титано-тантало-ниобаты. — М.: Недра, 1974. — 344 с.
4. *Гранитные пегматиты. Т. 4.* Редкоземельные пегматиты и пегматиты необычного состава / Под ред. В.А. Макрыгиной. — Новосибирск: Наука, 2007. — 423 с.
5. *Гуров Е.П., Гурова Е.П.* Итросинхизит из камерных пегматитов // Новые данные о минералах СССР: Тр. Минерал. музея СССР. — 1975. — Вып. 24. — С. 78—81.
6. *Кележинская К.Б., Хлестов В.В.* Статистический анализ минералов группы эпидота и их парагенетические типы. — М.: Наука, 1971. — 310 с.
7. *Кривдик С.Г., Легкова Г.В., Егорова Л.Н.* Бритолит как продукт распада в редкоземельном апатите // Минерал. журн. — 1990. — **12**, № 4. — С. 92—99.
8. *Кривдик С.Г., Ткачук В.И.* Петрология щелочных пород Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1990. — 407 с.
9. *Кульчицкая А.А., Возняк Д.К.* Оценка РТ-условий карбонатитобразования черниговского комплекса (Приазовье) // Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. “Термобаро-метрия и геохимия рудообразующих флюидов”. — Львов: Б.И., 1985. — Ч. 1. — С. 155—157 с.
10. *Кульчицкая А.А., Литвин А.Л., Егорова Л.Н., Легкова Г.В.* Особенности изоморфизма и распада кальцитового твердого раствора черниговского карбонатитового комплекса (Приазовье) // Минерал. журн. — 1990. — **12**, № 1. — С. 57—62.
11. *Лазаренко Е.К., Павлишин В.И., Латыш В.Т., Сорокин Ю.Г.* Минералогия и генезис камерных пегматитов Волыни. — Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1973. — 359 с.
12. *Лазаренко Е.К., Лавриненко Л.Ф., Бучинская Н.И. и др.* Минералогия Приазовья. — Киев: Наук. думка, 1981. — 430 с.
13. *Марченко Е.Я.* Ортитовые метасоматиты — новый тип редкоземельного оруденения // Минерал. журн. — 1994. — **16**, № 5/6. — С. 84—89.
14. *Мельников В.С., Возняк Д.К., Гречановская Е.Е. и др.* Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности // Там же. — 2000. — **22**, № 1. — С. 42—62.
15. *Мельников В.С., Гречановська О.Є., Груба В.В. та ін.* Гетерогенність бритоліту Азовського родовища (Східне Приазов'я) // Мінерал. журн. — 2007. — **29**, № 3. — С. 14—24.
16. *Мельников В.С.* Мінералогія рідкісних земель в ендогенних утвореннях Українського щита // Геохімія та рудоутворення. — 2009. — Вип. 27. — С. 83—88.
17. *Минералы.* Справочник. Т. 2, вып. 3. — М.: Наука, 1967. — 675 с.
18. *Семенов Е.И.* Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана. — М.: ГЕОС, 2001. — 306 с.
19. *Хендерсон П.* Неорганическая геохимия. — М: Мир, 1985. — 339 с.
20. *Carlson W.D.* The calcite-aragonite equilibrium: effects of Sr substitution and anion orientational disorder // Amer. Miner. — 1980. — **65**. — P. 1252—1262.
21. *Carpenter M.A., Salje E.K.* Elastic anomalies in minerals due to structural phase transitions // Eur. J. Mineral. — 1998. — **10**. — P. 693—812.
22. *Castor S.B., Hedrick J.B.* Rare Earth elements. — 7th ed. // Industrial minerals & rocks / Eds J.Kogel, N.Trivedy etc. — Littleton: SME, 2006. — P. 769—792.
23. *Murata K.J., Dutra C.V., M. Teixeira da Costa M.T., Branco J.J.R.* Composition of monazites from pegmatites in eastern Minas Gerais, Brazil // Geochim. Cosmochim. A. — 1959. — **16**, 1. — P. 1—14.

Надійшла 11.06.2009

V.S. Melnikov

SOME PROBLEMS OF STRUCTURAL AND GENETIC MINERALOGY OF RARE EARTH ELEMENTS

The paper deals with crystallochemical and genetic factors affecting stability and distribution of rare-earth elements (REE). It is difficult to explain some associations of REE minerals which are often observed by the exclusive effect of structural (britolite + alanite) or genetic (britolite + apatite) factors. REE minerals from endogenic formations of the Ukrainian Shield are described as an example.