ҚР ҰҒА-ның Хабарлары. Геология және техникалық ғылымдар сериясы.
Известия НАН РК. Серия геологии и технических наук. 2012. №4. С. 22–32

УДК 549.6:553.493.6

Г.К. БЕКЕНОВА[1], А.В. СТЕПАНОВ[2],
П.Е. КОТЕЛЬНИКОВ[3], В.Л. ЛЕВИН[4], Е.А. ДОБРОВОЛЬСКАЯ[5]

УТОЧНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВЕРХНЕЕ ЭСПЕ: II. СИЛИКАТЫ, КАРБОНАТСИЛИКАТЫ

Жоғарғы Еспе кенорнының сирек жерлік элементтерінің силикаттары: фторталенит-(Y), роуландит-(Y), гадолинит-(Y), кейвиит-(Y), кайсикхит-(Y) карбонатты силикатының – сипаттамалары берілді. Минералдардың химиялық құрамы электронды зонд микроталдау әдісімен нақтыланды. Барлық тексерілген минералдардың құрамының негізгі бөлігі – иттрий, ал сирек жерлік элементтер қатарынан Dy, Er, Yb және т.б.- болып табылады.

Дано описание силикатов редких земель Верхнеэспинского месторождения: фторталенита-(Y), роуландита-(Y), гадолинита-(Y), кейвиита-(Y); карбонатсиликата: кайсикхита-(Y). Уточнение химического состава минералов проведено методом электроннозондового микроанализа. Основным компонентом состава всех изученных минералов является иттрий, а среди РЗЭ: Dy, Er, Yb и др.

The descriptions of silicates of REE: fluorothalenite-(Y), rowlandite-(Y), gadolinite-(Y), keiviite-(Y) and caysichite-(Y) from Verkhnee Espe deposit are given. Clarification of the chemical composition of the rare-earth minerals by microprobe are carried out. There are Y and among REE: Dy, Er, Yb etc.

Уточнение химического состава анализируемых нами образцов силикатов проведено с помощью электроннозондового микроанализатора JCXA 733 с применением энергодисперсионного спектрометра INCA ENERGY при ускоряющем напряжении 25 кВ, токе зонда 25 нА и сфокусированном (диаметр 1-2 мкм) или расфокусированном (10 мкм) зонде. В качестве образцов сравнения использованы: CaF_2 (F); альбит (Na); адуляр (K); $CaSiO_3$ (Ca); MgO (Mg); Al_2O_3 (Al); SiO_2 (Si); TiO_2 (Ti); $Fe_2O_3 \cdot MnO$ (Fe, Mn), металлический Zn (Zn); $BaSO_4$ (Ba), $x(PO_4)$ (x – РЗЭ).

Фторталенит-(Y) $Y_3Si_3O_{10}F$ на месторождении встречен в 13-м рудном теле (обр. 170), в пегматоидных жилах на юге Большого выхода (обр.61), в северо-восточной части (1-ое рудное тело) и в центре (обр. 125) Малого выхода.

В 13-м рудном теле фторталенит образует самостоятельные редкие призмочки размером до 1,5x10 мм, включенные в кварце или в микроклин-альбит-эгириновые метасоматиты, совместно с гадолинитом, ксенотимом, фергусонитом, торитом, цирконом и др. [1]. Кроме этого встречаются агрегатные тонкозернистые сростки иттрофлюорита и фторталенита, развивающиеся по другому призматическому минералу, возможно, гадолиниту. В пегматите Большого выхода фторталенит образует редкие мелкие зерна, ассоциирующие с гадолинитом, фергусонитом, гагаринитом, иттрофлюоритом и др. В пегматите из центра Малого выхода пластинчатый фторталенит (обр.125) образует сростки с ксенотимом, бастнезитом, гагаринитом, ифтиситом и роуландитом. При этом нередко удается наблюдать замещение фторталенитом, роуландитом и ифтиситом гагаринита. Время образования фторталенита, по-видимому, относится к конечным стадиям щелочного метасоматоза и начальным стадиям грейзенизации.

Цвет чистых от посторонних включений зерен фторталенита – розовато-серый, розоватый. Черта белая. Хрупкий. Спайность отсутствует. Излом неровный до полураковистого. Блеск жирный или стеклянный с перламутровыми отблесками. Полупрозрачный, в мелких зернах прозрачный. Электромагнитный. В соляной кислоте разлагается при нагревании, оставляя кремнеземистый скелет. Твердость 5,5. Плотность, определенная гидростатическим взвешиванием в керосине из навески 38 мг, – 4,24 г/см^3. Минерал немета-

[1-4] Казахстан, 050010, Алматы, ул. Кабанбай батыра, 69, Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева
[5] Казахстан, 050000, Алматы, ул. Толе би, 59, Казахстанско-Британский технический университет

Таблица 1. **Химический состав (мас. %) фторталенита-(Y) из 1-ого рудного тела северо-восточной части Малого выхода**

№ анализа	F	SiO_2	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3
1	3,99	30,17	38,54	1,07	1,69	0,00	1,65	1,53	0,25
2	3,29	29,27	39,24	0,65	1,76	0,00	1,25	1,14	0,03
3	4,37	30,03	37,66	0,16	1,15	0,00	1,49	1,78	0,26
4	3,21	30,05	38,40	0,24	1,61	0,56	2,14	1,63	0,22
5	2,54	30,25	37,51	0,42	1,62	0,97	2,47	1,24	0,00
Среднее	3,48	29,95	38,27	0,51	1,57	0,31	1,80	1,46	0,15

Продолжение табл. 1

№ анализа	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Σ
1	2,65	0,46	6,22	1,68	5,20	0,11	3,99	99,20
2	2,45	0,81	5,51	0,71	3,70	0,11	4,31	94,23
3	2,63	0,56	6,51	0,96	4,28	0,05	5,36	97,25
4	2,29	0,30	5,81	1,39	4,95	0,18	4,36	97,34
5	2,54	0,38	6,91	1,97	5,31	0,74	5,00	99,87
Среднее	2,51	0,50	6,19	1,34	4,69	0,24	4,60	97,57

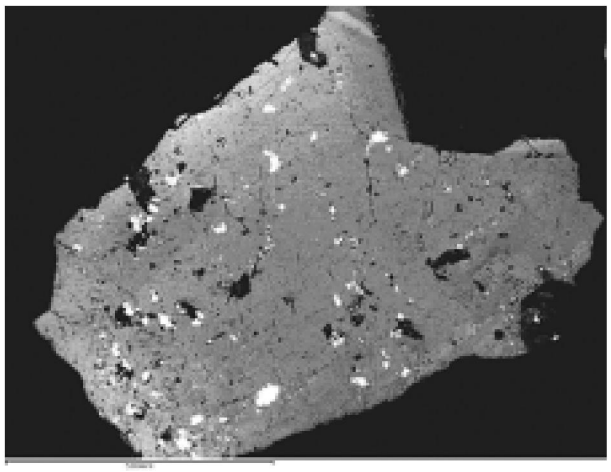


Рис. 1. Изображение полированной поверхности во вторичных электронах.
Зерно фторталенита-(Y) (серое) с микровключениями флюоцерита (белое) из 1-ого рудного тела северо-восточной части Малого выхода

миктный. Под микроскопом двуосный, оптически отрицательный с умеренным углом 2V.

Показатели преломления различных образцов фторталенита, определенные в иммерсионных жидкостях, заметно варьируют. Так, у розоватого фторталенита из 13-го рудного тела N_g-1,746; N_p-1,718; фторталенита из того же тела, но образующего сростки с иттрофлюоритом, N_g-1,760; N_p-1,734; фторталенита из центральной части Малого выхода N_g-1,746; N_p-1,720. Для образца кристаллического таленита, предоставленного в качестве эталона Волженковой А.Б. (ВИМС), даны N_g-1,746(1); N_m-1,736(1); N_p-1,717(1).

Анализируемые нами образцы фторталенита отобраны из дробленного концентрата 1-ого рудного тела северо-восточной части (табл. 1, рис. 1) и из пегматоидного тела в центре (обр. 125) (табл. 2-3, рис. 2-3) Малого выхода.

Средняя по пяти анализам (табл. 1) кристаллохимическая формула фторталенита-(Y), рассчитанная на основе ΣРЗЭ+Y+Si = 6, имеет вид:

$$(Y_{2,08}Dy_{0,20}Er_{0,15}Yb_{0,14}Gd_{0,08}Nd_{0,07}Ce_{0,06}Sm_{0,05}Ho_{0,04}La_{0,02}Tb_{0,02}Tm_{0,01}Eu_{0,01}Pr_{0,01}Si_{0,06})_{3,00}Si_{3,00}O_{10,00}(O_{0,06}F_{0,94})_{1,00}.$$

Изученное зерно фторталенита-(Y) содержит тонкие включения флюоцерита. Химический состав микровключений флюоцерита представлен в таблице 2.

Средняя по трем анализам (табл. 2) кристаллохимическая формула флюоцерита, рассчитан-

Таблица 2. **Химический состав (мас. %) флюоцерита**

№ анализа	F	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Σ
1	30,33	0,96	11,15	36,95	4,25	14,93	2,18	100,75
2	30,50	1,50	11,89	35,53	3,94	14,14	2,03	99,53
3	30,90	1,08	9,39	35,81	4,27	15,30	2,27	99,02
Среднее	30,58	1,18	10,81	36,10	4,15	14,79	2,16	99,77

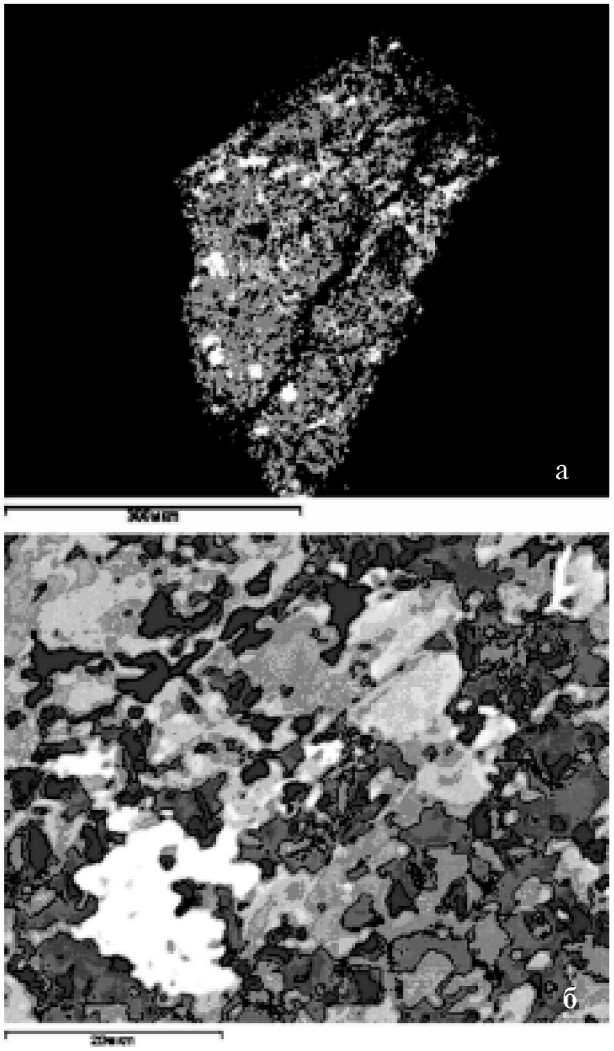


Рис. 2. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав). Общий вид зерна (а) и фрагмент со срастаниями (б) фторталенита-(Y) (светло-серое), флюоцерита (белое) и гагаринита (темно-серое) из пегматоидного тела в центре Малого выхода

ная на основе ΣРЗЭ = 1, имеет вид: $(Ce_{0,52}Nd_{0,21}La_{0,16}Pr_{0,06}Y_{0,03}Sm_{0,03})_{1,00}F_{3,03}$.

Химический состав фторталенита и ассоциирующих с ним минералов из пегматоидного тела в центре Малого выхода (обр. 125) приведен в таблицах 3-4 (рис. 2-3).

Кристаллохимическая формула (табл. 3) фторталенита-(Y), рассчитанная на основе ΣРЗЭ+Y+Si = 6, имеет вид:

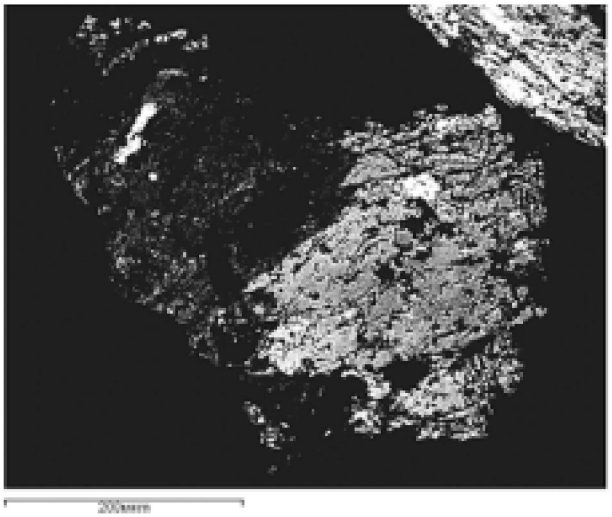


Рис. 3. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав). Зерна фторталенита-(Y) (серое) с бастнезитом (светло-серое) и роуландитом (темно-серое) из пегматоидного тела центра Малого выхода. Эпоксидная смола (черное)

$(Y_{2,06}Dy_{0,26}Yb_{0,24}Er_{0,23}Ho_{0,06}Gd_{0,06}Sm_{0,04}Nd_{0,02}Si_{0,03})_{3,00}$ $Si_{3,00}O_{10,00}F_{1,03}$.

Кристаллохимические формулы (табл. 4) фторталенита-(Y), рассчитанные на основе Si = 3 (ан. 1), бастнезита-(Ce) (ΣРЗЭ =1) (ан. 2-3) и роуландита–(Y) (ΣРЗЭ =1) (ан. 4) из пегматоидного тела в центре Малого выхода (номер формулы соответствует номеру анализа) имеют вид:

1. $(Y_{2,61}Dy_{0,11}Er_{0,09}Yb_{0,06}Gd_{0,05}Nd_{0,02}Sn_{0,03}Ca_{0,14})_{3,05}$ $Si_3O_{10,00}F_{1,04}$;

2. $(Ce_{0,40}Nd_{0,23}La_{0,18}Sm_{0,06}Pr_{0,05}Gd_{0,04}Y_{0,02}Ca_{0,01})_{1,00}$ $F_{0,96}(CO_3)$;

3. $(Ce_{0,42}Nd_{0,21}La_{0,22}Sm_{0,04}Pr_{0,04}Gd_{0,02}Y_{0,03}Ca_{0,01})_{1,00}$ $F_{0,96}(CO_3)$;

4. $(Y_{2,72}Dy_{0,37}Er_{0,20}Yb_{0,20}Gd_{0,18}Nd_{0,10}Tb_{0,10}Ce_{0,06}$ $Sm_{0,05}Pr_{0,02})_{4,00}(Fe_{0,79}Mn_{0,23})_{1,02}$ $Si_4O_{14,00}(O_{0,13}OH_{1,87})_{2,00}$.

Роуландит-(Y) $Y_4Fe^{2+}Si_4O_{14}F_2$ встречен в 1960 году совместно с ифтиситом, ксенотимом, бастнезитом, монацитом, торитом, кварцем, микроклином [1]. Форма выделений – сростки широких и толстых пластинок, иногда радиальнолучистые. Отдельные, хорошо ограненные кристаллики, не наблюдались. Даже мономинеральные сростки редко достигают размера в диаметре 5 мм.

Таблица 3. **Химический состав (мас. %) фторталенита-(Y) (рис. 2)**

№ анализа	F	SiO_2	Y_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3	Σ
1	3,34	29,93	38,17	0,64	1,28	1,80	7,92	1,81	7,35	7,66	99,90

Таблица 4. **Химический состав (мас. %) фторталенита-(Y) (ан. 1) в ассоциации с бастнезитом-(Ce) (ан. 2-3) и роуландитом-(Y)(ан. 4) (рис. 3)**

№ анализа	F	Si_2O	CaO	MnO	FeO	Y_2O_3	Sn_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3
1	4,38	31,75	1,37	0,00	0,00	51,88	0,79	0,00	0,00	0,00
2	9,89	0,00	0,20	0,00	0,00	1,17	0,00	13,38	30,97	4,22
3	9,28	0,00	0,36	0,00	0,00	1,75	0,00	16,15	31,75	3,38
4	0,00	27,73	0,00	1,89	6,54	35,39	0,00	0,00	1,26	0,60

Продолжение табл. 4

№ анализа	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3	Σ
1	0,65	0,00	0,00	1,45	0,00	3,52	2,94	2,07	100,80
2	18,14	4,89	0,34	3,38	0,00	0,00	0,00	0,00	86,57
3	15,86	2,81	0,29	1,98	0,00	0,00	0,00	0,00	83,62
4	1,89	1,30	0,00	3,72	2,11	7,94	4,52	4,51	99,39

Чаще встречаются тонкие прорастания роуландита с таленитом, ифтиситом и др. По внешнему облику минерал очень трудно отличим от кристалического белого гадолинита.

Цвет роуландита-(Y) – белый до серо-белого, полупрозрачный. Блеск стеклянный, слегка матовый. Черта белая. Твердость 6-6,5 (по шкале Мооса). Хрупкий. Излом неровный. Плотность 4,85 г/см^3. Нерадиоактивный. Магнитные свойства как у ксенотима, т.е. минерал легко притягивается электромагнитом. В катодных лучах наблюдается различимое красновато-желтоватое свечение. В ультрафиолетовых лучах не светится. В концентрированной соляной кислоте разлагается при кипячении с выделением небольшого количества тяжелого газа (фтористого водорода) и образованием нерастворимого остатка белого цвета. В пламени паяльной трубки минерал слегка спекается, становясь серо-белым с многочисленными тонкими ориентированными включениями черно-бурого цвета. Перлы с бурой фосфорной солью в пламени – желтовато-зеленоватые, а при охлаждении обесцвечиваются. В шлифах минерал бесцветный, с отчетливым положительным рельефом. Интерференционная окраска серая до белой 1-го порядка. Показатели преломления, определенные в иммерсионных жидкостях, N_g – 1,769, N_p – 1,763 в желтом свете (λ=589 нм), двупреломление 0,006. Минерал двуосный, положительный, с умеренным углом 2V. Погасание по отношению к ограничениям (в шлифах) прямое.

Термограмма роуландита имеет два экзоэффекта: один слабовыраженный при 380° С и другой – более четкий при 920° С. Первый из них, по-видимому, обусловлен окислением двухвалентного железа. Потери при прокаливании, начинаются с 250° С и заканчиваются выше 850°С, составляя 5,53%.

ИК-спектр минерала содержит полосы поглощения, которые могут быть приписаны колебаниям группы сдвоенных тетраэдров $[Si_2O_7]$. Рентгеноструктурные исследования кристаллического роуландита из Верхнеэспинского месторождения были проведены Ю.В. Шиповаловым [2]. Им рассчитаны параметры триклинной ячейки минерала: *a* 6,59 Е; *b* 8,65 Е; *c* 5,53 Е; α99°02′; β104°08′ γ 91°28′, дана пространственная группа P1 или P .

Определение химического состава, выполненное рентгеноспектральным и количественным спектральным анализами, выявило резкое преобладание в образцах минерала иттрия и тяжелых лантаноидов.

Химический состав изученных нами зерен роуландита-(Y), отобранных из пегматоидного тела в центре Малого выхода (обр. 125), представлен в таблицах 5-9, рис. 4-7).

Средняя по пяти анализам (табл. 5) кристаллохимическая формула роуландита-(Y), рассчитанная на основе ΣРЗЭ+Y+Si = 8, имеет вид:

$$(Y_{2,40}Dy_{0,30}Ce_{0,24}Yb_{0,22}Er_{0,20}Nd_{0,18}Gd_{0,15}Sm_{0,11}La_{0,05}Pr_{0,04}Ho_{0,01}Si_{0,10})_{4,01}$$
$$(Fe_{0,82}Mn_{0,17})_{0,99}Si_{4,00}O_{14,00}(O_{0,11}F_{1,89})_{2,00}.$$

В химическом составе «легких» участков роуландита-(Y) (на рис. 4 участки темно-серого цвета) увеличивается содержание иттрия (табл. 6).

Кристаллохимическая формула «легкого» участка роуландита-(Y) имеет вид:

$$(Y_{2,68}Yb_{0,30}Dy_{0,28}Er_{0,23}Ce_{0,13}Gd_{0,08}Nd_{0,07}Sm_{0,07}Ho_{0,07}Tm_{0,06}$$
$$Tb_{0,05}La_{0,03})_{4,05}(Fe_{0,79}Mn_{0,29})_{1,08}Si_{4,00}O_{14,00}(O_{0,31}F_{1,69})_{2,00}.$$

Таблица 5. **Химический состав (мас. %) роуландита-(Y) из пегматоидного тела в центре Малого выхода (рис. 4)**

№ анализа	F	SiO_2	MnO	FeO	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3
1	4,07	27,06	1,42	6,42	28,70	0,89	4,64	1,36
2	5,14	27,49	1,34	6,72	30,36	1,11	4,69	0,00
3	5,37	26,74	1,09	6,40	29,07	1,51	4,79	0,81
4	5,00	27,53	1,50	6,66	30,97	0,38	3,53	0,80
5	4,65	26,83	1,11	6,22	30,01	0,81	4,32	0,73
Среднее	4,85	27,13	1,29	6,48	29,82	0,94	4,39	0,74

Продолжение табл. 5

№ анализа	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3	Σ
1	4,64	2,75	3,05	5,48	0,00	4,00	5,03	99,51
2	3,04	1,75	3,36	6,43	0,00	5,10	4,67	101,20
3	3,18	2,31	2,54	6,25	0,00	3,65	5,19	98,90
4	3,11	1,98	3,69	6,60	0,00	4,51	3,69	99,95
5	2,81	1,65	2,58	5,95	0,99	4,03	4,91	97,60
Среднее	3,36	2,09	3,04	6,14	0,20	4,26	4,70	99,43

Таблица 6. **Химический состав (мас. %) «легкого» участка роуландита-(Y)**

№ анализа	F	SiO_2	MnO	FeO	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3
1	3,55	26,41	2,24	6,23	33,22	0,60	2,29	1,25	1,35

Продолжение табл. 6

№ анализа	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Σ
1	1,53	1,03	5,70	1,50	4,81	1,19	6,51	99,41

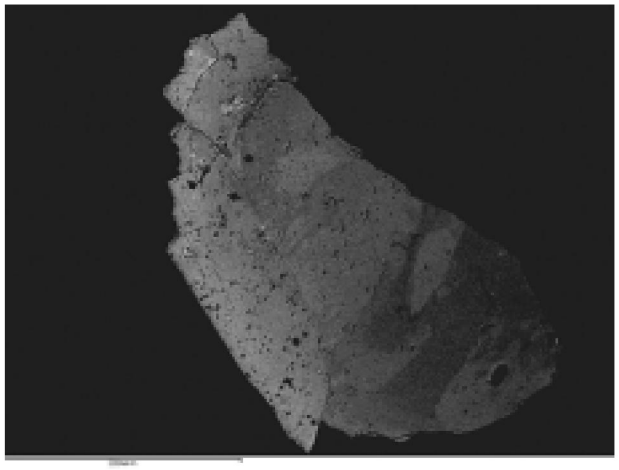


Рис. 4. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав). Зерно роуландита-(Y) с вариациями состава иттрия и РЗЭ в отдельных участках из пегматоидного тела в центре Малого выхода. Эпоксидная смола (черное)

При изучении образцов методом РСМА выявлены бесфтористый роуландит-(Y) и ассоциирующие с ним фторталенит-(Y) и бастнезит-(Y) (табл. 7-9, рис.5-7)

Кристаллохимические формулы (табл. 7) роуландита-(Y) (ан. 1), рассчитанные на основе ΣРЗЭ+Y+Si = 8, и фторталенита-(Y)(ΣРЗЭ+Y+ +Si = 6) (ан. 2) (номер формулы соответствует номеру анализа) имеют вид:

1. $(Y_{2,73}Dy_{0,30}Er_{0,27}Yb_{0,26}Gd_{0,10}Ho_{0,07}Sm_{0,05}Nd_{0,05}Ce_{0,02}Si_{0,15})_{4,00}(Fe_{0,83}Mn_{0,13})_{0,96}Si_{4,00}O_{14,00}(O_{0,11}F_{1,89})_{2,00}$;

2. $(Y_{2,52}Dy_{0,08}Er_{0,07}Gd_{0,05}Yb_{0,004}Nd_{0,04}Ce_{0,03}Ho_{0,02}Sm_{0,02}Pr_{0,01}Lu_{0,01}Tb_{0,01}Si_{0,08}Ca_{0,02})_{3,00}Si_{3,00}O_{10,00}(O_{0,11}F_{0,89})_{1,00}$.

Встречаются зерна роуландита-(Y), в химическом составе которых отсутствует фтор, замещаемый (OH)-группой (табл. 8, рис. 6).

Средняя по двум анализам кристаллохимическая формула бесфтористого роуландита-(Y) имеет вид:

$$(Y_{2,81}Dy_{0,30}Er_{0,23}Yb_{0,18}Gd_{0,13}Nd_{0,11}Ce_{0,09}Sm_{0,09}Ho_{0,06}Pr_{0,02})_{4,02}(Fe_{0,81}Mn_{0,22})_{1,03}Si_{3,99}O_{14,00}(O_{0,08}OH_{1,92})_{2,00}.$$

Бесфтористый роуландит-(Y) встречается в ассоциации с бастнезитом-(Y) (табл. 9, рис. 7).

Кристаллохимические формулы бесфтористого роуландита-(Y), рассчитанные на основе

Таблица 7. **Химический состав (мас. %) роуландита-(Y) (ан. 1) и фторталенита-(Y) (ан. 2) (рис. 5)**

№ анализа	F	Na_2O	SiO_2	CaO	MnO	FeO	SrO	Y_2O_3	SnO_2	La_2O_3	Ce_2O_3
1	3,45	0,00	29,14	0,00	1,11	6,97	0,00	36,16	0,00	0,00	0,45
2	1,06	0,00	35,43	0,28	0,00	0,00	0,00	54,40	0,00	0,00	0,98

Продолжение табл. 7

№ анализа	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	Σ
1	0,00	1,06	1,11	2,17	0,00	6,50	1,63	6,01	6,05	0,00	101,00
2	0,40	1,19	0,64	1,79	0,21	2,90	0,69	2,39	1,51	0,30	104,17

Таблица 8. **Химический состав (мас. %) бесфтористого роуландита-(Y)**

№ анализа	SiO_2	MnO	FeO	Y_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3
1	26,72	1,42	6,99	35,02	2,08	0,46	2,71
2	27,36	2,16	6,06	36,59	1,11	0,15	1,47
Среднее	27,04	1,79	6,53	35,81	1,60	0,31	2,09

Продолжение табл.8

№ анализа	Sm_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3	Σ
1	2,18	3,18	6,24	0,77	4,88	4,29	96,95
2	1,45	2,12	6,43	1,82	4,93	3,63	95,28
Среднее	1,82	2,65	6,34	1,30	4,91	3,96	96,15

Таблица 9. **Химический состав (мас. %) бесфтористого роуландита-(Y) (ан. 1) и бастнезита-(Y) (ан. 2)**

№	F	SiO_2	CaO	MnO	FeO	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3
1	0,00	27,90	0,00	0,85	7,41	34,34	0,00	0,54	0,00	1,25
2	9,88	0,00	0,18	0,00	0,00	26,11	1,96	9,85	1,76	9,00

Продолжение табл. 9

№	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3	Σ
1	2,04	0,32	2,86	0,00	7,68	1,59	5,79	5,34	97,91
2	5,90	0,00	7,33	1,27	8,13	0,85	1,61	0,00	83,83

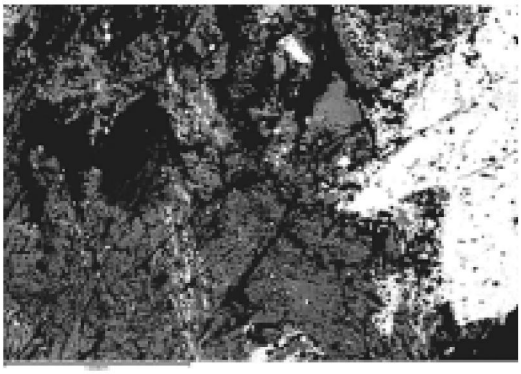


Рис. 5. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав). Роуландит-(Y) (светло-серое) и фторталенит–(Y) (темно-серое) с включениями бастнезитового (белое) и иттрофлюоритового (черное) составов из пегматоидного тела в центре Малого выхода

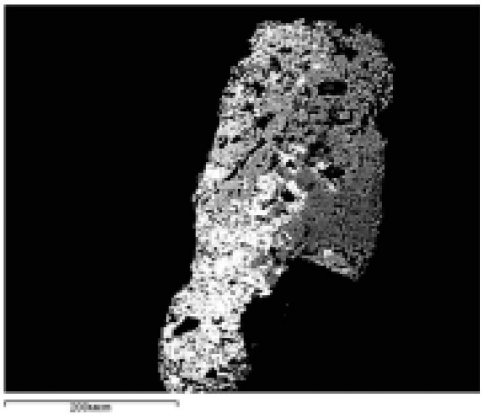


Рис. 6. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав). Зерно бесфтористого роуландита-(Y) (серое) и бастнезита (белое) из пегматоидного тела в центре Малого выхода

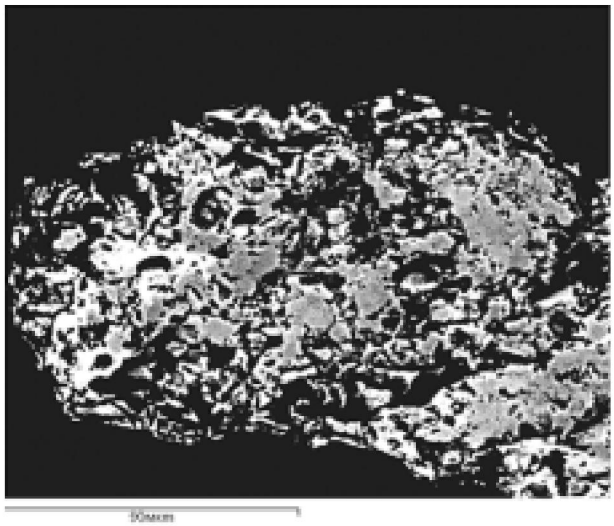


Рис. 7. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав). Пористое зерно бесфтористого роуландита-(Y) (серое) и бастнезита-(Y) (белое) из пегматоидного тела центра Малого выхода

ΣРЗЭ+Y+Si = 8, и бастнезита-(Y)(ΣРЗЭ = 1) имеют вид:

1. $(Y_{2,66}Dy_{0,36}Er_{0,26}Yb_{0,24}Gd_{0,14}Sm_{0,10}Ho_{0,07}Nd_{0,06}Ce_{0,03}Eu_{0,02}Si_{0,06})_{4,00}(Fe_{0,90}Mn_{0,10})_{1,00}Si_{4,00}O_{14,00}(O_{0,06}OH_{1,94})_{2,00}$;

2. $(Y_{0,45}Ce_{0,12}Nd_{0,11}Dy_{0,09}Gd_{0,08}Sm_{0,07}Pr_{0,02}Er_{0,02}La_{0,01}Ho_{0,01}Tb_{0,01}Ca_{0,01})_{1,00}(CO_3)F_{1,02}$.

Гадолинит-(Y) $Y_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$ на месторождении представлен неметамиктными и нерадиоактивными или слаборадиоактивными разностями. Минерал обнаружен в нескольких местах: в 13-ом и 1-ом рудных телах, в мелких рудных телах в северо-восточном экзоконтакте Большого выхода и в пегматоидной жиле на юге Большого выхода. В 13-ом рудном теле он присутствует местами в довольно значительных количествах (до 1%), совместно с торитом, фергусонитом, миларитом, фенакитом, ксенотимом, цирконом и др. минералами в виде мелких зерен неправильной формы. В 1-ом рудном теле гадолинит образует редкие мелкие вкрапления совместно с цирконом, пирохлором, гагаринитом, торитом и др., но в средней части тела, в районе канавы №3, в месте, обогащенном по сравнению с другими участками тела бериллием, гадолинит является даже одним из основных носителей редких земель. Здесь же отмечен и лейкофан. В мелких телах в СВ экзоконтактах Большого выхода минерал редок, но единичные зёрна были встречены в шлифах.

В пегматоидном теле на юге Большого выхода гадолинит встречается в виде сравнительно хорошо образованных призматических кристаллов по трещинам размером до 5х12 мм в кварц-полевошпатовой породе, совместно с гагаринитом, цирконом, ильменитом, фергусонитом, иттрофлюоритом и др.

В 13-м и 1-м рудных телах гадолинит имеет мутно-белый, желтовато-белый или серовато-белый цвет. Полупрозрачный. В пегматитах юга Большого выхода (обр. 61) гадолинит светло-зеленый, полупрозрачный до прозрачного в тонких осколках. Блеск гадолинита – стеклянный, для мутно-белых – иногда матовый, излом неровный. Твердость – 6. Хрупкий. Спайность отсутствует. Черта белая. Магнитные свойства как у ксенотима, т.е. минерал легко притягивается электромагнитом. Нерадиоактивный. В концентрированной соляной кислоте частично разлагается, оставляя кремнеземистый скелет. В шлифах гадолинит бесцветный, прозрачный. Но часто за счет пылевидных включений и вростков тонких иголочек другого бериллиевого минерала, он мутный и непрозрачный. Показатели преломления, определенные в иммерсионных жидкостях (в желтом свете): для белого гадолинита (обр. 170, 13 РТ) N_g – 1,767, N_p- 1,754; для зеленого гадолинита (обр.61, юг Большого выхода) N_g >1.780 и N_g- N_p ≈ 0,020.

Химический состав образцов гадолинита из Верхнеэспинского месторождения, Кольского полуострова и Сибири приведен в таблице 10.

Белый гадолинит из 1-го рудного тела, химический состав которого отличается низким содержанием оксида бериллия (3%), содержит тончайшие пылевидные включения других минералов.

Дебаеграммы непрокаленных мутно-белого и зеленого гадолинита идентичны между собой, отличаются четкостью линий и полностью соответствуют дебаеграммам кристаллического гадолинита.

Гадолинит на месторождении нельзя считать минералогической редкостью, так как он встречается обычно в богатых редкими землями и бериллием рудных телах и при добыче может извлекаться попутно с другими ценными минералами. В этом отношении гадолинит даже обладает некоторыми преимуществами по сравнению с наиболее широко распространенными минералами месторождения – гагаринитом и др., в силу своей большей механической и химической прочности, а также наличия в нем ценного компонента – бериллия.

Следует отметить, что в отдельных участках 1-го рудного тела, характеризующихся обычно низким содержанием бериллия, рассеянного к тому же по различным минералам, могут встречаться «столбы» с заметно повышенными содер-

Таблица 10. **Химический состав гадолинита-(Y) из Верхнеэспинского месторождения, Кольского полуострова и Сибири**

Компоненты	Казахстан*		Кольский полуостров**	Сибирь***
	Зеленый гадолинит	Белый гадолинит		
	Весовые %	Весовые %	Весовые %	Весовые %
SiO_2	25,48		24,05	24,84
TiO_2	0,76	0,26	0,06	1,58
ZrO_2	0,00	0,12	0,38	-
ThO_2	0,00	0,04	0,08	-
Al_2O_3	11,11	1,22	8,17	1,27
FeO	0,00	0,84	5,71	9,67
$РЗЭ_2O_3$	52,54	55,95	49,39	52,26
CaO	0,00		0,82	-
MnO	сл.		-	-
MgO	0,00		0,04	
BeO	9,14	3,23	10,97	8,82
Na_2O	0,13		-	
K_2O	0,13		0,30	0,64
UO_3	0,00	0,05	0,30	-
H_2O	н.обн.		0,04	0,74
ппп	0,76		-	
Сумма			100,31	99,92
Плотность			4,12	4,52

Примечания: Аналитики * Г.А. Хан (КазИМС, 1963 г.); ** Н.В. Бельков, (ЦНИГРИ, 1958 г.); *** Е.А. Петрова, Г.А. Сидоренко, Т.И. Иванова (1961 г.).

жаниями гадолинита. Обогащенность бериллием здесь прослеживается с поверхности до глубины 20 м, вскрытой шурфом и рассечками.

Изученный нами образец гадолинита-(Y) отобран из концентрата 1-ого рудного тела (табл. 11, рис. 8).

При написании кристаллохимической формулы минерала целочисленный формульный коэффициент бериллия устанавливался при расчете баланса зарядов по суммарному содержанию катионов (иттрия, лантаноидов, кальция, кремния и др.).

Средняя по восьми анализам кристаллохимическая формула гадолинита-(Y), рассчитанная на основе ΣРЗЭ+Y+Si = 4, имеет вид:
$(Y_{1,07}Yb_{0,18}Er_{0,16}Dy_{0,15}Ce_{0,06}Ho_{0,04}Gd_{0,03}Tm_{0,03}Nd_{0,03}La_{0,02}Sm_{0,02}Lu_{0,02}Tb_{0,02}Eu_{0,01}Pr_{0,01}Th_{0,01}Si_{0,14})_{2,00}(Fe_{0,69}Ca_{0,21})_{0,89}(Si_2O_8)Be_2O_{1,89}(OH)_{0,11}$.

Кейвиит-(Y) $Y_2Si_2O_7$ – редкий минерал, образующий призматические кристаллы в кварце и метасоматитах в одном из тел, удаленных от основного рудного поля на 0,5 км на северо-восток и в рудном теле северо-восточнее Малого выхода. Минерал образует призматические зерна размером до 3x15 мм. Сечение призмы или шестигранное, или округлённое многочисленными второстепенными гранями.

В большинстве случаев, минерал почти нацело замещен тонкозернистым агрегатом карбонатов (тенгерит и др.), флюорита, иттрофлюорита, опала, глинистых продуктов и др. Сравнительно хорошо сохранившиеся кристаллики отмечаются крайне редко. Цвет минерала белый со слабым голубовато-зеленоватым оттенком или отчетливо голубоватый и голубой. Полупрозрачный, в

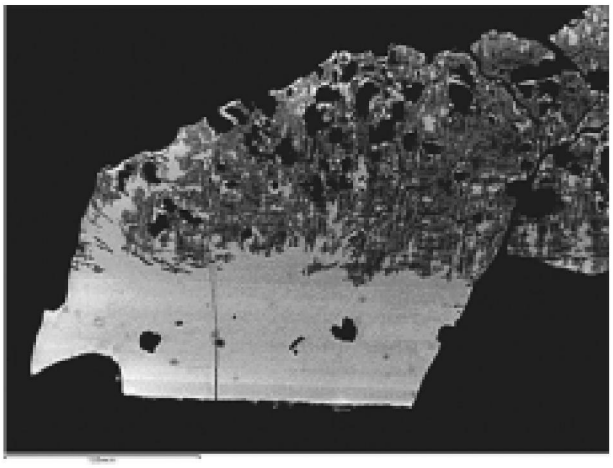


Рис. 8. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав). Гадолинит-(Y) (серое) и гадолинит-(Y) с меньшим содержанием Y (темно-серое) с включениями альбита (черное)

Таблица 11. **Химический состав (мас. %) гадолинита-(Y) по 8 анализам**

Компоненты содержание	Минимальное	Максимальное содержание	Среднее содержание	Стандартное отклонение
SiO_2	24,56	25,40	25,00	0,121
CaO	2,15	2,40	2,27	0,035
FeO	9,28	10,03	9,59	0,106
Y_2O_3	22,85	24,57	23,63	0,233
La_2O_3	0,26	0,93	0,67	0,087
Ce_2O_3	1,71	2,35	2,07	0,081
Pr_2O_3	0,01	0,80	0,36	0,095
Nd_2O_3	0,52	1,28	1,02	0,107
Sm_2O_3	0,50	1,60	0,83	0,125
Eu_2O_3	0,16	0,72	0,40	0,073
Gd_2O_3	0,44	2,01	1,12	0,193
Tb_2O_3	0,13	1,34	0,80	0,187
Dy_2O_3	4,40	7,04	5,59	0,292
Ho_2O_3	0,96	1,89	1,48	0,128
Er_2O_3	5,57	6,49	5,86	0,111
Tm_2O_3	0,09	1,82	1,06	0,181
Yb_2O_3	6,09	8,30	6,93	0,281
Lu_2O_3	0,24	1,17	0,62	0,127
ThO_2	0,28	0,92	0,64	0,094
Σ	87,48	91,64	89,95	

тонких осколках прозрачный. Твердость – 5,5. Хрупкий. Блеск стеклянный до матового или даже жирного. Спайность отсутствует, но минерал часто обнаруживает призматическую отдельность. Плотность минерала, определенная гидростатическим взвешиванием в керосине на торсионных весах из навесок 28 мг, 3,79 г/см^3. В концентрированной соляной кислоте минерал не растворяется даже при нагревании. Однако, при длительном воздействии (1 месяц) от минерала остается только кремнеземистый скелет.

Под микроскопом минерал бесцветный с высоким положительным рельефом. Погасание прямое относительно удлинения или отдельности. Удлинение отрицательное. Двуосный, отрицательный. Показатели преломления, определенные в иммерсионных жидкостях: N_g-1,754(3), N_p-1,706, N_g-N_p=0,048. Рентгеноструктурные исследования кейвиита были проведены Ю.В. Шиповаловым. Химический анализ минерала был выполнен Г.А. Хан из навески 500 мг.

При изучении нами химического состава разных зерен кейвиита-(Y) (табл. 12) были выявлены как однородные по составу зерна (ан. 11), так и отчетливо зональные кристаллы (рис. 9). Тонкая зональность связана с вариацией концентраций иттрия и тяжелых редких земель (Er, Tm, Yb и Lu) (табл. 12 ан. 1-5, ан. 6-10, ан. 12-13).

Кристаллохимическая формула кейвиита-(Y), рассчитанная на основе ΣРЗЭ+Y+Si = 4, имеет вид:

Ан. 1-5 (среднее по 5 анализам)

$(Y_{1,61}Dy_{0,11}Er_{0,08}Yb_{0,02}Gd_{0,02}Ho_{0,02}Tm_{0,01}Tb_{0,01}Sm_{0,01}Mn_{0,04}Ca_{0,02}Fe_{0,01}Si_{0,04})_{2,00}Si_{2,00}O_{6,99}$;

Ан. 6-10 (среднее по 5 анализам)

$(Y_{1,50}Er_{0,12}Dy_{0,12}Yb_{0,06}Ho_{0,03}Tm_{0,02}Gd_{0,01}Tb_{0,01}Lu_{0,01}Mn_{0,05}Ca_{0,03}Fe_{0,01}Si_{0,03})_{2,00}Si_{2,00}O_{6,99}$;

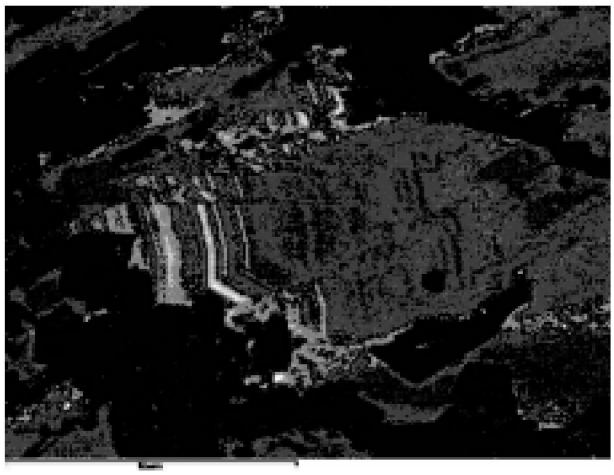
Ан. 11 $(Y_{1,40}Er_{0,16}Dy_{0,14}Yb_{0,09}Ho_{0,05}Tm_{0,03}Tb_{0,01}Lu_{0,01}Mn_{0,03}Ca_{0,02}Si_{0,05})_{1,99}Si_{2,00}O_{6,99}$.

Ан. 12 $(Y_{1,16}Yb_{0,27}Er_{0,25}Dy_{0,12}Ho_{0,04}Tm_{0,04}Lu_{0,02}Gd_{0,01}Mn_{0,03}Ca_{0,01}Si_{0,05})_{2,00}Si_{2,00}O_{7,00}$;

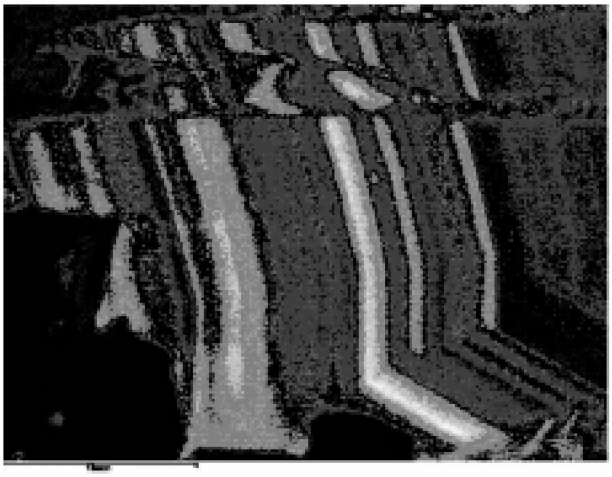
Ан.13 $(Y_{1,15}Yb_{0,23}Er_{0,26}Dy_{0,14}Ho_{0,04}Tm_{0,05}Lu_{0,02}Gd_{0,01}Mn_{0,03}Fe_{0,02}Ca_{0,01}Si_{0,02})_{2,00}Si_{2,00}O_{6,98}$.

Кайсикхит-(Y) $Y_2(Ca,РЗЭ)_2Si_4O_{10}(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$ – карбонатсиликат кальция и редких земель впервые на месторождении был встречен в 1959 г. только в одном месте, но из-за нехватки чистого материала полное исследование минерала в то время не было проведено. Позже аналогичный минерал был обнаружен на одном из месторождений редких земель в Канаде, где был полностью изучен и описан, как кайсикхит.

Минерал на Верхнеэспинском месторождении встречается в виде сферолитовых корочек, наростов и прожилков совместно с флюоритом, синхизитом и опалом. Минерал прозрачный, бесцветный, за счет пленок гидроксидов железа желтоватый и буроватый. Кристаллы призматичес-



а



б

Рис. 9. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав). Общий вид зерна (а) и фрагмент зонального кейвиита (б). Зоны с повышенным содержанием тяжелых РЗЭ и пониженным – иттрия (белое), зоны с повышенным содержанием иттрия и пониженным – тяжелых РЗЭ (серое) (табл. 12)

Таблица 12. **Химический состав (мас.%) зон кейвиита-(Y)**

№ анализа	SiO_2	CaO	MnO	FeO	Y_2O_3	Ce_2O_3	Sm_2O_3	Nd_2O_3	Eu_2O_3
1	32,52	0,27	0,35	0,21	49,15	0,24	0,46	0,00	0,75
2	33,41	0,45	0,66	0,24	49,44	0,00	0,23	0,00	0,22
3	33,28	0,33	0,69	0,21	50,33	0,00	0,83	0,00	0,00
4	34,22	0,35	0,83	0,53	49,43	0,00	0,35	0,00	0,00
5	33,40	0,32	0,98	0,31	48,73	0,00	0,34	0,00	0,00
6	32,69	0,25	0,64	0,18	45,35	0,00	0,24	0,00	0,00
7	33,16	0,48	0,94	0,29	46,36	0,00	0,00	0,00	0,00
8	32,40	0,51	0,95	0,31	44,77	0,35	0,00	0,00	0,00
9	32,57	0,35	1,01	0,00	44,99	0,00	0,00	0,30	0,45
10	32,42	0,39	0,80	0,00	44,87	0,00	0,00	0,40	0,00
11	32,25	0,25	0,63	0,00	41,24	0,00	0,00	0,00	0,00
12	29,39	0,18	0,57	0,41	31,57	0,00	0,00	0,00	0,00
13	29,83	0,14	0,54	0,07	31,67	0,00	0,03	0,00	0,12

Продолжение табл. 12

№ анализа	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	Σ
1	0,90	0,25	5,24	1,13	3,56	0,00	0,59	0,00	95,63
2	0,93	0,54	5,45	1,28	3,96	0,30	0,89	0,00	98,02
3	0,65	0,11	5,18	1,37	3,86	0,79	1,47	0,00	99,09
4	1,07	0,53	5,42	0,92	3,86	0,62	1,59	0,00	99,73
5	1,48	0,99	5,38	0,96	4,65	0,44	1,95	0,00	99,94
6	0,62	0,01	6,67	1,77	5,13	0,42	1,60	0,51	96,08
7	0,81	0,63	6,08	1,80	5,80	0,76	2,85	0,00	99,96
8	0,16	0,11	5,78	2,29	6,28	1,12	3,41	0,00	98,44
9	1,26	0,35	5,10	1,25	6,39	1,09	3,63	0,88	99,63
10	0,54	0,26	5,47	1,66	6,27	1,28	4,43	0,75	99,54
11	0,00	0,46	6,65	2,60	8,23	1,64	4,55	0,61	99,11
12	0,33	0,00	6,24	2,04	12,20	2,50	11,09	0,91	97,43
13	0,26	0,00	5,30	1,79	11,53	1,78	13,09	0,77	96,91

Таблица 13. **Химический состав (мас. %) кайсикхита-(Y) (по 9 анализам)**

Компоненты	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Стандартное отклонение
F	0,10	0,99	0,53	0,094
SiO_2	26,84	28,10	27,67	0,149
CaO	9,17	11,61	10,72	0,238
Y_2O_3	24,02	25,69	25,03	0,207
Ce_2O_3	0,00	0,42	0,23	0,056
Nd_2O_3	0,00	0,36	0,23	0,038
Sm_2O_3	0,00	0,40	0,22	0,059
Gd_2O_3	0,25	0,98	0,63	0,079
Tb_2O_3	0,00	0,45	0,06	0,053
Dy_2O_3	1,51	2,86	2,13	0,181
Ho_2O_3	0,13	0,86	0,43	0,080
Er_2O_3	1,52	2,81	2,09	0,144
Tm_2O_3	0,00	0,52	0,29	0,063
Yb_2O_3	1,23	2,28	1,79	0,158
Σ	69,98	74,78	72,04	

кие, несколько вытянутые по оси *c*, пластинчатые с совершенной спайностью. Встречаются двойники. Оптически двуосный, отрицательный; 2V – малый. Погасание прямое. Плеохроизм отсутствует. Показатели преломления: N_g 1,611; N_p 1,577; N_g-N_p = 0,054. Хрупкий. Твердость около 4,5. Плотность 2,9 г/см^3. В концентрированной соляной кислоте при нагревании разлагается с выделением CO_2 и образованием кремнистого остатка.

Спектральный полуколичественный анализ выявил следующие элементы, (%): Ca 0,3-0,5; Si, Ce 0,1-0,3; Y 0,1; Na 0,03-0,1; Al, La, Yb 0,01-0,03; Zr 0,003-0,01; Pb, Be 0,001-0,003; Mn 0,001, что свидетельствует о загрязнении образца.

Рентгеноструктурное исследование кайсикхита было проведено Ю.В. Шиповаловым монокристальным методом и методом порошка [3].

Рентгеноспектральным количественным анализом из микронавески было определено содержание (вес. %): CaO 26,32; Y_2O_3 35,55; Dy_2O_3 3,21; Ho_2O_3 1,12; Er_2O_3 3,66; Yb_2O_3 2,51. Состав редких земель существенно иттриевый.

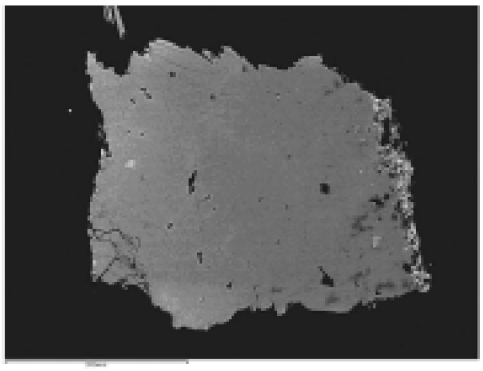


Рис. 10. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав). Зерно кайсикхита

Химический состав анализируемого нами образца кайсикхита-(Y) представлен в таблице 13 (рис. 10).

Средняя по девяти анализам кристаллохимическая формула кайсикхита-(Y), рассчитанная на основе ΣРЗЭ+Y+Ca = 8, имеет вид:

$$(Y_{1,94}Si_{0,02})_{1,96}(Ca_{1,67}Dy_{0,10}Er_{0,10}Yb_{0,08}Gd_{0,03}Ho_{0,02}Ce_{0,01}Nd_{0,01}Sm_{0,01}Tm_{0,01})_{2,04}Si_{4,00}(CO_3)_3F_{0,35}.$$

Заключение.

1. Методом РСМА уточнен химический состав силикатов: фторталенита-(Y), роуландита-(Y), гадолинита-(Y), кейвиита-(Y); карбонатсиликата кайсикхита-(Y). Основным компонентом состава всех изученных минералов является иттрий, а среди РЗЭ – преимущественно тяжелые лантаноиды (Dy, Er, Yb);

2. Выявлены новые для месторождения минералы и разновидности: флюоцерит, бастнезит-(Y), кейвиит-(Y), фторталенит-(Y), бесфтористый роуландит-(Y);

3. Выявлена зональность кристаллов роуландита-(Y) и кейвиита-(Y), обусловленная различными содержаниями иттрия и РЗЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов А.В., Бекенова Г.К. Краткая характеристика Верхнеэспинского месторождения редких элементов //Мат-лы конференции «Геология, минерагения и перспективы развития мин.-сырьевых ресурсов» (Сатпаевские чтения). -2009. -С. 248-258.

2. Шиповалов Ю.В., Степанов А.В. Рентгеноструктурное исследование роуландита//Исследования в области химических и физических методов анализа минерального сырья. Сб. статей КазИМС. -1971. -С.189-192.

3. Шиповалов Ю.В., Степанов А.В. Редкоземельный минерал из пегматитов Казахстана//Исследования в области химических и физических методов анализа минерального сырья. Тр. КазИМС. -1971. -Алма-Ата. -С. 186-188.