

Минералогия литофильных редких элементов

**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ
ЭЛЕМЕНТЫ
(ЛАНТАНОИДЫ
И ИТРИЙ)**

И.В. Пеков

К редкоземельным элементам (*REE*: rare-earth elements) мы относим 16 металлов – 15 лантаноидов (= *Ln*: от La до Lu) и иттрий.

Таким образом: $REE = Ln + Y$.

Для геохимии значение имеют не 16, а 15 элементов, т.к. у прометия нет стабильных изотопов, а период полураспада наиболее долгоживущего ^{147}Pm составляет 2.623 года.

Отнесение к редкоземельным элементам скандия неоправданно с геохимической и минералогической точек зрения: в силу своего малого ионного радиуса он в минералах несопоставимо более тесно связан кристаллохимически с железом, нежели с лантаноидами и иттрием.

История открытий редкоземельных элементов занимает более полутора веков – с 1794 года, когда Ю. Гадолин выделил из минерала «иттербита» (найденного в гранитном пегматите Иттерби, Швеция; сейчас этот минерал носит название гадолинит-(Y)) новую «редкую землю», «оксид иттрия», оказавшийся впоследствии смесью оксидов нескольких ранее неизвестных металлов, по 1947 год, когда было экспериментально доказано существование прометия.

Близость химических свойств и отсутствие четких тестов на индивидуальность элементов привело к тому, что с 1794 по 1907 год (когда был установлен последний из стабильных лантаноидов – лютеций) зафиксировано почти сто заявлений об открытии новых элементов этой группы.

Электронная конфигурация *REE*:

иттрий – $[\text{Kr}]4d^15s^2$, лантан – $[\text{Xe}]5d^16s^2$,

а лантаноиды от церия до лютеция – $[\text{Xe}]4f^n5d^06s^2$,

где n возрастает от 1 до 14. Исключения – Ce, Gd и Lu,

у которых один электрон находится на подуровне $5d$ ($5d^1$):

у церия резкое сжатие и уменьшение энергии $4f$ -орбиталей

(сразу после лантана) недостаточно, чтобы избежать

заполнения $5d$ -подуровня, у гадолиния устойчив наполовину

заполненный $4f$ -подуровень, а у лютеция устойчив

целиком заполненный $4f$ -подуровень.

Для всех *REE* наиболее характерно валентное состояние +3.

Валентность +4 могут проявлять Ce, Pr и Tb, т.е. те элементы,

которые находятся после La, Ce и Gd, обладающих

$5d$ -электроном. Валентное состояние +2 известно

для Nd, Sm, Eu, Dy, Tm и Yb.

Минералогия *REE* – это практически полностью минералогия их соединений в трехвалентной форме: из 266 собственных минералов этих элементов только два содержат видообразующие *REE* не в трехвалентной форме, а именно четырехвалентный церий – это малораспространенный **церианит-(Ce)** $Ce^{4+}O_2$ (со структурой типа флюорита) и редчайший **стетиндит-(Ce)** $Ce^{4+}SiO_4$ (со структурой типа циркона).

Появление церианита или стетиндита однозначно указывает на высокоокислительные условия в минералообразующей системе. Двухвалентное состояние в минералах достоверно фиксируется у примесного европия, что и позволяет ему, за счет резкого увеличения ионного радиуса Eu^{2+} по сравнению с Eu^{3+} , отделяться от прочих *REE* в восстановительных условиях (хорошо известные в геохимии «европиевые аномалии»).

Собственных минералов у европия не зафиксировано.

Закономерное уменьшение ионных радиусов (для катионов одинакового заряда) в ряду лантаноидов с увеличением атомного номера от лантана до лютеция называется эффектом лантаноидного сжатия. Оно обусловлено тем, что увеличение числа нуклонов (и, соответственно, размера и заряда ядра) компенсируется одновременным ростом суммарного заряда электронов, причем направленность $4f$ -орбиталей приводит к неполному экранированию $4f^n$ -электронами как самих себя, так и других электронов от положительно заряженного ядра. В результате каждое увеличение заряда ядра на единицу приводит к усилению притяжения всей электронной оболочки к ядру, так что размер каждого иона немного уменьшается по сравнению с ионом предыдущего лантаноида. Как следствие, в ряду от La^{3+} к Lu^{3+} уменьшается степень ионности связи и, соответственно, основность (т.е. растет кислотность).

В результате проявления эффекта лантаноидного сжатия иттрий, обладающий по причине меньшего атомного номера и меньшим ионным радиусом, чем лантан, попадает по размеру в интервал Ln : Y^{3+} наиболее близок по размеру к Ho^{3+} . Другое следствие – элементы, идущие за лютецием, а именно гафний и далее тантал, оказываются по ионным радиусам близки к элементам, идущим за иттрием, а именно к цирконию и ниобию, соответственно. Это обстоятельство оказалось определяющим для геохимии гафния и сильно повлияло на геохимию тантала.

REE в подавляющем большинстве случаев входят в состав минералов не по отдельности, а совместно, что можно рассматривать как важнейшую особенность геохимии данной группы элементов.

На этом, в частности, основана современная номенклатура минералов редкоземельных элементов, впервые предложенная А. Левинсоном в 1966 г и затем модифицированная П. Бейлиссом и А. Левинсоном в 1988 г.

Собственно редкоземельным считается такой минерал, у которого хотя бы в одной структурной позиции сумма *REE* (= $L_n + Y$) преобладает над каждым из других компонентов (правило Левинсона). Элемент, преобладающий среди этих *REE*, считается для данного минерала видообразующим, и его химический символ записывается через дефис в скобках после названия минерала (суффикс-уточнитель Левинсона): например, монацит-(Ce) (произносится «монацит-церий»; название элемента не склоняется в устной речи при склонении названия минерала, например: «...в составе монацита-церий...»). При этом название «монацит» (без суффикса-уточнителя) повышается в иерархическом ранге от минерального вида до серии, а название минерального вида дается уже с уточнителем Левинсона. Так, серия алланита объединяет в настоящее время четыре минеральных вида: алланит-(Ce), алланит-(La), алланит-(Nd) и алланит-(Y).

Примеры

Состав катионов, совместно заселяющих позицию в минерале *Ddddd*, таков: $(\text{Ce}_{0.40}\text{Ca}_{0.30}\text{La}_{0.15}\text{Nd}_{0.10}\text{Y}_{0.05})$. Церий преобладает над кальцием, и не вызывает сомнения, что этот минерал является собственно редкоземельным, и его видовое название записывается: *Ddddd-(Ce)*.

Состав катионов, совместно заселяющих позицию в минерале *Xxxxx*, таков: $(\text{Ca}_{0.40}\text{Ce}_{0.30}\text{La}_{0.15}\text{Nd}_{0.10}\text{Y}_{0.05})$. Кальций преобладает над каждым из *REE* по отдельности, но сумма *REE* преобладает над кальцием и, таким образом, по правилу Левинсона этот минерал тоже считается собственно редкоземельным, и его видовое название записывается: *Xxxxx-(Ce)*.

В минерале *Zzzzz* состав катионов, совместно заселяющих позицию, таков: $(\text{Ca}_{0.55}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.15}\text{Y}_{0.05})$. Здесь кальций преобладает не только над каждым из *REE* по отдельности, но и над их суммой, следовательно, *Zzzzz* считается собственным минералом кальция, но не *REE*, и левинсоновский суффикс *-(Ce)* к его названию не прибавляется.

Соотношения индивидуальных *REE* могут очень сильно варьировать в различных минералах. Эти соотношения зависят от структурного типа и обстановки формирования минералов.

Характеристикой, определяющей кристаллохимическую индивидуальность каждого из REE^{3+} , является ионный радиус; особенности строения электронной оболочки влияют в сравнении с этим параметром незначительно. Эффект лантаноидного сжатия обуславливает сродство разных *REE* к различным координационным многогранникам (в соответствии с правилом Магнуса – Гольдшмидта, характерно уменьшение КЧ с ростом атомного номера в ряду *Ln*) и, соответственно, разным структурным типам соединений.

В химии и геохимии известны различные варианты подразделения ряда лантаноидов на части, соответствующие разным интервалам ионных радиусов REE^{3+} , и, как следствие, несколько разному поведению.

Наиболее отвечает эмпирическим закономерностям, выявленным в минералогии и геохимии REE , простое двучленное деление ряда лантаноидов на легкие ($LREE$ = light rare-earth elements: La–Eu) и тяжелые ($HREE$ = heavy rare-earth elements: Gd–Lu).

Иттрий по радиусу Y^{3+} попадает в середину второй подгруппы, которую часто называют иттриевой, т.к. в большинстве минералов, обогащенных $HREE$, наиболее распространенный в природе иттрий преобладает над каждым из $HREE$, а нередко и над их суммой.

Легкие лантаноиды часто называют цериевой подгруппой REE , по преобладанию церия над каждым из $LREE$ в большинстве их минералов.

Некоторые численные характеристики *REE*

20(16) 3(16) 49.	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
(1953.418(20) (t)	39	57	58	59	60	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
$r_i REE^{3+}$ (i, ⑨(2≠8))	1.02	1.16	1.14	1.13	1.11	1.08	1.07	1.05	1.04	1.03	1.02	1.00	0.99	0.985	0.975
12(17), 3(18), % 12·10 ⁻³	2.9	2.9	7.0	0.9	3.7	0.8	0.13	0.8	0.43	0.5	0.17	0.33	0.03	0.33	0.08
14(825), 3(194)(167)(14) 25(3)	91	34	109	-	25	2	-	1	-	-	-	-	-	4	-

Конечно же, наибольшим числом собственных минералов (109 видов) обладает самый распространенный из *REE* – церий.

Немного ему уступает иттрий (91) который, хоть и заметно менее распространен, но существенно отличается от церия по размеру, что во многих случаях затрудняет их изоморфизм.

Лантан (34 минерала) и неодим (25) заметно уступают им, в первую очередь потому что близки по радиусам к более распространенному церию и рассеиваются в его минералах. Из нечетных *Ln* только лантан имеет собственные минералы, и по их числу опережает более распространенный в природе неодим. Это связано с тем, что La^{3+} – самый крупный катион из трехвалентных *REE*, что способствует его преимущественному накоплению в структурах минералов с наиболее крупноразмерными позициями. Положение же неодима – в промежутке между церием и иттрием – в этом отношении «невыгодное»: он рассеивается в минералах обоих этих элементов.

Иттербий, несмотря на низкий кларк, имеет 4 собственных минерала. Он обладает самым малым среди четных *Ln* размером, благодаря чему эффективно накапливается в минералах с малообъемными катионными позициями, где иногда достигает концентраций больших, чем у иттрия.

Расширению разнообразия минералов лантана и неодима сильно способствуют окислительные обстановки, когда их главный «конкурент» – церий окисляется до Ce^{4+} и не участвует в образовании минералов REE^{3+} (полное окисление Ce, когда может возникать ассоциация церианита с бесцериевыми La- и/или Nd-доминантными фазами) или же участвует в слабой степени (частичное окисление Ce). Так, среди 34 собственных минералов лантана и 25 минералов неодима по шесть не имеют цериевых аналогов: это андросит-(La), иракиит-(La), **галениусит-(La)**, **козоит-(La)**, **паратумит-(La)**, **ставелотит-(La)**, аскагенит-(Nd), карлгизекит-(Nd), **гусинит-(Nd)**, **козоит-(Nd)**, **шуилингит-(Nd)**, **шабаумит-(Nd)**.

Из этих двенадцати минеральных видов восемь (по четыре для La и Nd: даны жирным курсивом) известны только в окислительных обстановках, в основном гипергенных.

Все *REE*, кроме Ce и Y, можно назвать рассеянными элементами.

У восьми из них (Pr, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) пока неизвестно собственных минеральных видов, а распространенность собственных минералов La, Nd, Sm, Gd и Yb в целом несопоставимо меньше, чем минералов Ce и Y.

Из «нецериевых» и «неиттриевых» минералов *REE* сколь-либо распространен в природе только давидит-(La).

У элементов, с которыми REE^{3+} наиболее часто образуют изоморфно-смешанные кристаллы, ионные радиусы для КЧ=8 следующие (Å):

Ca^{2+} 1.12

Na^{+} 1.18

Sr^{2+} 1.26

Th^{4+} 1.05

U^{4+} 1.00

Изредка наблюдается изоморфизм REE^{3+} с Sc, Zr, Ba, имеющими для КЧ=8 следующие ионные радиусы (Å):

Sc^{3+} 0.87

Zr^{4+} 0.84

Ba^{2+} 1.42

Роль других элементов в изоморфизме с REE в минералах (халькофильные Pb, Bi; очень крупный K и, наоборот, мелкие Mn, Fe и др.) незначительна.

Как можно видеть, вовнутрь интервала ионных радиусов REE^{3+} (0.97–1.16 Å) попадают петрогенный Ca и малораспространенные U и Th, а прочие литофильные металлы демонстрируют значения, выходящие за его пределы. Распространенность в минералах изоморфных замещений REE на другие элементы хорошо коррелирует с соотношениями ионных радиусов.

Кальций – главный элемент, с которым бывают изоморфны *REE* всего ряда. Это петрогенный металл, и подавляющая часть рассеянных *REE* в природе связана именно с ним. Большое количество редкоземельных минералов образует полные ряды твердых растворов с изоструктурными или структурно близкими кальциевыми аналогами (надгруппа апатита, группы эпидота, пирохлора, крандаллита, гадолинита, гелландита, анкилита, миксита и др.). Впрочем, упорядочение Ca и *REE* также весьма обычно, как правило, частичное (надгруппа апатита, группы эпидота, бербанкита, мозандрита и др.), но иногда практически полное (надгруппа бастнезита–фатерита, группа беловита и др.).

Торий – постоянный спутник *REE* всего ряда, характерный для любых редкоземельных минералов. Как правило торий присутствует в виде примеси, иногда значительной, в минералах *REE*, но бывает и наоборот. Известны полные изоморфные ряды между изоструктурными редкоземельными и ториевыми минералами: стенstrupин-(Ce)–торостенstrupин, монацит-(Ce)–хаттонит. Случаев сколь-либо существенного упорядочения Th и *REE* в минералах неизвестно.

Уран по радиусу меньше тория, и он по сравнению с ним уже заметно сильнее тяготеет к минералам Y и *HREE*. Яркий пример – разделение U и Th между редкоземельными минералами (в т.ч. сосуществующими), имеющими один тип химической формулы, но разные структуры и, соответственно, разные составы *REE*. Так, в одних и тех же породах примесным ураном обогащаются ксенотим-(Y) YPO_4 и эвксенит-(Y) $Y(Ti,Nb)_2O_6$, а торием – монацит-(Ce) $CePO_4$ и эшинит-(Ce) $Ce(Ti,Nb)_2O_6$. В минералах группы кричтонита U изоморфен с Y и *HREE*, тогда как *LREE* обособливаются в другой позиции структуры.

Изоморфизм редкоземельных элементов с **натрием** – не очень частое явление в природе в силу разницы между ними не только в радиусе, но и значительной – в заряде. Он характерен в основном для минералов с крупными полостями в структурах. Однако, среди примеров, где такой изоморфизм проявлен – очень широко распространенные минералы: оксиды групп перовскита (в первую очередь лопарит) и пирохлора, силикаты группы эвдиалита. Na^+ – более крупный катион, чем REE^{3+} , и изоморфизм с ним характерен в основном для LREE . В большинстве минералов Na и REE упорядочены.

Сходная ситуация – со **стронцием**, еще более крупным, чем натрий, но имеющим более близкий к REE заряд +2. Широкий изоморфизм REE и Sr фиксируется в минералах групп бербанкита, анкилита, чевкинита–перрьерита, эвдиалита, крандаллита, перовскита, маккельвиита, кричтонита, и во всех случаях это LREE , обычно с $\text{La} > \text{Nd}$. Когда REE входят в качестве примеси в стронциевые минералы, то обычна ситуация с преобладанием La и над Ce . В некоторых минералах REE и Sr четко упорядочиваются (группы нордита и беловита, дациншанит).

Всё сказанное о стронции относится и к **барью**, только с учетом того, что его изоморфизм с REE проявлен намного слабее в силу большей разницы в размерах. Вхождение Ba совместно с REE в одну позицию зафиксировано в карбонатах групп бербанкита и маккельвиита (где вместе с ними обычно находится и Sr). Четкое упорядочение Ba и REE характерно для слоистых карбонатов надгруппы бастнезита–фатерита, силикатов группы джоакинита и ряда других минералов.

Скандий практически не входит в минералы *REE* в силу своего намного меньшего размера, но *Y* и *HREE* известны как существенные примеси в тортвейтите $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ – самом распространенном скандиевом минерале.

Сходная ситуация с **цирконием**: примесные *Y* и *HREE* обычны для циркона (иногда входят вместе с фосфором: ксенотимовая схема изоморфизма $\text{Y}^{3+} + \text{P}^{5+} \rightarrow \text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+}$), а для других минералов изоморфизм *Zr* и *REE* незначителен – если они и присутствуют в минерале вместе, то в разных структурных позициях: группа эвдиалита, цирконолит, сазыкинаит-(*Y*).
Случай сазыкинаита-(*Y*) интересен тем, что в этом представителе группы илерита наблюдается упорядоченное заселение Zr^{4+} и $(\text{Y}, \text{HREE}, \text{LREE})^{3+}$ двух структурных позиций, которые в илерите эквивалентны и заняты только *Zr*. Переход от илерита к сазыкинаиту сопровождается также вхождением еще одного катиона Na^+ для достижения зарядовой компенсации: $2\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \rightarrow \text{Na}_5(\text{Y}, \text{HREE}, \text{LREE})\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$.
Близкий пример упорядочения $(\text{Y}, \text{HREE}, \text{LREE})$ и *Zr* демонстрирует пара карбонато-фосфатов питит-(*Y*)–рамикит-(*Y*).

По степени постоянства соотношений между *REE* принято делить редкоземельные минералы на селективные и комплексные.

Для селективных характерны достаточно устойчивые спектры *REE* с ярко выраженным максимумом, воспроизводящиеся в разных объектах. Комплексные минералы способны концентрировать практически весь ряд лантаноидов, и состав *REE* в них может сильно варьировать в зависимости от условий образования.

Фактически, для второй группы минералов лучше подходит название не «комплексные», а “безразличные”, т.к. они *не стремятся к накоплению всех REE*, а просто лучше отражают соотношения этих элементов в минералообразующей среде, в противоположность минералам селективным.

«Полностью комплексные» минералы, т.е. такие, где соотношения *REE* хоть сколь-либо приближались бы к таким, что соответствуют соотношениям кларковых значений, среди собственных редкоземельных минералов не встречаются: влияние кристаллохимического фактора всегда перевешивает. Кристалл выступает эффективным сепаратором, накапливая в первую очередь те из *REE*, к которым его структурный тип имеет наибольшее сродство (через размеры и конфигурацию катионных полиэдров). «Неподходящие» для данного структурного типа *REE* нередко формируют в этой же ассоциации собственные фазы. Хороший пример – обогащенные *REE* обеих подгрупп и фосфором гранитные пегматиты или альпийские жилы: в них образуются тесно ассоциирующие между собой монацит-(Ce) (Ce,La,Nd,Pr,Sm)PO₄ и ксенотим-(Y) (Y,HREE)PO₄, а количественные соотношения этих фосфатов отражают соотношения соответствующих *REE* в минералообразующей системе. Таким образом, если анализ представительной валовой пробы породы показывает близкие к кларковым соотношения *REE*, а в породе присутствуют собственные минералы этих элементов, то их скорее всего окажется минимум два. В общем случае, всё более комплексными становятся составы *REE* в минералах с понижением содержаний этих элементов, в соответствии с общими правилами изоморфизма. При низких концентрациях *REE* (не более тысячных – сотых долей %) в породообразующих минералах (пироксены, амфиболы, плагиоклазы и др.) уже можно встретить полный спектр редкоземельных элементов в соотношениях, близких к кларковым.

Это очень яркий пример того, как распределение элементов по фазам в концентрированном состоянии (собственные минералы или минералы с большими – целые мас.% – примесями этих элементов) отличается от их распределения в виде малых примесей.

Практическое следствие: обнаружив при электронно-зондовом исследовании редкоземельный минерал с необычным составом REE, не надо торопиться делать вывод о геохимической специализации всей минералообразующей системы; следует помнить о факторе селективности собственных минералов REE и постараться найти в этой же ассоциации другие редкоземельные фазы, чтобы изучить состав REE и в них.

Распространенность среди редкоземельных минералов таких, в которых были бы сопоставимы содержания Ce и Y, сравнительно невелика. Такие примеры известны у представителей групп эпидота (алланитов), гадолинита, бастнезита, миксита (агардитов), чухровита, эшинита, у остальных же редки или неизвестны вообще. В целом, среди всего разнообразия собственных минералов *REE* преобладают селективные – накапливающие в основном элементы цериевой или же иттриевой подгрупп.

Степень селективности может быть различной. Ее можно оценить эмпирически, статистическим методом на материале представительной выборки анализов – сравнивая соотношения различных *REE* в минерале (или нескольких минералах, принадлежащих к одному структурному типу) из разных геологических объектов. В какой-то мере отражает степень селективности факт существования минералов одного структурного типа с разными максимумами *REE*: например, в серии алланита известны минеральные виды с Ce-, La-, Nd- и Y-максимумами *REE*, а у другого достаточно распространенного силиката – чевкинита только с Ce-максимумом. Для тех серий, в которых известны минеральные виды с разными максимумами *REE* на характер и степень селективности указывает относительная распространенность минералов: так, алланит-(Ce) широко распространен, тогда как алланит-(Y) редок, а для пары гадолинит-(Ce)–гадолинит-(Y) наблюдается обратная картина. Трудно назвать случай, когда иттриевые и цериевые минералы одного и того же структурного типа имели бы близкую степень распространенности в природе.

Есть только 12 структурных типов (архетипов) минералов *REE*, для которых известны как Ce-, так и Y-доминантные виды (для большинства из них – еще и с другими максимумами *REE*). Среди них пять имеют резко выраженную иттриевую специфику: это структурные архетипы гадолинита, фергюсонита, структурные типы ксенотима (встречены только ванадатные представители структурного типа ксенотима с *LREE*-максимумами – уэкфилдиты, тогда как для фосфатных и арсенатных минералов известны лишь Y- или Yb-максимумы *REE*), гагаринита и чухровита. У структурных архетипов гелландита и эшинита иттриевая специфика выражена не так резко, но все же о ней можно говорить. Резкую цериевую специфику имеют структурные архетипы алланита, апатита, типы бастнезита и синхизита, несколько менее выраженную – тип агардита.

Все прочие минералы (представители других структурных типов) еще более селективны в отношении одной из двух групп. У них зафиксированы только минералы с *LREE*- или же *Y/HREE*-максимумами. Иногда наблюдаются и отчетливо выраженное сродство к какому-либо определенному элементу. Так, «при прочих равных», неодимом избирательно обогащаются эшиниты, фосинаит, а из минералов, где *REE* являются значительными примесями – цирконолиты. Сродство к лантану имеют представители структурных типов кричтонита, нордита, бербанкита, стронциевые и бариевый члены группы беловита, а из минералов с примесными *REE* – минералы ряда ольгита, стронцианит. Ксенотим, кайсикхит, кейвииты, а из минералов с примесными *REE* тортвейтит обогащаются иттербием.

Это однозначно говорит в пользу того, что **любой собственно редкоземельный минерал в той или иной мере селективен, т.е. «в одиночку» не может реально отражать соотношений *REE* в минералообразующей системе.**

Отдельного упоминания заслуживают минералы, в чьих структурах одновременно присутствуют разноразмерные катионные позиции, каждая из которых заселяется *REE* со своим составом. В этом случае может наблюдаться двойной максимум в спектре *REE*, причем иногда такой, что, если не знать причину этого явления, не укладывается в представления о кристаллохимическом поведении *REE*: например, (La+Y)-максимум при резком Nd-минимуме в давидите или доннейите. Такие минералы, действительно, в целом более «комплексны», чем те, где *REE* заселяют однотипные позиции, но это не истинная «комплексность», а «двойная селективность», носящая просто более сложный характер. Таких примеров в природе немного: это оксиды группы кричтонита, карбонаты ряда маккельвиит–доннейит, флюоритоподобный фторид твейтит.

Из 266 собственных минералов *REE* наиболее многочисленны силикаты – 109 видов. Интересно, что среди них только два имеют Nd-максимум *REE* – это представители группы эпидота алланит-(Nd) и аскагенит-(Nd), причем оба они открыты в месторождении Аскаген (Вермланд, Швеция). В то же время, среди редкоземельных силикатов немало La-доминантных минералов.

На втором месте после силикатов – карбонаты (59 видов), затем идут оксиды (36), фосфаты (26), арсенаты (13), фториды (10), а на долю представителей остальных химических классов приходится совсем мало. Интересно, что из четырех сульфатов *REE* три относятся к оксалато-сульфатам (встречены в единственном месте, в зоне выветривания филлитов с *REE* в Алум Кейв Блафф, Теннесси, США). Фосфаты, арсенаты и карбонаты отличаются наибольшим разнообразием видообразующих *REE*, отчасти из-за того, что многие из них формируются в зоне гипергенеза, где в силу окислительных условий La и Nd «уходят из-под диктата» Ce.



Зугшунстит-(Ce) $\text{CeAl}(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
Алум Кейв Блафф, Теннесси, США.

В целом же минералогия *REE* – это главным образом минералогия эндогенных образований. В них формируются наибольшее разнообразие редкоземельных минералов и их крупнейшие скопления. Наиболее богата ими щелочная формация, но, прежде чем говорить о ней, кратко рассмотрим остальные.

В кислых магматических, особенно интрузивных породах присутствуют собственные минералы *REE* в качестве характерных акцессориев: обычны монацит-(Ce), ксенотим-(Y), алланит-(Ce), реже в этой роли выступают бастнезит-(Ce), гадолинит-(Y) и некоторые другие минералы.

Этим *REE* отличаются от низковалентных литофильных редких металлов, у которых собственные минералы на магматическом этапе не образуются (Rb, Cs, Sr, Ba) или редки (Li, Be).

REE проявляют в этом отношении сходство с Zr и Nb, которые тоже дают собственную акцессорную минерализацию в гранитоидах.

Однако, заметная часть *REE* здесь также рассеивается – в основном в акцессорных апатите, цирконе, флюорите, эпидоте и др.

Крупных обособлений и существенных скоплений минералов *REE* в этой формации нет, хотя монацит гранитов и является россыпеобразующим (но это уже другой, экзогенный механизм концентрирования).

Из дифференциатов нормальной (по щелочности) гранитоидной магмы наиболее интересны с точки зрения минерализации *REE* гранитные пегматиты редкоземельного типа (иногда встречаются переходные типы пегматитов – от редкоземельных к керамическим, слюдяным, редкометальным), в первую очередь глубинные, бесполостные. В них встречаются крупнейшие – до десятков сантиметров и даже до метра – индивиды алланита-(Ce), ненамного уступающие им обособления монацита-(Ce), иттриевых титано-ниобатов: самарскита-(Y), минералов ряда эвксенит-(Y)–поликраз-(Y), нередко много ксенотима-(Y), встречаются обогащенные *REE* фториды. Они ассоциируют с калиевым полевым шпатом, кварцем, биотитом, гранатами ряда альмандин–спессартин, цирконом, колумбитом, шерлом, бериллом и др. Такие пегматиты развиты на Балтийском щите (районы Питкяранты и Алакуртти в Карелии, Южная Норвегия, Швеция и др.), на Урале (пегматиты Адуйского массива), в США, на Мадагаскаре, в Бразилии и др. Связанные с гранитоидами нормального ряда метасоматиты и гидротермалиты (грейзены, цвиттеры, альбититы, кварц-полевошпатовые и кварцевые жилы) редко несут сколь-либо значимую редкоземельную минерализацию.

Другие магматические породы нормальной щелочности – от ультраосновных до средних – также малоинтересны в отношении минералогии *REE*.

Среди метаморфогенных образований выделяется редкоземельная минерализация в жилах альпийского типа, но не богатством, а своеобразием. Чаще всего здесь встречаются те же фазы, что и в гранитных пегматитах – монацит-(Ce), ксенотим-(Y), алланит-(Ce), но в дополнение к ним мы можем видеть и совсем другие минералы. Отметим алюмофосфаты группы флоренсита (со всеми известными у них максимумами *REE*), арсенатную минерализацию (черновит, гаспарит, червандонит), бастнезит и *CaREE*-фторкарбонаты, кайнозит, многочисленные титано-ниобаты, в основном иттриевые (фергусонит, эшинит и др.), хинганит-(Y) и ряд других минералов. Такие проявления типичны для хрусталоносных жил Приполярного Урала, Австрийских, Швейцарских и Итальянских Альп. В тех же районах развита и *REE*-минерализация, связанная с высокомарганцевыми метаморфитами. Здесь можно встретить не только черновит, но и другие эндогенные редкоземельные арсенаты (арсенофлоренсит, ретциан, параниит), *MnREE*-члены группы эпидота. Наконец, метаморфогенные монацитовые скопления возникают за счет древних россыпей монацита.

В поверхностных условиях *REE* в целом весьма малоподвижны, что сильно ограничивает круг обстановок, где формируется их гипергенная минерализация. Она в основном возникает непосредственно там, где выветриваются эндогенные образования, богатые их неустойчивыми к химическому разложению минералами.

Монацит устойчив к выветриванию. При разрушении монацитсодержащих гранитов и их производных, а также некоторых щелочных пород возникают обогащенные монацитом-(Ce) россыпи – «монацитовые пески».

Прибрежно-морские россыпи монацита (Австралия, Бразилия, Индия, Шри Ланка, США, Индонезия, Таиланд и др.) до недавнего времени служили важнейшим источником *REE* и Th. В некоторых местах на Атлантическом побережье Бразилии тяжелая фракция песков содержит до 60% монацита-(Ce).

Трудноразлагаемыми в поверхностных условиях являются и ксенотим, алланит, лопарит: они разрушаются в основном механически, путем постепенного истирания в россыпях.

Экзогенные минералы *REE* в значительных количествах могут возникнуть в тех объектах, где выветриваются скопления редкоземельных карбонатов, а также породы, содержащие много *REE* в виде существенных примесей в нестойких минералах: апатите, щелочных силикатах. Это в первую очередь коры выветривания на щелочных породах, особенно карбонатитах, и осадочно-диагенетические образования поблизости от таких объектов. Лучшим осадителем для *REE* в холодных водных растворах в природе служит анион PO_4^{3-} (впрочем, это в значительной мере справедливо и для высокотемпературных эндогенных систем), и, соответственно, главная форма нахождения этих элементов в таких объектах – фосфаты, в первую очередь водные: члены группы рабдофана (*LREE*) и чёрчит-(Y) (Y и *HREE*). Нередки здесь и минералы группы флоренсита, а часть *REE* рассеивается в гипергенном апатите. Кристаллизация монацита непосредственно из холодных вод затруднена, но он может возникать путем посткристаллизационного преобразования рабдофана (т.н. «куларит», «серый монацит»), в т.ч. при диагенезе.

Формируются гипергенным путем также арсенаты (в зоне окисления месторождений с первичной мышьяковой минерализацией) и карбонаты *REE*, но не силикаты. Типичная ситуация здесь – отделение церия от прочих *REE* и формирование низкоцериевых вплоть до бесцериевых La- и/или Nd-доминантных минералов, часто в ассоциации с церианитом-(Ce), не содержащим других *REE*. Такая минерализация характерна для кор выветривания *REE*-носных объектов Бразилии (Араша), Северного Казахстана (Кундыбай), Якутии (Депутатский район; Томторский щелочной массив), Восточной Африки.

В зоне окисления рудных (халькогенидных) месторождений, обогащенных *REE* (источником которых чаще являются не сами руды, а вмещающие кислые или щелочные породы), встречаются в небольших количествах минералы *REE* с такими катионами, как Cu^{2+} (агардиты и др.), Pb^{2+} , UO_2^{2+} – арсенаты, фосфаты, карбонаты. Таковы Лаврион в Греции, Парату в Южной Австралии, богатые урановые месторождения Катанги (Шинколобве, Камото) в ДР Конго.

Игольчатый агардит-(Nd)
с конихальцитом.
Имперал Майн, Невада, США.



Щелочная формация наиболее богата редкоземельными минералами – как по разнообразию, так и по массе. Практически все коренные месторождения *REE* (в т.ч. все крупные) генетически связаны со щелочными породами.

Редкоземельная минерализация присутствует в щелочных массивах всех типов.

Переход от нормальных гранитоидов к щелочным сопровождается существенным ростом роли редкоземельных минералов как в самих этих магматических породах, так и, в еще большей степени, в их дифференциатах: пегматитах и особенно метасоматитах – альбититах, кварц-полевошпатовых и других. Редкоземельная минерализация здесь весьма разнообразна. Типичны фториды – обогащенный *REE* флюорит («иттрофлюорит») и гагаринит-(Y) становятся потенциально промышленными минералами, могут появляться твейтит-(Y) и флюоцерит-(Ce). Обычны монацит-(Ce), алланит-(Ce), бастнезит-(Ce), ксенотим-(Y), минералы рядов гадолинит-(Y)–хинганит-(Y) и бритолит-(Y)–фторбритолит-(Y), чевкинит-(Ce), редкоземельные титано-ниобаты: фергюсонит-(Y), эшинит-(Y), поликраз-(Y), цериопироклор-(Ce) и др. Характерные ассоциирующие минералы – кварц, щелочные полевые шпаты, железистый биотит, флюорит, циркон, торит, магнетит, иногда (в разных случаях) эгирин, амфиболы ряда арфведсонит–рибекит, криолит, гентгельвин, астрофиллит и др. Такие объекты известны в Туве (Арыскан; Улуг-Танзек), Забайкалье (Катугин), Вост. Казахстане (Верхнее Эспе), на Кольском полуострове (многочисленные проявления, связанные с Западно-Кейвским массивом), в Северной Норвегии (Тисфьорд), Монголии (Халдзан-Бурэгтэг), Канаде (Стрейндж Лейк) и др. Щелочные граниты плато Джос и соседних районов в Нигерии служат источником промышленных комплексных редкометальных россыпных месторождений, и важным компонентом здесь выступает монацит-(Ce).

К массивам щелочных сиенитов и миаскитов приурочены богатые и иногда крупные проявления редкоземельной минерализации. В первую очередь она локализована в метасоматитах этих пород, в т.ч. контактовых – фенитах. С калиево-полевошпатовыми, биотит-полевошпатовыми, пироксен/амфибол-полевошпатовыми, кварц-полевошпатовыми, нефелин-полевошпатовыми метасоматитами массивов этой формации связаны скопления монацита-(Ce), бастнезита-(Ce), минералов ряда бритолит-(Ce)–фторбритолит-(Ce), алланита-(Ce), чевкинита-(Ce), эшинита-(Ce). С ними тесно ассоциируют циркон, ильменит, апатит, кальцит, флюорит, рутил (ильменорутил), титанит, магнетит, торит, пирохлор, сульфиды Fe и Cu. Иттриевая минерализация для этих объектов нехарактерна: Y и *HREE* в основном рассеяны в минералах *LREE*. «Классические» проявления этого типа находятся в Вишневых и Потанинских горах на Южном Урале, в Туве (щелочные массивы нагорья Сангилен: Дугду, Коргеретаба, Пичехоль и др.), в Приазовье (Украина), Корее и др.

Именно с щелочными сиенитами связаны карбонатитовые месторождения *REE*. К этой формации относятся два самых больших из богатых редкоземельных месторождений: крупнейшее в мире – Баян-Обо (Внутренняя Монголия, Китай; комплексные руды – *REE*, Nb, Fe, флюорит) и второе по запасам – Маунтин Пасс (Калифорния, США; чисто редкоземельное). С кальцитовыми и доломитовыми карбонатитами здесь связаны огромные, богатые скопления бастнезита-(Ce). В подчиненных количествах на Маунтин Пасс присутствуют монацит-(Ce), паризит-(Ce), барит, сидерит, стронцианит, флюорит, кварц, сульфиды, гематит. Руды Баян-Обо полиминеральные: кроме бастнезита-(Ce), значимую роль в качестве носителей *REE* в разных участках играют монацит-(Ce), Ba*REE*-фторкарбонаты [хуанхит-(Ce), цебаит-(Ce)], титано-ниобаты серии эшинит–ниобозшинит, ниобаты серии фергюсонита, силикаты ряда бритолита. С ними ассоциируют флюорит, магнетит, гематит, эгирин, амфиболы, пироклор и др.; значительную роль в концентрировании *REE* здесь сыграл гидротермальный процесс.

Жила бастнезитового карбонатита в борту карьера на месторождении Маунтин Пасс, Калифорния, США.



По сравнению с Маунтин Пасс, где состав *REE* в минералах преимущественно лантан-цериевый с подчиненной ролью Nd и незначительными содержаниями Y и *HREE*, руды Баян-Обо отчетливо обогащены неодимом (в большинстве минералов $Nd > La$, а иногда – особенно в эшинитах и фергусонитах – неодим становится доминирующим *REE*) и заметно – Y и *HREE*. С щелочно-сиенитовой формацией связаны и другие карбонатитовые месторождения REE, иногда с Fe, Sr, баритом: Карасуг в Туве, Минсонг и Дайнай в Китае, Нам-Се во Вьетнаме, Мушугай-Худук в Монголии, Амба-Донгар в Индии, Калькфельд в Намибии, Канганкунде в ЮАР, Салмон Бед в США и пр.

Карбонатиты и других типов, другой генетической приуроченности тоже бывают резко обогащены *REE*. В частности, это кальцитовые, реже доломитовые карбонатиты, связанные с щелочно-ультраосновными и агпайтовыми нефелин-сиенитовыми массивами зон тектоно-магматической активизации древних платформ. Таковы, например, массивы Карело-Кольской щелочной провинции (Вуориярви, Салланлатва, Себлявр, Хибины) и Якутии (Горное Озеро, Арбарастах). Большая часть *REE* здесь входит в состав карбонатов – ранних (бербанкит, карбоцернаит: «несобственные» минералы *REE*) и поздних, гидротермальных [синхизит-(Ce), анкилит-(Ce) и др.].

В магматических силикатных породах с ростом щелочности поведение *REE* существенно меняется. В отличие от гранитоидов, сиенитов, миаскитов, карбонатитов, где *REE* концентрируются в значительной мере в виде собственных фаз – акцессорных монацита, ксенотима, алланита, бастнезита, агпаитовые нефелиновые сиениты содержат главным образом минералы, в которых эти элементы являются примесными, рассеиваясь в позициях Са (апатит, ринкит, титанит) или Na (эвдиалит, лопарит). Лишь при экстремально высокой щелочности, в ультраагпаитовых породах вновь появляются собственные фазы *REE* (стенструпин, витусит). Примерами являются три крупнейших агпаитовых фельдшпатоидно-сиенитовых массива – Хибины, Ловозеро (Кольский п-ов) и Илимаусак (Ю. Гренландия). Главное разнообразие редкоземельных минералов формируется здесь уже на самых поздних постмагматических стадиях: в позднепегматитовых и гидротермальных ассоциациях.

Минерализация эта весьма специфична и практически не перекрывается по видовому составу с объектами других генетических типов. Резко преобладают, как по разнообразию, так и по массе, минералы *LREE*, но иногда появляются и скопления собственных иттриевых фаз, обогащенных *HREE* [шомиокит-(Y): Ловозеро; сазыкинаит-(Y), карбонаты группы маккельвиита – Хибины]. Бесщелочные минералы *REE* здесь редки и приурочены преимущественно к самым поздним стадиям, когда щелочность спадает: это в основном члены серий рабдофана, монацита, анкилита, *BaREE*- и *CaREE*-фторкарбонаты. Для высокоагпаитовых пегматитов и гидротермалитов характерны натриево-редкоземельные фосфаты [члены группы беловита, витусит-(Ce)] фосфато-силикаты [стенструпин-(Ce), фосинаит-(Ce)], силикаты (минералы групп ринкита, нордита), карбонаты (члены групп бербанкита, маккельвиита, карбоцернаит и др.).

В целом, щелочность представляется важнейшим фактором в генетической кристаллохимии редкоземельных элементов.

Отметим два ключевых момента в геохимии *REE* в высокощелочных пегматитах и гидротермалитах, а также в позднекарбонатитовых ассоциациях:

- 1) очень высокие концентрации *REE* – до целых процентов от объема породы;
- 2) вхождение *REE* преимущественно в собственные минералы, очень разнообразные по составу и структуре.

Таким образом, поведение *REE* при переходе от агпаитовых магматических пород, где эти элементы практически полностью рассеяны, к их производным принципиально различается. Нахождение в основном в виде собственных фаз обуславливает ведущую роль кристаллохимического фактора в геохимии *REE* в высокощелочных пегматитах и гидротермалитах, которую ярко подчеркивают следующие факты:

1. Распространение минералов с высокоупорядоченными кристаллическими структурами при сложном, многокомпонентном составе (представители групп нордита, беловита, илерита и др., где *REE* занимают собственные позиции, отделяясь от Ca, Sr, Na и др.).

2. Широкое развитие минералов с аномальными для природных объектов спектрами *REE* – такими, которые противоречат относительной распространенности этих элементов, но легко объясняются с кристаллохимической точки зрения. Примеры:

а). устойчивая лантановая аномалия в минералах поздних образований Хибинского массива;

б). практически полное разделение легких лантаноидов – La и Nd между одновременно кристаллизующимися минералами;

в). изменение соотношений *REE* в пределах протяженных рядов твердых растворов: закономерный рост La/Ce- и La/Nd-отношений при увеличении Sr/Ca-отношения в рядах анкилит–кальциоанкилит и апатит–стронадельфит, и роста концентрации Th в ряду стенструпин–торостенструпин;

г). количественные соотношения второстепенных *REE* в минералах, которые часто определяются только близостью их ионного радиуса к иону-“хозяину” и сильно отклоняются от обычных величин: повышенное содержание Ho в шомиоките-(Y), равные содержания Pr и Nd в беловите-(La), преобладание Pr над Nd в кухаренкоите-(La);

д). практически полное отсутствие “безразличных” (комплексных) минералов, в отличие от магматических и метаморфических пород, а также от производных гранитоидов, сиенитов, миаскитов.

3. Проявление “кристаллохимических трендов” – особого типа эволюции состава минерала, выраженного в понижении в нем со временем содержаний компонентов, наиболее подходящих по ионному радиусу для вхождения в данную структуру, за счет преимущественного вычерпывания их растущим в закрытой системе кристаллом.

На пегматитово-гидротермальном этапе эволюция состава минералов *REE* указывает на закрытость системы. Обнаружено своеобразное явление, выраженное в закономерном изменении состава *REE* в минералах со временем. Для всех изученных иттриевых минералов, а также минералов группы ринкита характерен сдвиг состава *REE* со временем в сторону увеличения роли более легких лантаноидов, а для перовскитоподобных минералов, нордита, анкилита из тех же объектов – наоборот. Эти явления зафиксированы в минералах из Хибинского, Ловозерского и Илимаусакского массивов: в зональных кристаллах (шомиокит, сазыкинаит, анкилит, нордит, минералы группы перовскита, эвдиалит), в эпитаксических сростаниях (минералы семейства маккельвиита), при смене генераций (ряд ринкит–накарениобсит, эвдиалит). Из этого видно, что направление эволюции состава *REE* строго связано с характером селективности минералов. Такие тенденции, устойчиво проявляющиеся в разных условиях, не могут быть объяснены воздействием на кристалл внешних факторов (чем чаще всего в геологической литературе объясняют возникновение концентрической зональности минеральных индивидов). Они удовлетворительно объясняются только кристаллохимическими особенностями самих минералов, диктующими коэффициенты распределения отдельных лантаноидов между кристаллом и жидкой (флюидной) фазой.

Другими словами, мы имеем дело с воздействием растущего кристалла как сепаратора вещества на состав минералообразующей среды – преимущественным вычерпыванием тех компонентов, которые являются наиболее подходящими по своим характеристикам для вхождения в данную структуру (возможность этого экспериментально и теоретически обоснована Ю.К. Воробьевым, 1990). В закрытой системе минералообразующая среда будет обедняться такими компонентами быстрее, чем другими, что и приведет к соответствующим изменениям в составе кристаллов. Для REE^{3+} ключевой характеристикой является ионный радиус, определяющий сродство к отдельным REE того или иного структурного типа. Описываемый тип эволюции состава минералов можно назвать “кристаллохимическим трендом”, чтобы подчеркнуть определяющую роль структурных особенностей самого кристалла в изменении его состава (появлении зональности). Именно группа редкоземельных элементов оказалась наиболее удобным объектом для наблюдения этого явления. Важнейшим условием для реализации “кристаллохимических трендов” является закрытость минералообразующей системы.

Богатство минералогии, а вслед за тем и своеобразие геохимии редкоземельных элементов в высокощелочных постмагматических системах обусловлено в первую очередь тем, что здесь в очень значительной степени, подчас почти полностью, нарушена подчинительная кристаллохимическая связь *REE* с Ca. Для минералов с низкоплотными структурами в агпаитовых породах характерен изоморфизм *REE* во внекаркасных позициях не с Ca, а с Na. Так, очень типичен парагенезис практически бескальциевого сложного осида с каркасной структурой – лопарита $(Na, LREE)(Ti, Nb)O_3$ с низкоредкоземельным апатитом. Еще более показателен пример эвдиалитов, где *REE* избирательно концентрируются в позиции *N*(4) вместе с Na, Sr, K, а не в кальциевых позициях *M*(1). В ультраагпаитовых породах и пегматитах отсутствуют такие обычные для других природных объектов концентраторы *REE* (здесь их правильнее будет назвать их не концентраторами, а “рассеивателями”), как кальцит, флюорит, титанит и др. Место «обычного» апатита в ультраагпаитовых объектах занимают Na, Ca-фосфаты, в составе которых *REE* отсутствуют (накафит, нефедовит и др.), и обогащенные Sr члены надгруппы апатита, а также Na*REE*-фосфаты: в структурах и тех, и других *REE* обособливаются (беловит, витусит и др). Упорядоченное распределение Ca и *REE* характерно для фосфатосиликатов стенструпина и фосинаита. В минералах высокощелочных ассоциаций, обладающих плотными структурами, *REE* чаще оказываются изоморфны со Sr, чем с Ca. Так, в бербанките, карбоцернаите и витусите из ультраагпаитовых гидротермалитов Хибин примесь Ca входит в позиции Na (*KЧ* = 6-8), тогда как *REE* и Sr – в позиции с более высокими координационными числами.

Дальнейшее понижение температуры, сопровождающее переход к низкощелочным гидротермалитам, еще более усиливает «антагонизм» Ca и *REE*. В минералах этих образований редкоземельные элементы обособлены или же изоморфны с более крупными катионами Sr и даже Ba, а не с Ca: так, поздние пирохлоры обогащены *REE*, Sr, Ba и обеднены Ca; широко распространен анкилит, где *LREE* и Sr занимают единую позицию, а кальциоанкилит редок; часто встречаются Ca,*REE*-упорядоченные фторкарбонаты полисоматического семейства фатерита – бастнезита; поздние генерации апатита резко обеднены *REE*; для поздних гидротермалитов Хибин и Ловозера типичны низкокальциевые эшинит-(Ce) и лукасит-(Ce) – диморфные ниобо-титанаты.

Итак, рост щелочности и падение температуры – два главных внешних фактора, которые в совокупности благоприятствуют отделению *REE* от элементов-«хозяев», в первую очередь от Ca, и фракционированию внутри самой группы редкоземельных элементов. Низкая температура способствует образованию в водных растворах устойчивых комплексных ионов REE^{3+} с такими лигандами, как $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} , F^- , в которых индивидуальные *REE* и их небольшие группы обладают наиболее контрастными свойствами и, соответственно, могут разделяться уже и химическим путем.

Монацит-(Ce) с идеализированной формулой $CePO_4$ – самый распространенный из собственных минералов *REE*, в тех или иных количествах встречающийся во всех генетических типах геологических формаций, где известна редкоземельная минерализация, кроме ультраагпаитовых образований. Резко преобладает эндогенный монацит-(Ce). Это характерный акцессорный минерал большого числа силикатных магматических, метаморфических и метасоматических пород, а в некоторых случаях его концентрация может достигать породообразующей (целые %). Именно его подразумевают в подавляющем большинстве случаев, когда употребляют термин «монацит» без левинсоновского суффикса -(Ce).

Монацит-(Ce) в гранитных пегматитах



Крестон, Колорадо, США.



Ивеланд, Норвегия.

Монацит-(Ce) обычно содержит в значимых количествах лантаноиды от La до Sm, причем их соотношения могут заметно варьировать в зависимости от геохимической специализации объекта и от набора ассоциирующих REE-содержащих минералов. Как показывают эксперименты по синтезу фосфатов типа $LnPO_4$ с индивидуальными Ln, в интервале от La до Gd кристаллизуются фазы со структурным типом монацита, а от Tb до Lu – со структурным типом ксенотима. В монаците-(Ce) чаще $La > Nd$, но бывает и наоборот.

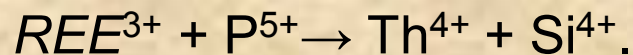
Известны также La-, Nd- и Sm-доминантный монациты. Последний очень редок, тогда как монацит-(La) и монацит-(Nd) встречаются более часто, формируясь в первую очередь в окислительных обстановках, при дефиците Ce^{3+} .

Двойник монацита-(Ce) из жилы альпийского типа. Буэнополис, Минас Жерайс, Бразилия.



Монацит-(Ce) в природе является одним из главных, возможно, самым главным концентратором тория. Большинство образцов монацита содержит в том или ином количестве этот элемент, и поэтому минерал как правило радиоактивен, иногда сильно. Вхождение Th^{4+} в монацит осуществляется по двум схемам гетеровалентного изоморфизма: с участием чералитового или хаттонитового компонентов (иногда эти схемы комбинируются).

Чералит $\text{Ca}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$ и хаттонит ThSiO_4 изоструктурны монациту и образуют с ним ряды твердых растворов. Соответствующие схемы изоморфизма таковы:



Уран, в отличие от тория, в монацит в существенных количествах не входит: обычно здесь это весьма небольшая примесь. Изредка в монаците наблюдается примесный сульфатный анион $[\text{REE}^{3+} + \text{P}^{5+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{S}^{6+}]$, небольшие количества Sr, Na, Pb.

Монацит-(Ce) и берилл в кварце из гранитного пегматита. Эвье, Норвегия.



Монацит образует характерные таблитчатые или призматические кристаллы коричневого, желтого, оранжевого, красного, реже других цветов. Обычно они хорошо оформлены и находятся в породе по отдельности (что и послужило основанием так назвать минерал: «монакс» – одинокий), реже образуют скопления, сростки.

Таблитчатые кристаллы монацита-(Ce)

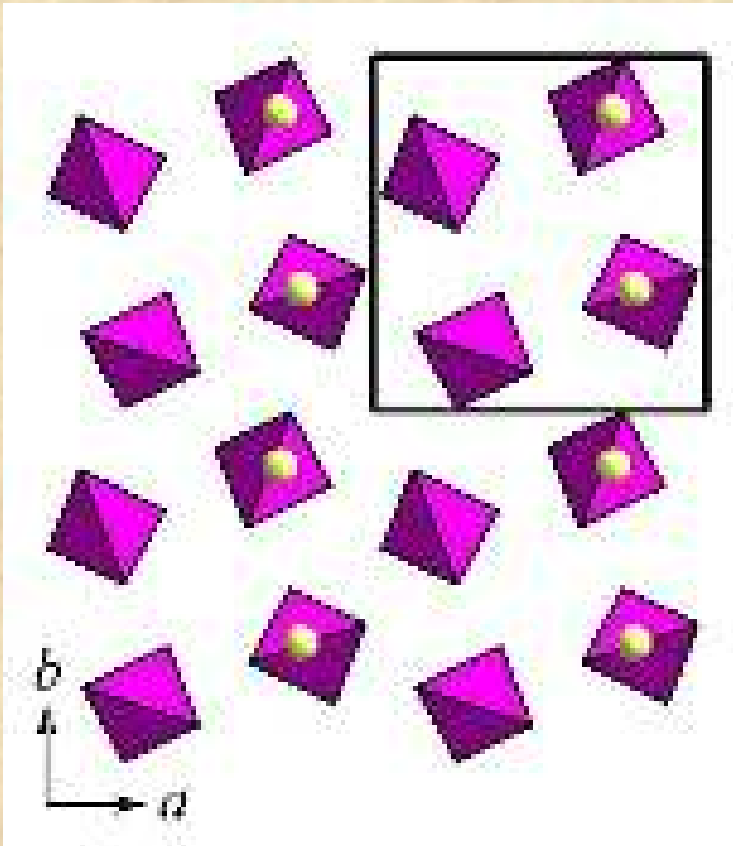


Портленд, Коннектикут, США.

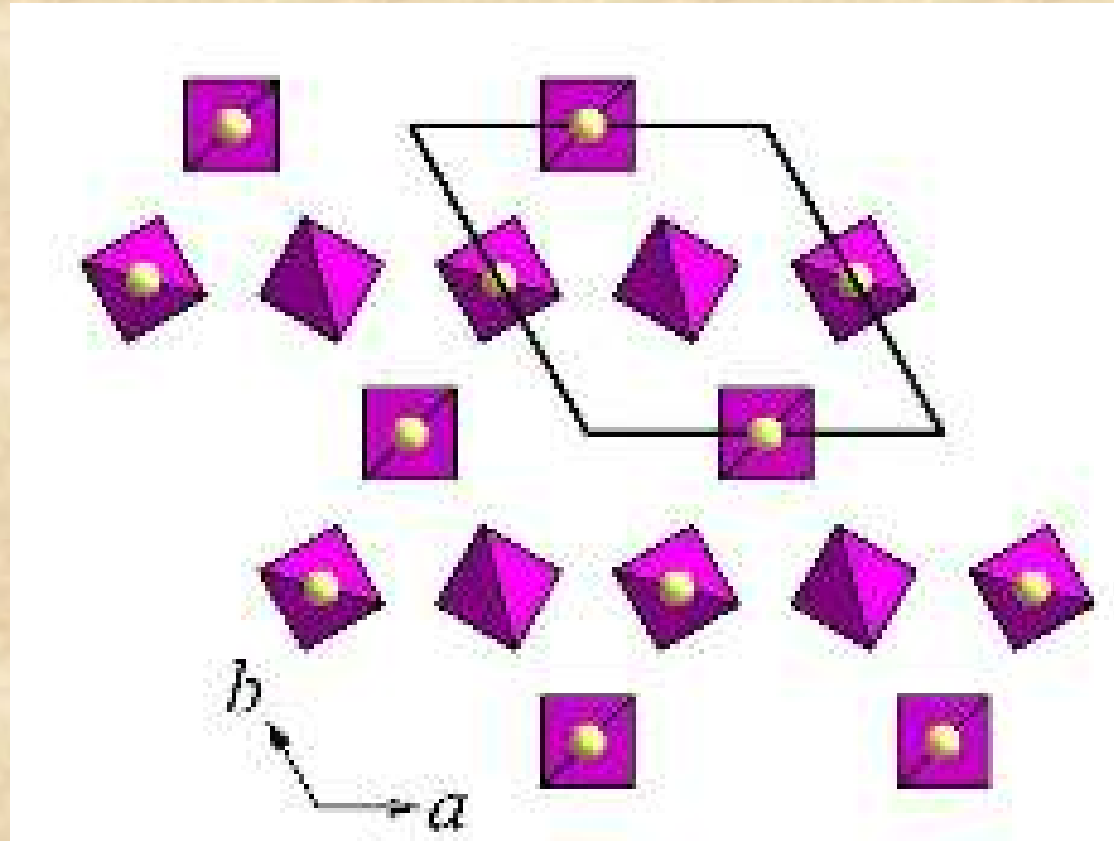


Хопффельд, Зальцбург, Австрия.

Рабдофан-(Се) $\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ структурно близок к монациту: его структура представляет собой искаженную и «разрыхленную» монацитовую. В результате этой перестройки симметрия повышается от моноклинной у монацита до гексагональной у рабдофана, и появляется вытянутый вдоль главной оси широкий цеолитный канал, в который входят молекулы воды и иногда – также небольшие количества крупных низковалентных катионов (К, Na).



Кристаллическая структура монацита



Кристаллическая структура рабдофана

Водный фосфат рабдофан образуется только в низкотемпературных обстановках – гипергенных или позднегидротермальных. Крупные, до промышленных, скопления новообразованного рабдофана-(Ce), иногда вместе с его La- и Nd-доминантными аналогами (¹³окислительных обстановках), характерны для кор выветривания фосфатоносных редкоземельных карбонатитов (Томтор, Якутия). В меньших, но иногда тоже ощутимых количествах он возникает при выветривании некоторых силикатных щелочных пород, в богатых *REE* осадочно-диагенетических объектах и в низкотемпературных гидротермалитах, связанных со щелочными комплексами (Ловозеро, Кольский п-ов; Сент-Илер, Канада). С повышением температуры «рыхлая» структура рабдофана становится неустойчивой, и минерал легко дегидратируется и переходит в монацит.

Для рабдофана в целом характерны те же изоморфные замещения, что для монацита. У него есть CaTh-аналог – броккит $\text{Ca}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, с которым рабдофан образует серию твердых растворов. Однако, в отличие от монацита, рабдофан способен принимать значительные количества примесного урана. Он имеет CaU-аналоги – гексагональный тристрамит $\text{Ca}_{0.5}\text{U}^{4+}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ромбический нингиоит $\text{Ca}_{0.5}\text{U}^{4+}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллы рабдофана встречаются редко и имеют форму гексагональных призм или иголок («рабдос» – прут), обычно расщепленных. Чаще же минерал находится в виде рыхлых или плотных землистых агрегатов, пленок, корочек светлой (белой, желтой, розоватой, сероватой) окраски.



Расщепленный кристалл рабдофана-(Ce). Сент-Илер, Квебек, Канада.



Сферолиты рабдофана-(Ce) на кварце. Клара, Шварцвальд, Германия.

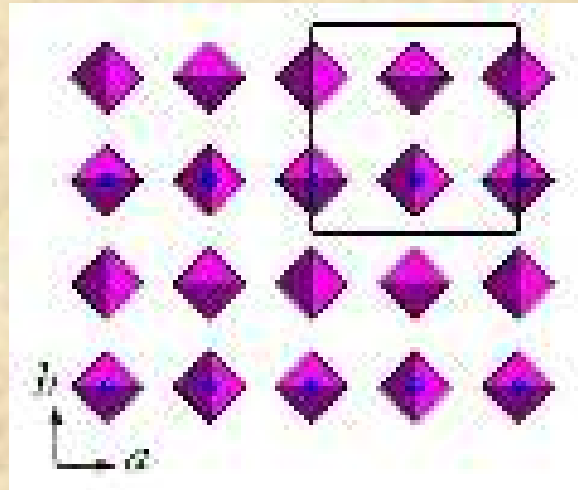
Ксенотим-(Y) (Y,HREE)PO₄ – наиболее распространенный собственный минерал Y. Диапазон обстановок его нахождения значителен, но не столь широк, как у монацита-(Ce). Эти два минерала образуются в одинаковых условиях (и часто ассоциируют) в кислых магматических породах, их дифференциатах и связанных с ними метасоматитах, а также в метаморфитах и метаморфогенных гидротермальных образованиях, в частности, в жилах альпийского типа. Ксенотима как правило меньше, чем ассоциирующего с ним монацита, что отражает относительную распространенность *LREE* и (Y+HREE). В щелочных породах, кроме щелочных гранитоидов и их производных, ксенотим развит незначительно, а часто вообще отсутствует (карбонатиты, высокощелочные пегматиты и др.). Больших скоплений этот минерал не образует, и крупные его кристаллы (>3-5 см) встречаются нечасто.

Ксенотим-(Y) из полости жилы альпийского типа. Хопффельд, Зальцбург, Австрия.

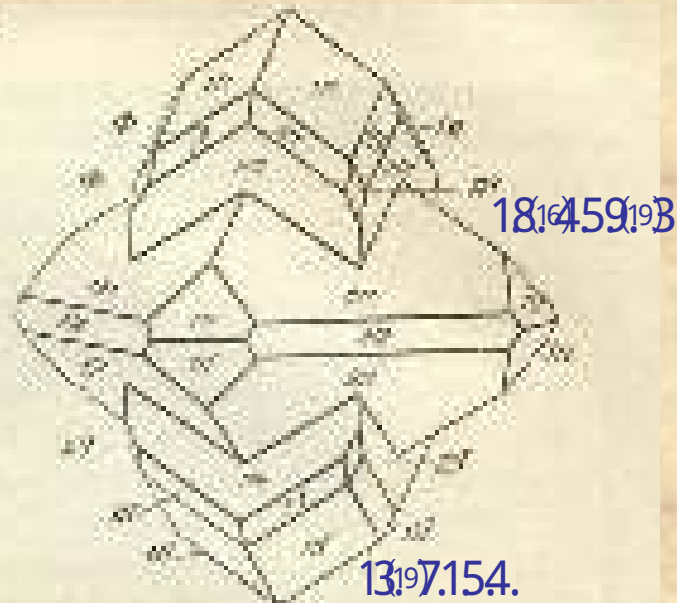


Ксенотим изоструктурен с цирконом $ZrSiO_4$ и нередко образует с ним параллельные – эпитаксические или синтаксические – сростки (гранитные пегматиты Северной Карелии, Адуйского массива на Среднем Урале и др.). Сколь-либо существенного вхождения Zr в этот фосфат в природе не отмечается, обратная же ситуация достаточно типична: Y и P входят в циркон в виде ксенотимового компонента: $Zr^{4+} + Si^{4+} \rightarrow (Y, HREE)^{3+} + P^{5+}$.

Другими изоструктурными ксенотиму минералами являются цирконоподобные силикаты актиноидов: торит $ThSiO_4$ и коффинит $U^{4+}SiO_4$. Торий и особенно уран вместе с кремнием входят в ксенотим: $(Y, HREE)^{3+} + P^{5+} \rightarrow (U, Th)^{4+} + Si^{4+}$, однако столь значительных концентраций этих радиоактивных элементов в ксенотиме, как тория в монаците, как правило не наблюдается. Сосуществующие монацит и ксенотим избирательно концентрируют, соответственно, торий и уран. Чисто катионные изоморфные схемы, подобные чералитовой в монаците, для ксенотима существенной роли не играют.



Синтаксический
сросток
ксенотима-(Y)
с цирконом.
Черная Салма,
Сев. Карелия.
По А.Н. Лабунцову.



Кристаллическая структура ксенотима

Ксенотим-(Y) часто обогащен наиболее тяжелыми лантаноидами, особенно когда он ассоциирует с большим количеством высокоселективных минералов *LREE*. Изредка в гранитных пегматитах встречается **ксенотим-(Yb)**. Типичная морфология кристаллов ксенотима – тетрагональная дипирамида с в разной степени развитыми гранями призмы, вплоть до длиннопризматических индивидов. Реже встречаются таблитчатые кристаллы, уплощенные по базопинакоиду. Цвет минерала – как правило коричневый разных оттенков, реже желтый, розовый. Визуально ксенотим сильно напоминает циркон.

Кристаллы ксенотима-(Y)



Нову Оризонте,
Баия, Бразилия



Заги, Пакистан



Эронго, Намибия

Ксенотиму изоструктурны его арсенатный аналог **черновит-(Y)** $YAsO_4$ – типичный минерал марганцовистых метаморфитов Приполярного Урала и Альп – и редкие в природе ванадаты **серии уэкфилдита** с общей формулой $REE(VO_4)$.

Замена в структуре P^{5+} на более крупный V^{5+} приводит к тому, что в структурном типе ксенотима кристаллизуются ванадаты всех REE , включая самый крупный из них – La^{3+} .

Черновит-(Y)



Молинелло,
Лигурия,
Италия

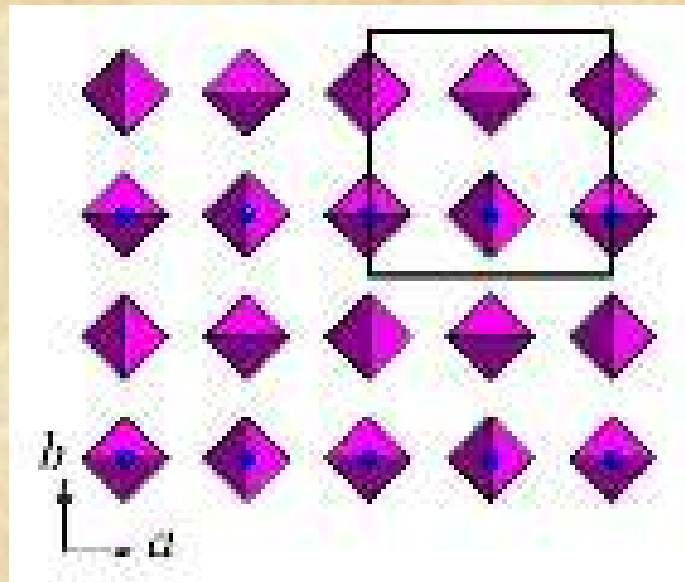


Червандоне, Пьемонт, Италия

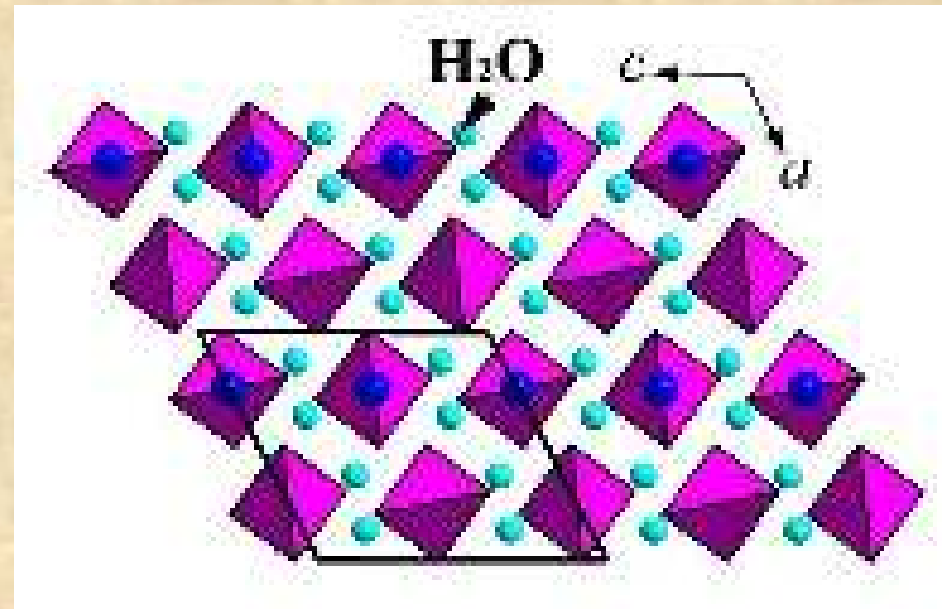


Уэкфилдит-(Ce)
на брюстерите.
Йеллоу Лейк,
Британская
Колумбия, Канада.

Подобно паре монацит–рабдофан, ксенотим-(Y) имеет родственный гидратированный минерал, только, в отличие от рабдофана, содержащий не одну, а две молекулы воды на одну «молекулу» фосфата *REE*: это **чёрчит-(Y)** $YPO_4 \cdot 2H_2O$. Он изоструктурен с гипсом $CaSO_4 \cdot 2H_2O$: их структуру можно представить как искаженную и «разрыхленную» структуру типа ксенотима/циркона. Чёрчит и по свойствам близок к гипсу, в частности, характеризуется низкой твердостью. Такие структурные изменения приводят к тому, что у чёрчита по сравнению с ксенотимом расширяется диапазон лантаноидов, которые в нем концентрируются: при общем преобладании Y в этом минерале нередко наблюдаются достаточно высокие концентрации Sm и Nd (Кундыбай, Сев. Казахстан).



Кристаллическая структура ксенотима



Кристаллическая структура чёрчита

Чёрчит, как и рабдофан, – низкотемпературный минерал. Наиболее характерен он для гипергенной формации, в первую очередь для кор выветривания на *REE*-содержащих эндогенных образованиях. Его скопления возникают в зоне выветривания гранит-пегматитов и гидротермалитов с легко разлагающимися минералами иттрия – иттрофлюоритом (гора Плоская, Зап. Кейвы, Кольский п-ов), различными силикатами и карбонатами. Встречается и позднегидротермальный чёрчит. Наиболее типичная форма нахождения минерала – мелкосферолитовые и землистые корки: белые, желтоватые, серые, розовые.

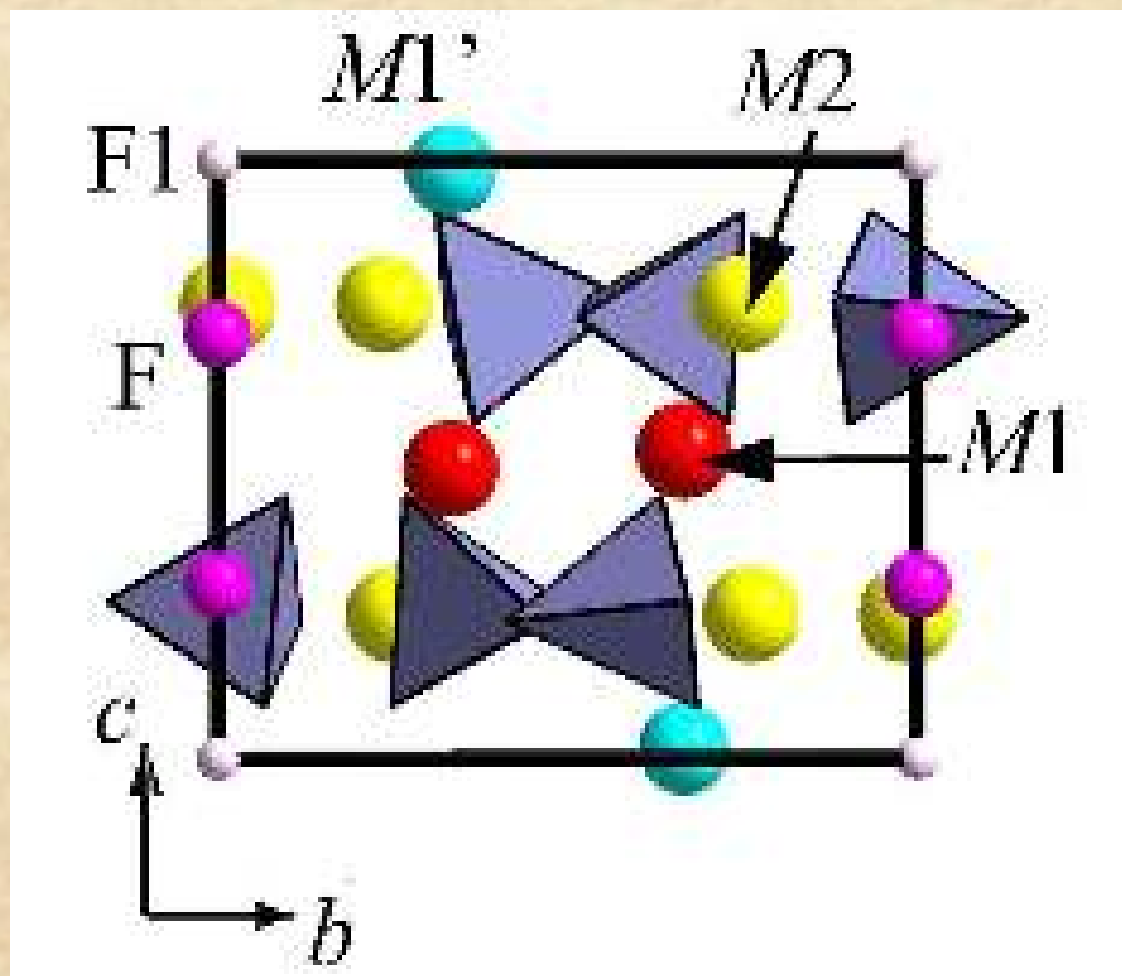


Сферолит длиннопризматических кристаллов чёрчита-(Y). Жирар, Джорджия, США.



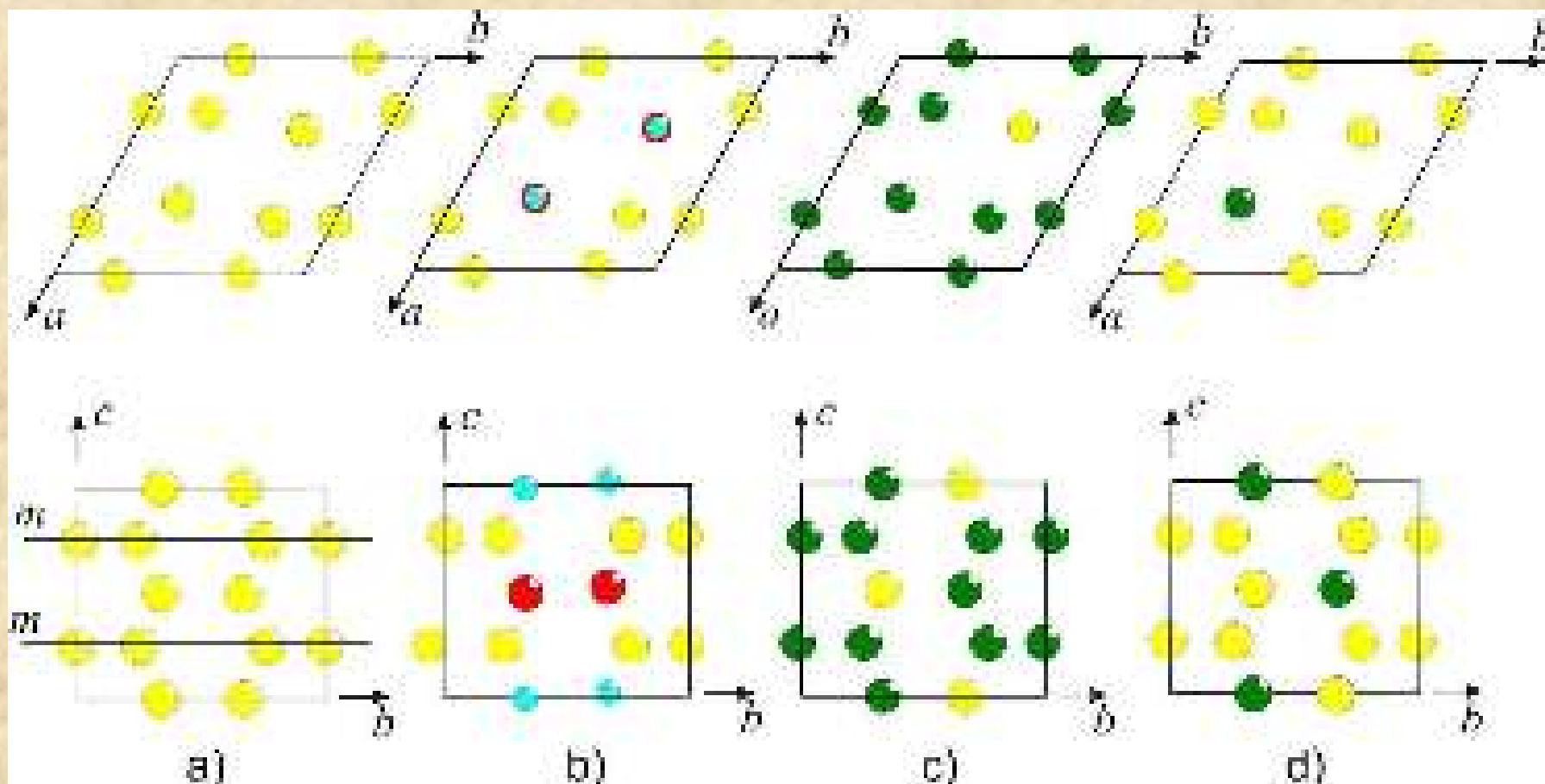
Сферолитовая корка чёрчита-(Y). Светлое, Ю. Урал.

Собственно редкоземельные фосфаты со структурами, производными от апатитовой, относятся к **группе беловита**. Это катионно-упорядоченные минералы с общей формулой $\text{NaLREE}^{3+}\text{M}^{2+}(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$, где видообразующие $\text{LREE} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}$, а $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$. Для них характерен специфический беловитовый тип упорядочения, отличающийся от других типов размещения катионов, известных для апатитоподобных структур: щелочноземельные катионы центрируют семивершинные полиэдры, а катионы Na^+ и REE^{3+} занимают, соответственно, шести- и девятивершинники, располагаясь послойно.

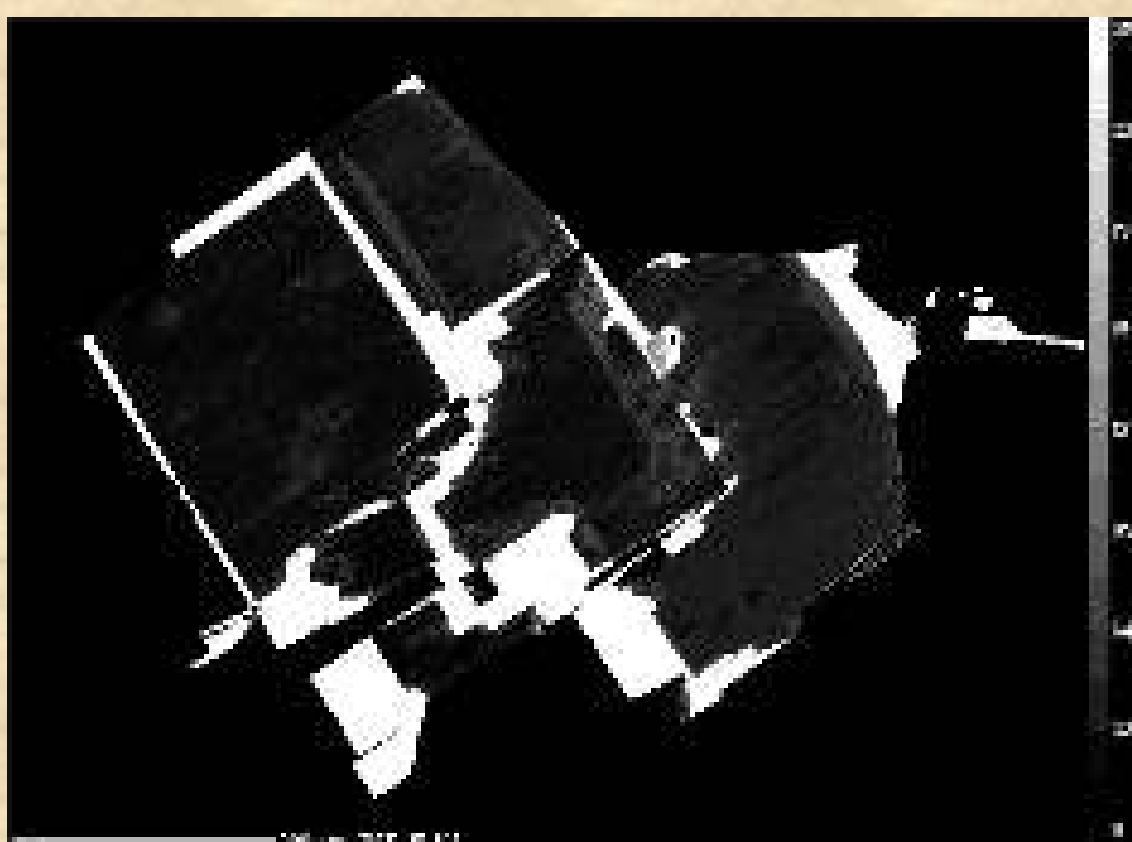


Кристаллическая структура
беловита

Из M^{2+} -катионов наибольшее сродство структура типа беловита проявляет к Sr, и только при его резком дефиците возникают кальциевый и бариевый минералы этой группы, которые найдены в единственном проявлении в ультращелочных гидротермалитах агпаитового комплекса Илимаусак (Ю. Гренландия).



В квазислоистой беловитовой структуре существенное влияние на состав *REE* оказывает размер M^{2+} -катиона: бариевый минерал куаннерсуит-(Ce) характеризуется цериевым максимумом (и он же содержит крупный дополнительный анион Cl^-), тогда как находящийся в полостях той же альбитовой жилы кальциевый член группы карлгизекит-(Nd) демонстрирует Nd-максимум *REE*. Этот минерал известен только в виде эпитаксических нарастаний на кристаллы фторапатита: вероятно, его самостоятельное зарождение, без структурной «поддержки родственников», затруднено.



Эпитаксическое нарастание карлгизекита-(Nd) (ярко-белый) на фторапатит (темно-серый). Кванефельд, Илимаусак, Ю. Гренландия. РЭМ-фото в отраженных электронах.

Собственно беловиты – стронциевые члены группы – достаточно широко распространены в ультраагпаитовых пегматитах и гидротермалитах Хибинского и особенно Ловозерского щелочных массивов на Кольском полуострове; они являются своего рода «заместителями» отсутствующего здесь апатита.

Когда *REE* находятся в апатите в виде примеси (до первых мас. %), то преимущественного вхождения их в какие-либо определенные позиции структуры не отмечается.

Апатит – один из главных концентраторов всего ряда *Ln* и *Y* в природе.

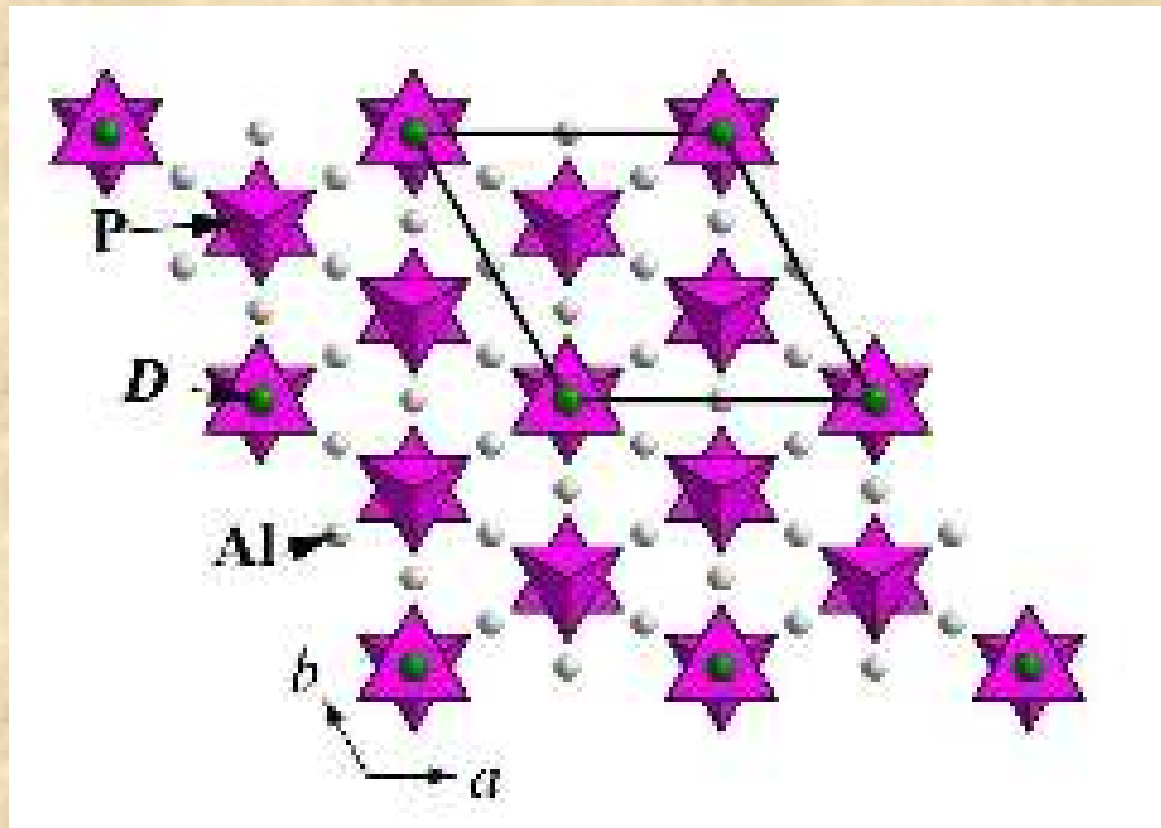


Беловит-(Ce) в уссингите.
Ловозеро, Кольский п-ов.

Относительно распространены фосфатами *LREE* являются члены **группы флоренсита** с общей формулой $DAI_3(PO_4)_2(OH)_6$, где видообразующие $D = LREE$ – это Се (наиболее обычный представитель группы), La, Nd (не относятся к очень редким минералам) и Sm (единственная находка – в альпийских жилах хр. Малдынырд на Приполярном Урале).

Флоренситы – тригональные минералы со структурным типом алуни́та–ярозита. В этих алюмофосфатах REE^{3+} в широких пределах замещаются на Ca^{2+} и Sr^{2+} с заменой части OH на H_2O или протонированием одной из вершин PO_4 -тетраэдра.

Кристаллическая структура флоренсита



Флоренситы характерны для альпийских жил и богатых глиноземом формаций, как эндогенных (апопелитовые метаморфиты, вторичные кварциты и др.), так и экзогенных (коры выветривания обогащенных Al пород, в т.ч. бокситы). В зоне гипергенеза, в окислительных условиях возникают резко обедненные церием флоренсит-(La) и флоренсит-(Nd).

Кристалл
флоренсита-(Ce).
Брумадо, Баия,
Бразилия.

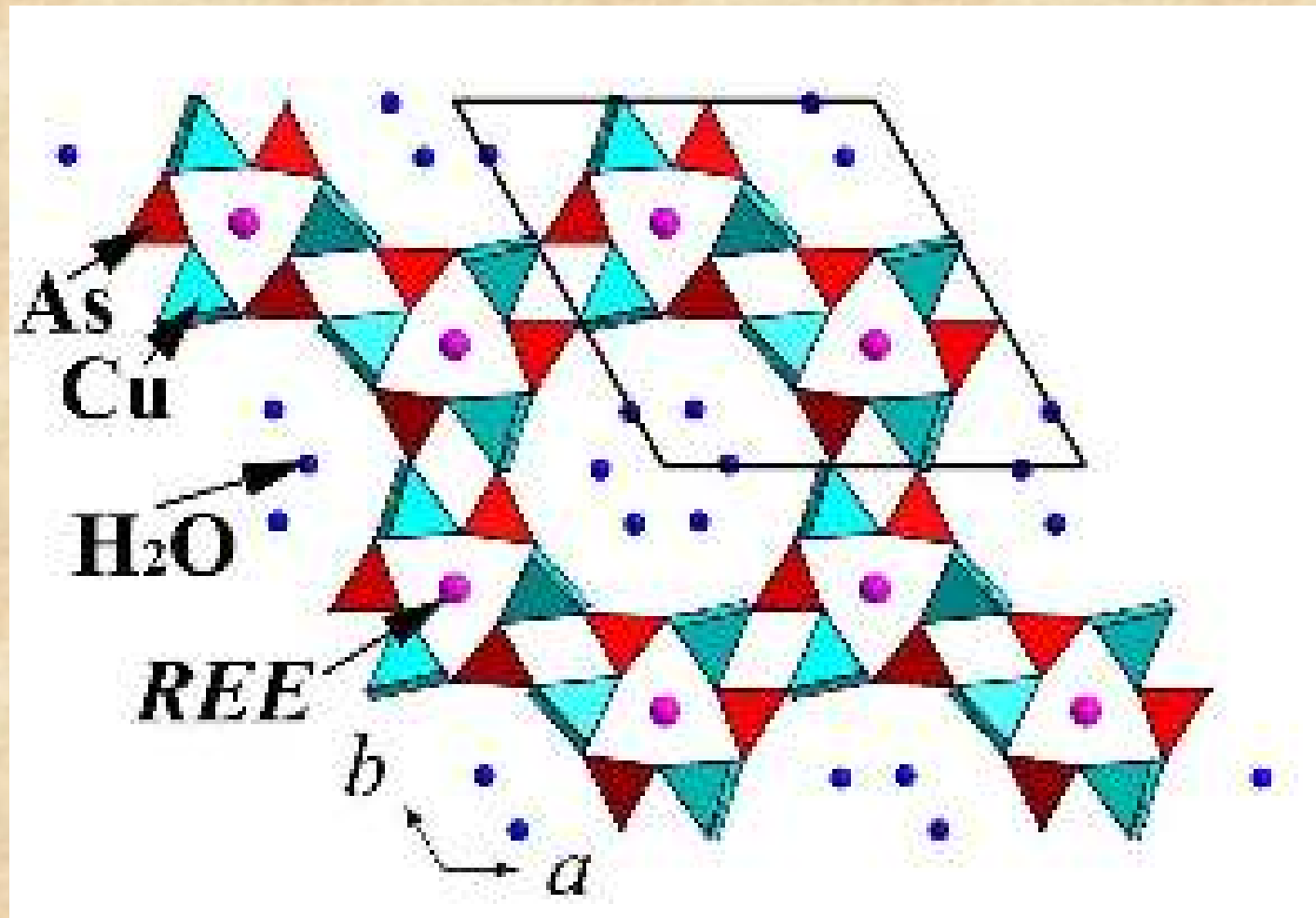


Флоренсит-(La) на гётите.
Парауапелас, Пара, Бразилия.



Флоренсит-(Ce) на литиофорите.
Ленцхан, Гессен, Германия.

Из арсенатов *REE* наиболее распространены в природе члены **серии агардита** (представители группы миксита) с общей формулой $REECu_6(AsO_4)_3(OH)_3 \cdot 3H_2O$. Позиция *REE* находится у них в цеолитном канале, вытянутом вдоль главной оси (L_6), что обуславливает легкость замещений этих катионов как друг на друга (известны представители серии с доминированием *Y*, *Ce*, *La* и *Nd*), так и на Ca^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , с образованием непрерывных серий твердых растворов.



Кристаллическая
структура
агардита

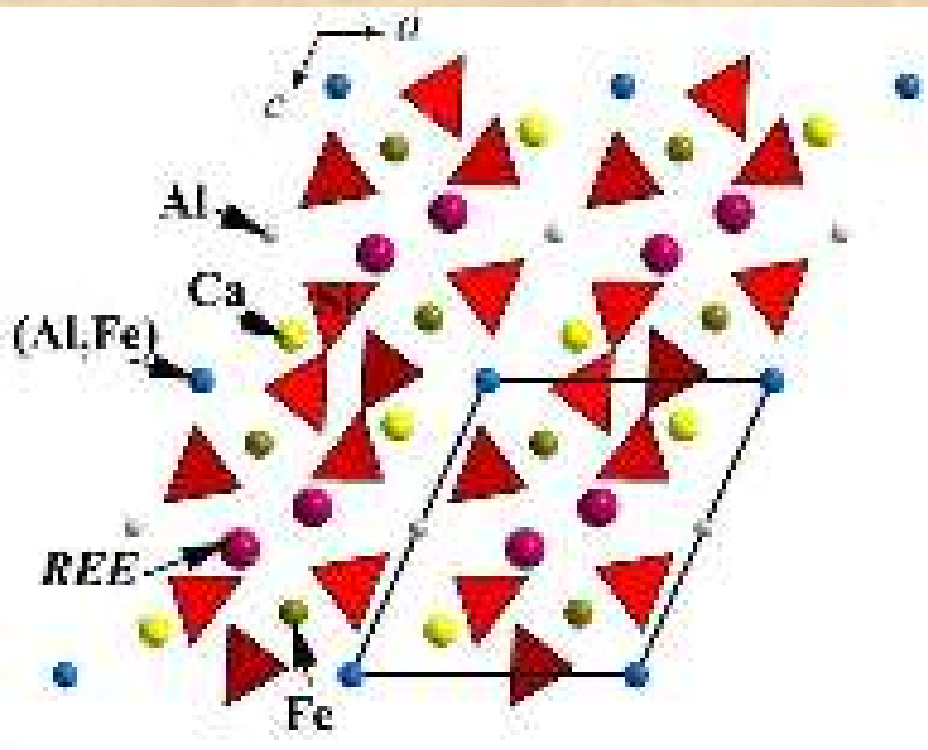
Агардиты встречаются в небольших количествах в зоне окисления многих арсеносульфидных месторождений, где являются эффективными концентраторами *REE*, «поставляемых» обычно вмещающими рудные тела породами. Характерный облик агардитов, как и других членов группы миксита – тонкоигольчатые кристаллы бирюзового цвета, собранные в «пушистые» сферолиты, пучки, спутанные агрегаты.



Агардит-(Y). Черезио,
Ломбардия, Италия.

Из собственно редкоземельных силикатов в природе наиболее распространен член группы эпидота **алланит-(Ce)** $\text{CaCeAl}_2\text{Fe}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$, также известный как ортит. Алланит образует с эпидотом $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$ полный изоморфный ряд, где гетеровалентные замещения отвечают схеме $\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{REE}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$. В структуре типа эпидота атомы кальция занимают две независимых позиции разного объема, и в наиболее крупноразмерной из них Ca легко замещается на *REE* всего ряда (наиболее легко – на крупные *LREE*), а также на Sr, Pb^{2+} . Для второй позиции характерно замещение Ca на более мелкий катион Mn^{2+} , а на более крупные по сравнению с ним *REE* – затруднено, и поэтому у член 5⁽¹³⁾ группы эпидота содержание *REE*, если и превышает один атом на формулу, то редко и незначительно.

Кристаллическая структура алланита



Кроме эпидота, алланит образует изоморфные ряды со своими аналогами, различающимися по составу катионов в октаэдрических позициях. Из них в природе относительно распространен только ферриалланит-(Ce) $\text{CaCeAlFe}^{3+}\text{Fe}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$, а магниезиальные и марганцевые члены группы редки.

Алланит-(Ce) широко развит в разных эндогенных формациях, преимущественно в высокотемпературных образованиях. Это типичный аксессуар многих магматических пород, интрузивных и эффузивных, в первую очередь кислых, средних и разнообразных щелочных (кроме агпаитовых), а также метаморфитов.



Алланит-(Ce). Ист Хэмптон, Коннектикут, США.



Алланит-(Ce) в полости санидинита. Лаахер Зее, Айфель, Германия.

Алланит-(Ce) дает значительные скопления в гранитных пегматитах (редкоземельных, керамических, слюдяных), причем иногда его можно встретить в породообразующих количествах: «ортитовые пегматиты», по А.Е. Ферсману – с биотитом, амфиболом, магнетитом (Верхотурье, Урал; Кангасала и Ваарала, Финляндия; Уилмот Пасс, Новая Зеландия). Обычен он в сиенит-пегматитах, альбититах, иногда развит в карбонатитах. Типичен алланит-(Ce) для контактовых образований, в первую очередь фенитов и некоторых скарноидов, особенно со скаполитом. Гидротермалиты разной генетической приуроченности нередко содержат этот минерал. Во многих объектах перечисленных генетических типов он выступает главным концентратором *REE*.

Гигантский кристалл алланита-(Ce) в гранитном пегматите керамического типа. Чалмозеро, Ёна, Кольский полуостров.



Алланит часто несет примесь тория и потому радиоактивен и метамиктен. Последнее обуславливает его характерный смолистый блеск, впрочем, более слабый, чем у редкоземельных ниобатов и даже у чевкинита, которые богаче тяжелыми элементами. Чаще всего алланит черный за счет присутствия железа как в двух-, так и в трехвалентном состоянии. Не содержащие или почти не содержащие примеси Fe^{3+} разновидности минерала светлее – зеленые, коричневые, серые.

Алланит-(Ce)



Фронтенак, Онтарио, Канада



Биг Берта Майн, Колорадо, США

Минералы **группы чевкинита–перрьерита** характерны для щелочно-гранитных, сиенитовых, миаскитовых интрузивных комплексов, а также для щелочных эффузивов. Эта группа объединяет моноклинные диортосиликаты, или, точнее, оксосиликаты с диортогруппами Si_2O_7 , имеющие общую кристаллохимическую формулу $A_2B_2M_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$, где A и B – катионы ***REE***³⁺, **Sr**, **Ca**, имеющие координационные числа от 8 до 10; M – октаэдрически координированные катионы **Ti**, **Fe²⁺**, **Fe³⁺**, **Zr**, **Cr³⁺**, **Mg**, **Mn**, **Nb**, **Al** (жирным шрифтом выделены видообразующие компоненты).



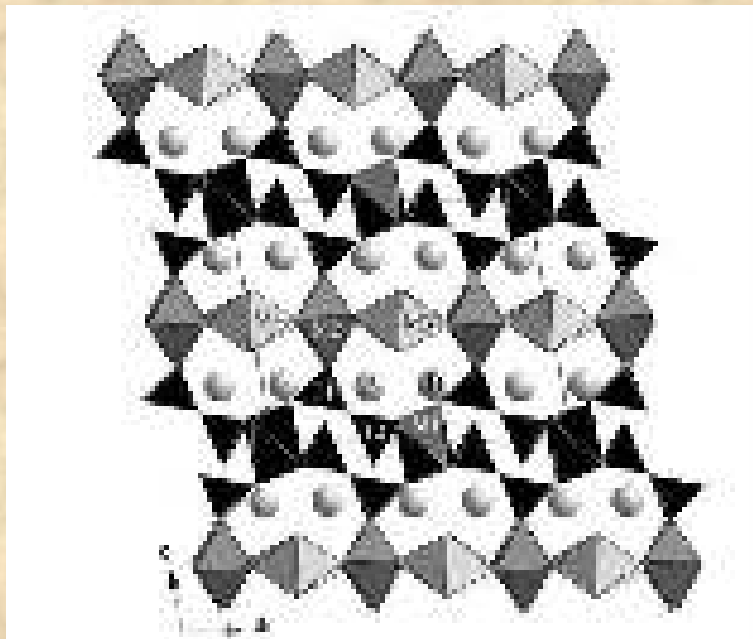
Чевкинит-(Ce) в сиенит-пегматите.
Ларвик, Ю. Норвегия.



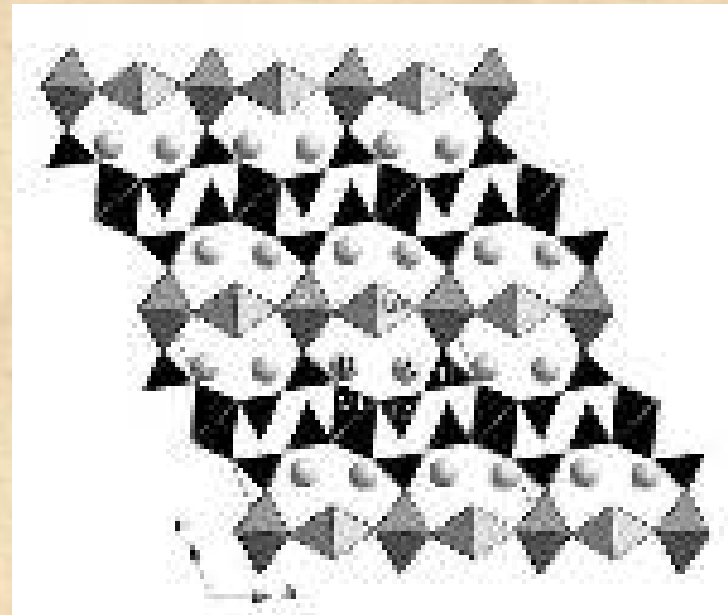
Перрьерит-(Ce) в полости санидинита.
Лаахер Зее, Айфель, Германия.

Неэквивалентность октаэдрических позиций способствует упорядочению M -катионов и позволяет этим минералам «приспособиться» к различным геохимическим обстановкам, в первую очередь за счет вариаций в Fe^{2+}/Fe^{3+} -отношении и содержаниях общего Fe, Ti, Zr, Mg. Для минералов группы чевкинита известно два структурных типа – перрьерита и собственно чевкинита.

При общем мотиве расположения атомов и одной и той же пространственной группе $P2_1/a$ они обладают рядом индивидуальных особенностей, обусловленных способом упорядочения октаэдрических катионов. Эти особенности, геометрически выраженные в несколько различающейся ориентировке тетраэдров и октаэдров, определяют метрику элементарных ячеек минералов и существенно сказываются на их порошковых рентгенограммах и морфологии кристаллов.



Кристаллическая структура
чевкинита



Кристаллическая структура
перрьерита

Крупный размер полиэдров *A* и *B* обуславливает сильное сродство минералов группы чевкинита–перрьерита к Ce и La.

REE в этих минералах изоморфны в первую очередь не с Ca, а с более крупным Sr.



Sr- и Zr-содержащий
перрьерит-(Ce).
Бурпала, Сев. Прибайкалье.

Наиболее распространен в природе **чевкинит-(Ce)** с идеализированной формулой $\text{Ce}_4\text{Fe}^{2+}_2\text{Ti}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$. Это характерный минерал фенитов (Ильмено-Вишневогорский комплекс, Ю. Урал), сиенитовых, щелочно-сиенитовых и нефелин-сиенитовых пегматитов и метасоматитов (Улан-Эрге, Тува; Ларвик, Норвегия; Тангир, Пакистан) щелочно-гранитных пегматитов (Кейвы, Кольский п-ов; Цахирин-Худук, Монголия) и ряда других щелочных пород. Он образует значительные обособления, иногда крупные кристаллы. Для чевкинита-(Ce) и других минералов этой группы характерен смоляно-черный или очень темный коричневый цвет и сильный блеск.

Чевкинит-(Ce)



Тангир, Пакистан



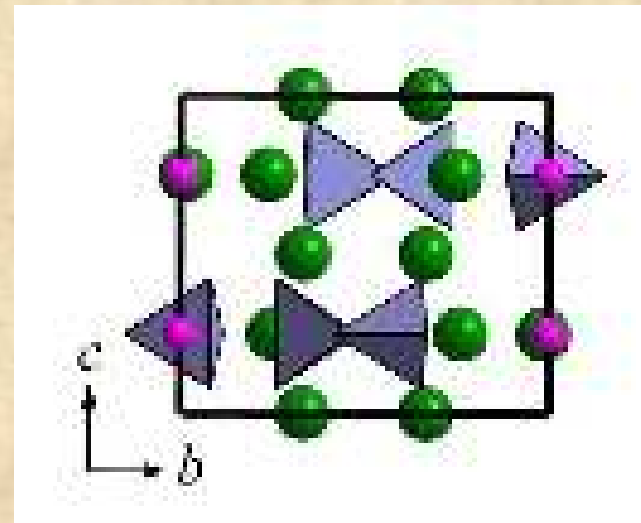
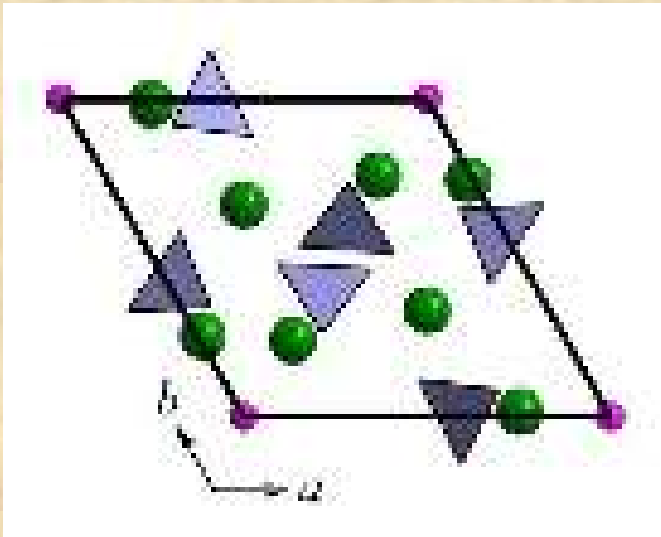
Вишневые горы, Ю. Урал

Минералы **группы бритолита** – редкоземельные силикатные члены надгруппы апатита. Они демонстрируют очень редкое в природе явление – широкий изоморфизм кремния и фосфора. В отличие от затрагиваемой только крупнокатионные позиции беловитовой изоморфной схемы:

$5\text{Ca}^{2+} \rightarrow 3\text{Sr}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{REE}^{3+}$, в бритолитовую схему замещений вовлекаются также и тетраэдрические позиции:



Еще одно отличие беловитовой схемы вхождения REE в апатитовую структуру от схемы бритолитовой заключается в том, что последняя не требует упорядочения крупных катионов: в бритолитах часто сохраняется максимально высокая симметрия $P6_3/m$, характерная для катионно-разупорядоченных апатитов. Небольшие различия в заполнении разнотипных крупнокатионных позиций в бритолитах обычно есть, но степень упорядочения не является значительной.



Кристаллическая структура бритолита (в двух проекциях)

Между природными апатитами (фосфатами) и бритолитами (силикатами) не зафиксировано полного изоморфизма $P \leftrightarrow Si$, но разрыв достаточно небольшой и в основном лежит в поле апатитов, т.е. с $P > Si$. Бесфосфорные бритолиты, близко отвечающие идеализированной формуле $(REE_3Ca_2)(SiO_4)_3(OH,F)$, в природе встречаются (например, в щелочных метасоматитах Вишневогорского комплекса на Южном Урале), но более распространены члены группы, содержащие 1-5 мас.% P_2O_5 . Общую формулу бритолитов можно записать, учитывая Ca, REE -разупорядоченность, как $(REE,Ca)_5(SiO_4,PO_4)_3(OH,F)$. При высоких содержаниях примесного фосфора возможна ситуация с $Ca > REE$ при $Si > P$: фторкальциобритолит $(Ca,REE)_5(SiO_4,PO_4)_3(F,OH)$ не так редок в природе.

Из других существенных примесей для минералов этой группы характерны Th, Na (обычная схема вхождения: $Ca^{2+} + REE^{3+} \rightarrow Th^{4+} + Na^+$), Sr, иногда в небольших количествах присутствуют Mn, U^{4+} , SO_4 . Торий – типичный примесный компонент бритолитов, и поэтому они часто метамиктны и радиоактивны.

Замещение части тетраэдров (SiO_4, PO_4) на тетраэдры (BO_4) приводит к появлению редких в природе борных членов группы – тритомита и меланоцерита.

Бритолиты способны в значительных количествах концентрировать *REE* всего ряда. Отметим при этом, что их сродство к краям ряда *Ln* понижено. Так, в метасоматитах Мочалина лога на Южном Урале в тесной ассоциации бастнезита, алланита, тёрнебомита и бритолита три первых минерала значительно более богаты лантаном, вплоть до $La > Ce$, по сравнению с бритолитом-(Ce). В щелочно-гранитных пегматитах Западных Кейв на Кольском полуострове бритолит-(Y) обеднен Yb по сравнению с минералами группы гадолинита и ксенотимом.

Несмотря на отсутствие в составе бритолитов щелочных катионов, эти минералы характерны только для щелочной формации, правда, не для самых высокощелочных образований: в ультраагпаитовых породах они не встречаются, а в агпаитовых редки.



Кристалл бритолита-(Ce).
Лаахер Зее, Айфель, Германия.

Для магматических пород и постмагматических образований (пегматитов, метасоматитов) щелочно-сиенитовых и миаскитовых массивов очень типичны члены ряда **бритолит-(Се)–фторбритолит-(Се)**. Они образуют крупные, вплоть до промышленных, скопления в контактовых щелочных метасоматитах – фенитах (Сахариокский массив, Кольский п-ов; Вишневогорский комплекс, Ю. Урал; щелочные массивы Тувы, Кореи, Колорадо и др.). В связи с нефелиновыми сиенитами эти минералы встречаются в Мариупольском массиве (Приазовье, Украина), на Бурпале (Сев. Прибайкалье), в Илимаусаке (Гренландия) и др. Типичные ассоциирующие минералы здесь: КПШ, альбит, биотит, эгирин-авгит, щелочно-кальциевые амфиболы, нефелин, циркон, ильменит, магнетит, апатит, пироклор, флюорит, канкринит и др. Неметамиктные минералы этого ряда обычны в молодых щелочных вулканитах (Везувий и палеовулканы области Лацио в Италии; Айфель в Германии).



Фторбритолит-(Се). Норра Черр, Швеция.

В дифференциатах щелочных гранитов встречаются члены ряда **бритолит-(Y)–фторбритолит-(Y)**. Эти иттриевые минералы, типоморфные для данной субформации, развиты в природе в несопоставимо меньших количествах, чем цериевые. Они распространены в пегматитах щелочных гранитов Западно-Кейвского щелочногранитного массива (Кольский п-ов) в ассоциации с кварцем, микроклином, цирконом, магнетитом, торитом, фергюсонитом-(Y), гадолинитом-(Y), астрофиллитом и др. В существенно иттрофлюоритовых метасоматитах района Тисфьорда (Сев. Норвегия) иттриевые бритолиты тесно ассоциируют с бастнезитом-(Ce), алланитом-(Ce), апатитом.

Для бритолитов характерны коричневый цвет разных оттенков и смоляной, а для более редких в природе неметамиктных разновидностей – жирный блеск.

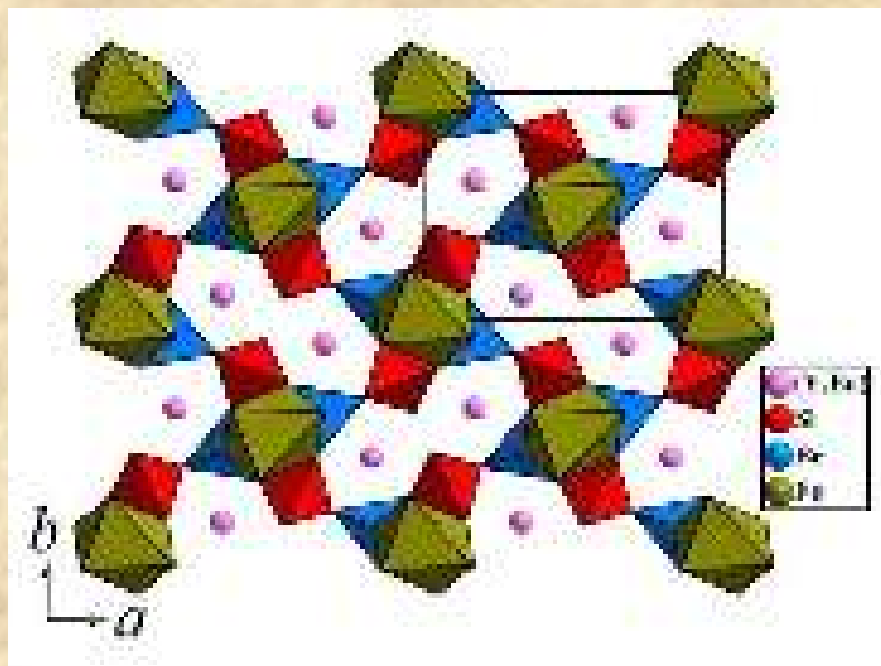
Эти минералы редко образуют четкие кристаллы (в отличие от беловита), а встречаются в основном в виде неправильных обособлений, иногда очень крупных (до 0.5 м: Бурпала).



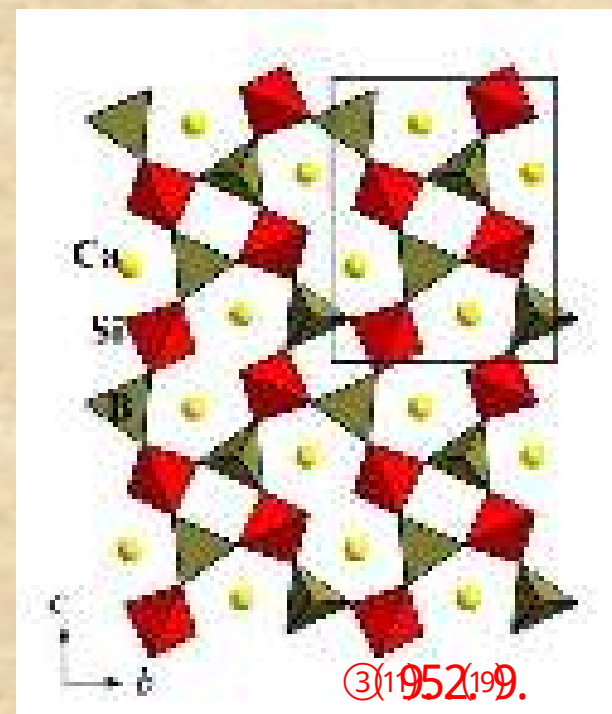
**Фторбритолит-(Ce).
Джеймстаун, Колорадо, США.**

Среди редкоземельных силикатов группы датолита–гадолинита наиболее распространен **гадолинит-(Y)** $Y_2FeBe_2[SiO_4]_2O_2$. В его структуре чередуются сетки (слои) двух типов – тетраэдрические, из Si- и Be-тетраэдров, и крупнокатионные, сложенные шестичленными кольцами Y-восьмигранников с Fe-октаэдрами в центрах этих колец. Позиция Fe может быть частично или полностью вакантной, и тогда мы переходим от гадолинита-(Y) к **хинганиту-(Y)** $YBe[SiO_4](OH)$.

Между ними реализуется полный изоморфный ряд. Возможно существенное замещение Be на B, сопряженное с заменой части *REE* на Ca – вхождение датолитового минала $CaB[SiO_4](OH)$ ($Y^{3+} + Be^{2+} \rightarrow Ca^{2+} + B^{3+}$): так возникает **калькибеборосилит-(Y)** $(Y,Ca)_2(Al,Fe)(B,Be)_2[SiO_4]_2(O,OH)_2$, достаточно широко развитый в щелочно-гранитоидных пегматитах Дарай-Пиоза (Таджикистан).



②1152194(199).(Y)



③1952199.

Гадолинит – черный минерал со смолистым блеском на изломе, в свежем виде просвечивающий густо-зеленым, что отличает его от визуально схожих минералов, в первую очередь от алланита. При снижении содержания Fe окраска светлеет, и чистый хинганит – бесцветный прозрачный минерал. Нередко гадолинит содержит примесь тория, реже урана, и тогда метамиктен. В гадолините могут концентрироваться лантаноиды всего ряда, но при этом данный структурный тип обладает ярко выраженным сродством к Y и HREE: цериевые члены группы весьма редки, а в щелочно-гранитном пегматите на горе Плоская в Западных Кейвах (Кольский п-ов) открыт **хинганит-(Yb)**.



⑩(1)52.194(199)(Y). —(11)7.7.194(15)7(16)7.⑩(19)22.
⑩(1)2.18.⑩(3) ∩



⑨7.1989.122.(14)⑩52.194(199)(11)(Y).
⑩(19)99.167(с)⑩57.1(16)(19)6

Гадолинит-(Y) – характерный минерал гранитных пегматитов редкоземельного типа, главный концентратор в них бериллия. Особенно типичен он для гранитных пегматитов повышенной щелочности, вплоть до щелочно-гранитных, в частности, обычен в амазонитовых. В отдельных участках гранит-пегматитовых тел его содержание может достигать целых процентов: это оказывается ведущий минерал не только Be, но также Y и HREE. В пегматитах Скандинавии известны кристаллы гадолинита до 80 кг, а скопления – до 500 кг. Очень типичен этот минерал для альбитизированных пегматитов, а также для собственно альбититов по гранитам. Характерная ассоциация гадолинита-(Y) – щелочные полевые шпаты, кварц, биотит, магнетит, циркон, торит, алланит-(Ce), монацит-(Ce), разнообразные ниобаты [особенно ферроколумбит и фергюсонит-(Y)], флюорит (в т.ч. иттрофлюорит), редкоземельные фторкарбонаты.



⑨7198912218.
(14)(1)52194(1991)(Y).
⑦(13)6214(15)
⑫5713(6)(10)9



В пегматитах и метасоматитах щелочных гранитов с гадолинитом ассоциируют кварц, эгирин, амфиболы ряда рибекит–арфведсонит, магнетит, бритоцит, астрофиллит, чевкинит. Классические районы распространения пегматитов и метасоматитов с гадолинитом-(Y) находятся в Фенноскандии, на Балтийском щите: юг Швеции и Норвегии, Кейвы на Кольском полуострове. Обильны его находки и во многих других районах мира, где есть редкоземельные гранитные и щелочно-гранитные пегматиты. Изредка встречается гадолинит-(Y) и в гранитах как акцессорный минерал (Омчикандинский массив, Якутия; Эльджуртинский массив, Сев. Кавказ). С понижением температуры, к поздним стадиям (миаролам, постпегматитовым и другим гидротермальным жилам) гадолинит сменяется хинганитом.



Хинганит-(Ce). Цахирин-Худук,
Зап. Гоби, Монголия.



Хинганит-(Y). Тримунс, Арьеж,
Франция.

Гадолинит-(Y) можно без преувеличения назвать «редкоземельным минералом № 1»: именно в нем, впервые найденном в 1770-х гг в пегматите Иттерби в Швеции (минерал тогда назывался «иттербитом»), Ю. Гадолин в 1794 г установил неизвестную «иттриевую землю».

Гадолинит-(Y) из Иттерби дал начало четырем химическим элементам, которые были в разные годы разными химиками выделены из «иттриевой земли» и получили название по месту находки минерала: иттрий, иттербий, тербий и эрбий.

Из силикатов – концентраторов *REE* в аптаитовых щелочных породах важную роль играют минералы семейства ринкита: собственно **ринкит** $(\text{Na,Ca})_3(\text{Ca,REE})_4\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{OF}_3$ и более низкощелочной частично гидратированный **мозандрит**. Эти диортосиликаты, структурно родственные членам групп вёлерита и розенбушита, не являются собственными минералами *REE*, но всегда содержат их, нередко в количестве до 20 мас.% и даже более. Они широко распространены в нефелиновых сиенитах и особенно в их пегматитах в Хибинах (Кольский п-ов), Илимаусаке (Ю. Гренландия), щелочных массивах Южной Норвегии, Тувы и др.



Кристаллы ринкита.
Хибины, Кольский полуостров.



Мозандрит.
Лангезундфьорд, Ю. Норвегия.

Иногда они играют породообразующую роль, а метамиктная разновидность ринкита – ловчоррит – в Хибинах добывалась как руда на *REE* и Th.

В ультраагпаитовых породах Илимаусака открыт собственно редкоземельный и при этом ниобиевый член семейства – **накарениобсит-(Ce)**

$\text{Na}_3\text{Ca}_3\text{CeNb}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{OF}_3$. В уссингитовых жилах горы Кванефельд это обычный минерал.

Члены семейства ринкита имеют цериевый максимум *REE*, но как правило заметно обогащены Nd по сравнению с ассоциирующими минералами, также концентрирующими *LREE*: членами групп апатита, эвдиалитом и др.

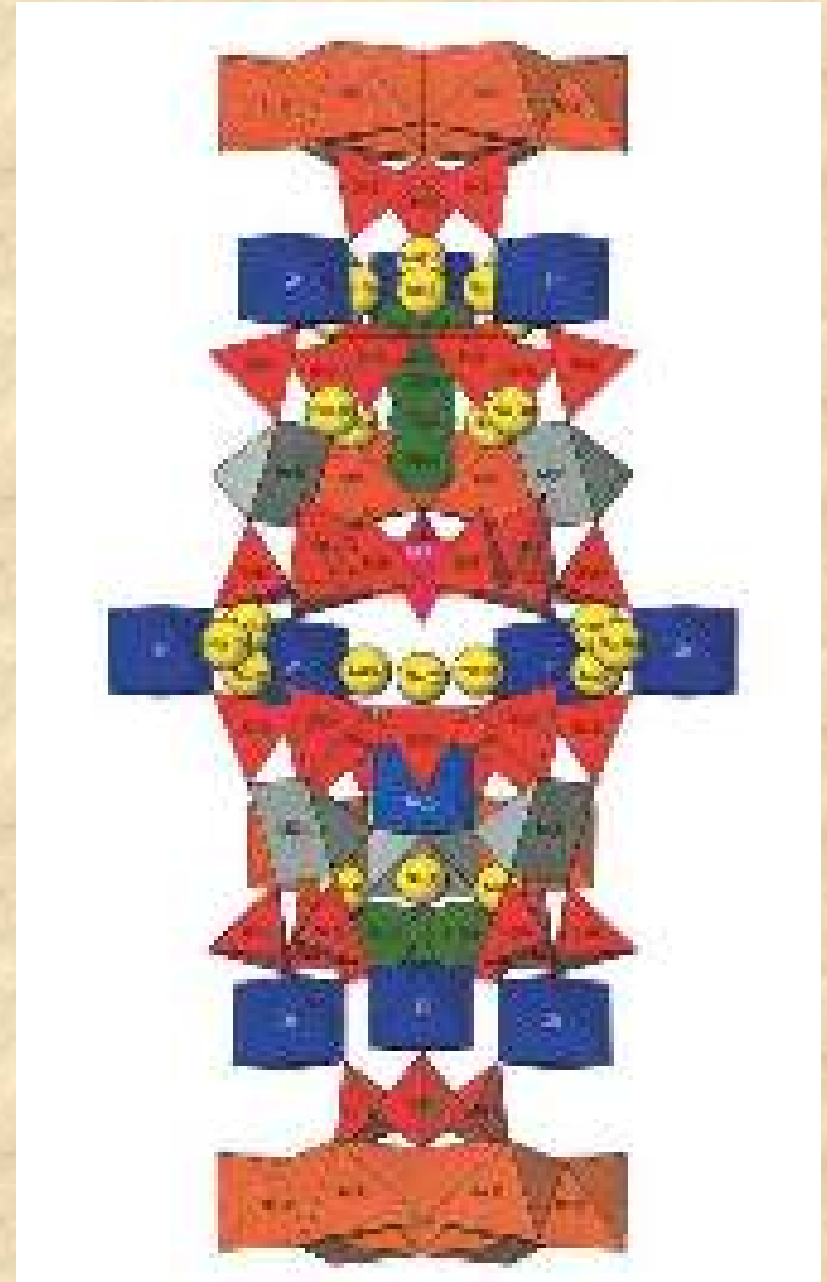


Ринкит-ловчоррит.
Хибины, Кольский полуостров.

Среди представителей группы эвдиалита известны два собственно редкоземельных минерала – **цирсилит-(Ce)** и **йонсенит-(Ce)**.

REE концентрируются в эвдиалитах преимущественно в составе одной из пяти позиций в цеолитных полостях – Na(4). Это наиболее изоморфная позиция: в «нормальном» эвдиалите ее занимает Na, а в других членах группы здесь избирательно накапливаются K, Sr, *REE*, Ca, Mn.

Кристаллическая структура эвдиалита



Содержание суммы *REE* в минералах группы эвдиалита редко превышает 1-3 мас.% (лишь изредка достигая 10%), но, учитывая масштабы развития эвдиалитовой минерализации во многих агапитовых комплексах (Ловозеро и Хибины на Кольском полуострове, Илимаусак и Кангердлугсуак в Гренландии, Лангезундфьорд в Норвегии и др.), цирконосиликаты данной группы становятся в ряде пород главными концентраторами этих элементов, особенно *Y* и *HREE*, и обогащенные ими породы рассматриваются как потенциальные комплексные редкометальные, в т.ч. редкоземельные руды. За счет *REE*, высвободившихся при растворении эвдиалита на гидротермальном этапе, в Хибинском и Ловозерском массивах формируется богатая поздняя иттриевая минерализация.

Фосфатосиликат **стенstrupин-(Ce)** $\text{Na}_{14}\text{Ce}_6(\text{Fe},\text{Mn})_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})_2(\text{PO}_4)_7(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – важный акцессорный минерал ультраагпаитовых пород – луявритов Илимаусака в Гренландии. Он рассматривался здесь как рудный минерал урана, примесь которого содержится в позициях *REE*. Широко развит он и в высокощелочных, главным образом в уссингитовых пегматитах и гидротермалитах Илимаусака и Ловозера (Кольский п-о).

Гораздо больше, чем урана, в стенstrupине примесного тория: этот минерал образует непрерывный ряд со своим ториевым аналогом торостенstrupином. Стенstrupин-(Ce) тригональный минерал со сложной низкоплотной структурой – отличается очень сильно варьирующим составом: существенная часть натрия в нем легко замещается на кальций, фосфора – на дополнительный кремний, иногда обнаруживаются цирконий и титан, способные занимать обособленную позицию. Минерал легко разрушается – теряет воду, гидратируется, или же замещается более простыми по составу редкоземельными силикатами и/или фосфатами. Стенstrupин-(Ce) дает начало целой гамме поздних гидротермальных редкоземельных минералов (витусит, сажинит, сейдит, беловит, рабдофан и др.).



Кристалл стенstrupина-(Ce).
Плато Тазек, Илимаусак, Ю. Гренландия.

В ультраагпаитовых пегматитах Ловозерского массива (Кольский п-ов) широко развиты минералы **группы нордита** с общей формулой $\text{Na}_3\text{Sr}(\text{LREE})\text{M}^{2+}\text{Si}_6\text{O}_{17}$, где видообразующие $\text{LREE} = \text{Ce}, \text{La}$, а $\text{M} = \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}$.

Это представители оригинального структурного типа, имеющие высокоупорядоченные структуры, где Sr четко отделен от *REE*.

Они тесно ассоциируют с уссингитом $\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$, натролитом, виллиомитом, беловитом, ломоносовитом, чкаловитом, манганонептунитом и др.



Нордит-(Ce). Карнасурт, Ловозеро,
Кольский полуостров.

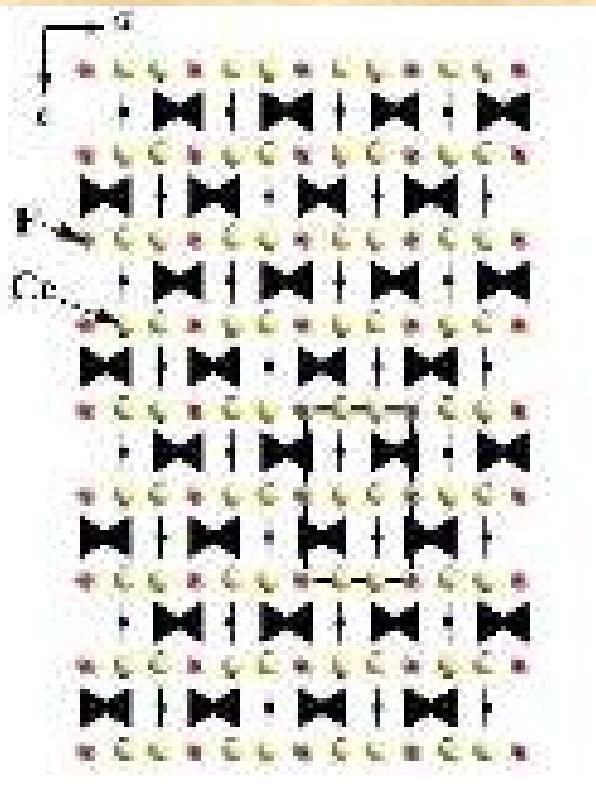
Среди редкоземельных карбонатов самым распространенным является **бастнезит-(Ce)** $\text{Ce}(\text{CO}_3)(\text{F},\text{OH})$. Это главный промышленный минерал двух крупнейших в мире месторождений *REE* – Баян-Обо во Внутренней Монголии (Китай) и Маунтин Пасс в Калифорнии (США).

Гексагональная структура бастнезита слоистая – она состоит из чередующихся слоев катионов *REE* [координированных как атомами O карбонатных групп, так и анионами $(\text{F},\text{OH})^-$] и анионов CO_3 .

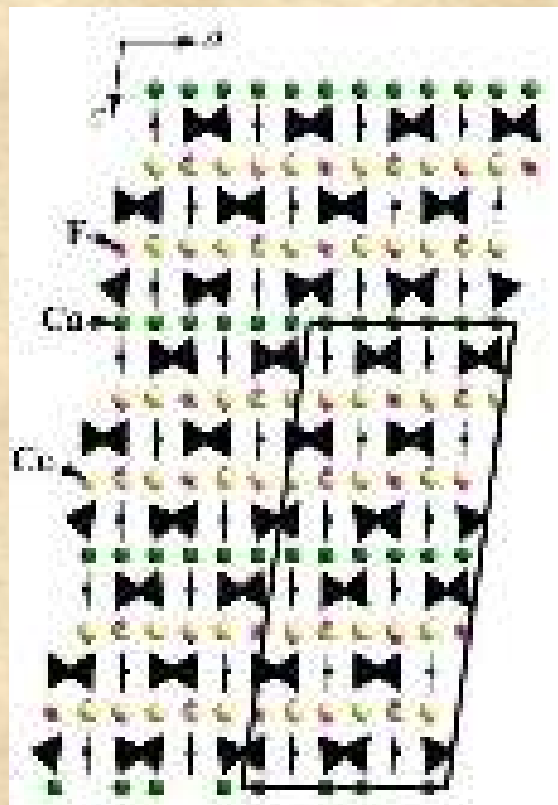


Бастнезит-(Ce).
Тримунс, Арьеж, Франция.

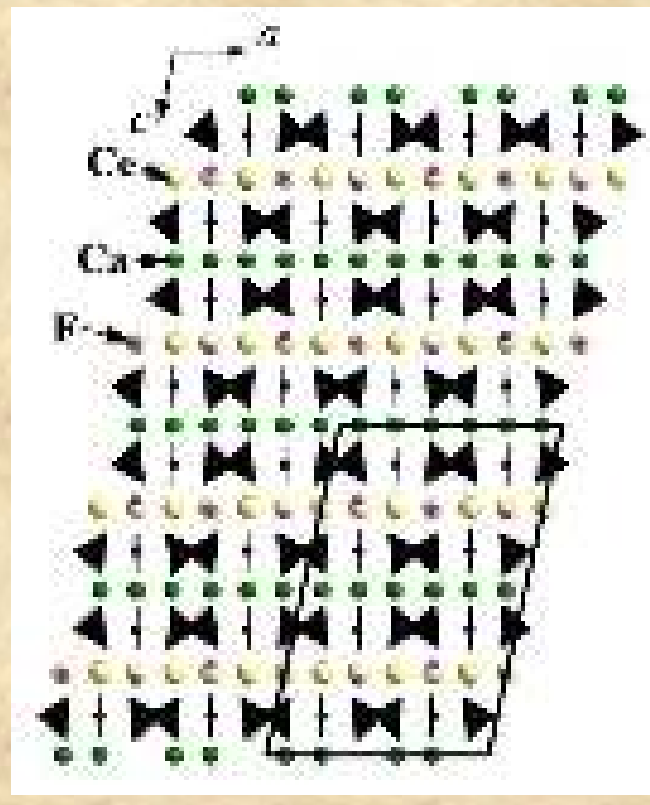
На основе структурных блоков типа бастнезита и блоков, отвечающих слоистой модификации CaCO_3 – фатерит10(а также сходных блоков BaCO_3), формируются гибридные структуры CaREE - и BaREE -фторкарбонатов: это ярчайший случай структурного полисоматизма. Различные способы упорядоченного чередования вдоль главной оси гексагональной структуры (или соответствующей оси псевдогексагональных структур) блоков-полисомов состава $\text{REE}(\text{CO}_3)(\text{F},\text{OH})$ и CaCO_3 дают три структурных типа CaREE -фторкарбонатов с разными соотношениями Ca и REE : паризита $\text{CaREE}_2(\text{CO}_3)_3(\text{F},\text{OH})_2$, рентгенита $\text{Ca}_2\text{REE}_3(\text{CO}_3)_5(\text{F},\text{OH})_3$ и синхизита $\text{CaREE}(\text{CO}_3)_2(\text{F},\text{OH})$.



Бастнезит



Паризит



Синхизит

Не меньше комбинаций дает полисоматическая серия бастнезит – BaCO_3 : хуанхит, цебаит, какарсуцит, кухаренкоит. В последние десятилетия обнаружено, что сходную с Ca и Ba роль в слоистых структурах природных редкоземельных фторкарбонатов может играть и Na, как в комбинации с Ba (кордилит), так и самостоятельно (люкчангит, арисит).

Такой полисоматизм, наряду со значительно варьирующим F:OH-отношением, является мощным «инструментом приспособляемости» этих минералов, позволяющий им адаптировать свои кристаллохимические характеристики к меняющимся в широком диапазоне условиям, в первую очередь в части активностей различных катионов (REE, Ca, Ba, Na). Это обуславливает достаточно широкое разнообразие обстановок, где формируются члены надгруппы бастнезита–фатерита – самой большой по числу видов (сейчас их известно 22) среди не только редкоземельных, но и вообще карбонатов.

Структурное родство этих минералов между собой является причиной того, что различные члены надгруппы часто образуют параллельные сростки, эпитаксические или синтаксические, зачастую выглядящие как единые кристаллы. Наиболее характерны срастания бастнезита с паризитом или синхизитом, этих двух минералов между собой, а также $BaREE$ -фторкарбонатов друг с другом. Такие примеры известны в Нарсарсуке (Ю. Гренландия), Вишневых горах (Ю. Урал), щелочном комплексе Малоза (Малави) и др.

Сложный кристалл, представляющий собой параллельное срастание по $\{001\}$ пластин-субиндивидов паризита-(Ce) и синхизита-(Ce). Малоза, Малави.



В этих минералах концентрируются *REE* всего ряда, но наибольшее сродство проявляют слоистые фторкарбонаты к *LREE*: так, при разложении обогащенного *REE* флюорита эти элементы закономерно фракционируют: образуется бастнезит-(Ce) с парагенезисом с твейтитом-(Y), бритолином-(Y), гадолинитом-(Y) (Кейвы, Кольский п-ов; Тисфьорд, Сев. Норвегия).

Заметно большее сродство члены надгруппы бастнезита–фатерита имеют к F по сравнению с OH: гидроксильные минералы достоверно зафиксированы пока только в серии бастнезита, и они намного уступают фтористым по распространенности.

Кристалл бастнезита-(Ce). Заги, Пакистан.



В структурах минералов надгруппы бастнезита–фатерита наблюдается четкое упорядочение *REE* и более низковалентных катионов – Ca, Ba, Na.

В то же время, Sr в сколь-либо значительных количествах в слоистые *REE*-фторкарбонаты не входит. Он образует с *LREE* другие карбонаты, в первую очередь члены групп бербанкита и анкилита с неупорядоченным распределением Sr, Ca и *REE*. Минералы надгруппы бастнезита–фатерита и стронциевые члены группы анкилита нередко тесно ассоциируют.

Таким образом, в карбонатах *REE*, особенно La и Ce, проявляют большую кристаллохимическую близость к Sr, чем к Ca. Это же подтверждается распространением в природе Sr,*LREE*-разупорядоченных карбонатов и других структурных типов – карбоцернаита, доннейита, при том, что Ca,*REE*-упорядоченных карбонатов достаточно много (в т.ч. с Y и *HREE*): это кимураит, локкаит, камфаугит, галгенбергит и др.

Бастнезит-(Ce)
с ферриалланитом-(Ce).
Бастнез, Швеция.



Наибольшие количества слоистых фторкарбонатов *REE* – как бастнезитов, так и содержащих Са- или Ва-карбонатные блоки, формируется в карбонатитах, в первую очередь связанных со щелочными и нефелиновыми сиенитами. Значительные скопления может давать не только бастнезит-(Ce), но также **синхизит-(Ce)** $\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2(\text{F,OH})$ (Хибины, Кольский п-ов; Лугингол, Монголия) и **паризит-(Ce)** $\text{CaREE}_2(\text{CO}_3)_3(\text{F,OH})_2$ (Белая Зима, В. Саян; Маунтин Пасс, Калифорния, США).



Паризит-(Ce). Сноубёрд Майн, Монтана, США.



Синхизит-(Ce) в карбонатите (фото шлифа). Лугингол, Монголия.

Наиболее обогащены всеми этими минералами не магматические, а метасоматические карбонатиты, а также связанные с ними гидротермальные образования. Во многих карбонатитовых месторождениях, а также в агпаитовых пегматитах CaREE - и BaREE -фторкарбонаты возникают при изменении более ранних $\text{Na}(\text{Sr},\text{Ca})\text{REE}$ -карбонатов, в первую очередь бербанкита (Вуориярви и Салланлатва, С. Карелия; Хибины, Кольский п-ов; Сент-Илер, Канада).



Псевдоморфоза синхизита-(Ce) по бербанкиту в карбонатите. Хибины, Кольский полуостров.



Сросток листоватых кристаллов синхизита-(Ce). Черезио, Ломбардия, Италия.

С ними ассоциируют другие карбонаты – кальцит, доломит, стронцианит, члены группы анкилита, а также флюорит, апатит, цеолиты, альбит, эгирин, биотит, циркон, монацит-(Ce) и др.

Обычны эти минералы и в жилах альпийского типа, а паризит-(Ce) был впервые описан из ассоциации с изумрудом в гидротермалитах месторождения Мюзо в Колумбии.



Синхизит-(Ce).
Червандоне, Пьемонт, Италия.



Паризит-(Ce).
Ла Пита, Колумбия.

В дифференциатах щелочных гранитов и граносиенитов развиты обогащенные Y и HREE слоистые фторкарбонаты. Так, в месторождении Актюз (Киргизия) **синхизит-(Y)** образует скопления, тесно ассоциируя с кварцем и флюоритом. **Бастнезит-(Y)** был впервые установлен в кварц-полевошпатовых метасоматитах щелочных гранитов Верхнего Эспе (Вост. Казахстан), где он образует псевдоморфозы по гагариниту-(Y). В щелочно-гранитных пегматитах Западных Кейв (Кольский п-ов) этот минерал замещает гадолинит-(Y), а в схожих по составу пегматитах Пайкс Пик (Колорадо, США) синхизит-(Y) развивается по иттрофлюориту. LREE-обогащенные слоистые фторкарбонаты тоже характерны для дифференциатов щелочных гранитоидов (Кейвы, Кольский п-ов; Нарсарсук, Ю. Гренландия; Малога, Малави).

Псевдоморфозы бастнезита-(Y)
по кристаллам гагаринита-(Y) в кварце.
Верхнее Эспе, Вост. Казахстан.



Карбонаты **группы анкилита** с общей формулой $M^{2+}_x LREE_{1-x}(\text{CO}_3)(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$, где $M = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Pb}$, характеризуются неупорядоченным распределением катионов M и REE ; OH-группы и молекулы воды также занимают единую позицию.

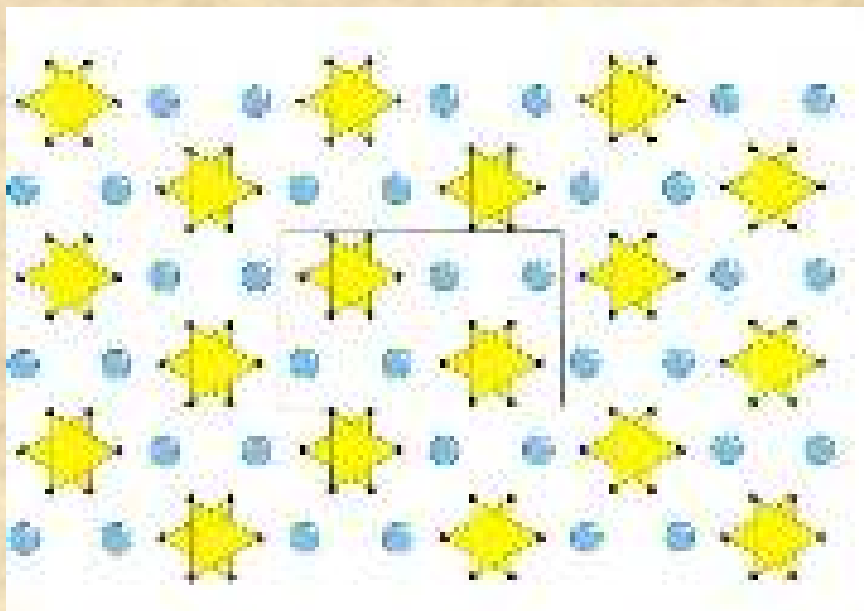
Наиболее распространен среди членов этой группы **анкилит-(Ce)** – стронциевый минерал состава $(\text{Sr}, \text{Ca})_x LREE_{1-x}(\text{CO}_3)(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$, а кальциоанкилиты редки, несмотря на значительно большую распространенность Ca относительно Sr в природе. Это говорит о высоком сродстве структурного типа анкилита к Sr, видимо, в силу близости радиусов Sr, La и Ce.

Еще сравнительно недавно считалось, что катионы M^{2+} являются необходимым компонентом минералов со структурным типом анкилита. Эти представления изменились в связи с открытием в гидротермалитах, связанных со щелочными базальтами Кюсю (Япония) практически чисто редкоземельных представителей группы – карбонатов ряда **козоит-(La)** $(\text{La}, \text{Nd})(\text{CO}_3)[(\text{OH}), \text{H}_2\text{O}]$ – **козоит-(Nd)** $(\text{Nd}, \text{La})(\text{CO}_3)[(\text{OH}), \text{H}_2\text{O}]$. Они резко обеднены церием по причине сильно окислительных условий минералообразования в этих близповерхностных системах.

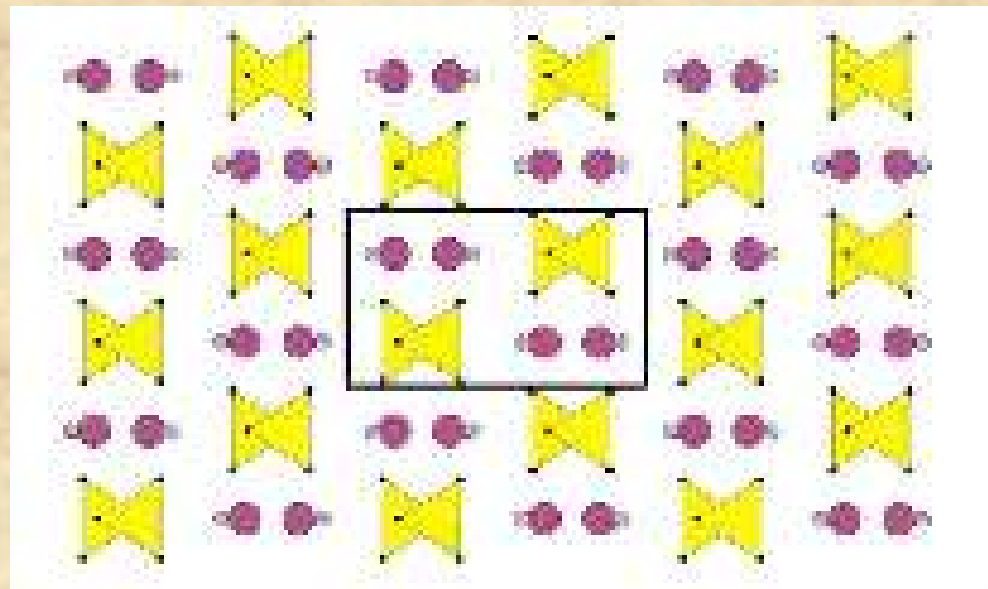
Анкилит-(Ce). Сент-Илер, Канада.



Структура минералов группы анкилита является производной от структуры типа арагонита. Преобразование арагонитовой (стронцианитовой) структуры в анкилитовую подразумевает появление новой позиции для ОН-группы: $Sr^{2+} \rightarrow REE^{3+} + OH^-$ (эта позиция дозаполняется молекулами воды, поскольку замещение Sr на *REE* неполное). При этом карбонатные группы и катионы сдвигаются со своих мест.



Стронцианит



Анкилит

Стронциевые минералы группы анкилита более обогащены самыми крупными из REE^{3+} – Ce и La, тогда как кальциевые относительно них беднее La и богаче Nd. Это связано со средним радиусом двухвалентного катиона, находящегося в одной позиции с REE : Sr или Ca.

Члены группы анкилита – характерные минералы гидротермалитов щелочных комплексов, особенно карбонатитовых, где они могут давать значительные скопления, часто в тесной ассоциации со стронцианитом, слоистыми $CaREE$ - и $BaREE$ -фторкарбонатами, цеолитами.

Богатые проявления анкилита-(Ce) известны в щелочных массивах Карело-Кольской провинции (Хибины, Vuoriaarvi, Салланлатва, Себлявр). Кальциоанкилиты встречаются редко. Они формируются при дефиците Sr: в миаролах щелочных гранитов (Бавено, Италия), в альпийских жилах (Додо и Пуйва, Приполярный Урал) и др.

Минералы **группы маккельвиита** встречаются в поздних гидротермалитах, связанных с агапитовыми (Хибины; Сент-Илер) и карбонатитовыми (Вуориярви) комплексами. Это двойные карбонаты, содержащие *REE*, причем не только легкие лантаноиды, но также *HREE* и Y, который обычно преобладает. Члены группы маккельвиита часто демонстрируют необычный двойной максимум *REE*, обусловленный их разделением по двум позициям в этих минералах: наиболее крупноразмерные (в первую очередь La и Ce) входят в позицию (Sr,Ba), а прочие – вместе с Na и Ca. **Доннейит-(Y)** (Sr,Ba,*LREE*)(Y,*HREE*,Na,Ca)(CO₃)₂•H₂O и **маккельвиит-(Y)** (Ba,Sr,*LREE*)(Y,*HREE*,Na,Ca)(CO₃)₂•H₂O образуют между собой изоморфный ряд с непрерывным изменением Sr/Ba-отношения, но иногда наблюдаются эпитаксические или даже синтаксические сростки стронциевого и бариевого членов.



Эпитаксическое нарастание доннейита-(Y) на маккельвиит-(Y). Кировский рудник, Хибины, Кольский п-ов.

В группу **бербанкита** входят три собственно редкоземельных карбоната – **ремондит-(Ce)** $\text{Na}_3(\text{Ce}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5$, **ремондит-(La)** $\text{Na}_3(\text{La}, \text{Ce}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5$ и **петерсенит-(Ce)** $\text{Na}_4\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_5$. Это редкие минералы, встречающиеся в высокощелочных гидротермалитах (Хибины, Кольский п-ов; Сент-Илер, Канада), и существенного значения как концентраторы *REE* они не имеют, в отличие от собственно **бербанкита** $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{REE}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5$, который распространен в природе достаточно широко. Содержание *REE* в этом минерале часто превышает 10 мас. %.



Ремондит-(Ce). Сент-Илер, Канада.



Петерсенит-(Ce). Сент-Илер, Канада.

Бербанкит – типичный ранний акцессорный или даже породообразующий карбонат некоторых типов кальцитовых карбонатитов, которые рассматриваются как потенциальная комплексная руда Sr, REE, Ba (Вуориярви, Сев. Карелия; Хибинь, Кольский п-ов). Он легко изменяется в гидротермальных условиях, замещаясь целой гаммой бесщелочных карбонатов: стронцианитом, анкилитом-(Ce), синхизитом-(Ce), витеритом и др. В некоторых карбонатитах сходного состава место бербанкита занимает более низкощелочной

карбоцернаит $(Ca,Na)(Sr,Ca,LREE)(CO_3)_2$.

Члены группы бербанкита и карбоцернаит встречаются также в гидротермалитах агапитовых нефелиновых сиенитов (Хибинь; Сент-Илер, Канада; и др.).

Породообразующий бербанкит
в кальцитовом карбонатите.
Хибинь, Кольский полуостров.



Большое разнообразие высоководных редкоземельных карбонатов приурочено к низкотемпературным – позднегидротермальным и гипергенным – образованиям. Среди них присутствуют как сложные (в которые, помимо *REE*, занимающих как правило собственные позиции, входят другие катионы: Ca, Na, Pb, Cu, UO_2), так и простые, в которых REE^{3+} являются единственными катионами. Нередко такие минералы развиваются в непосредственной близости от ранних редкоземельных минералов, в результате их изменения, в других же случаях они кристаллизуются самостоятельно. Среди них отметим представителей **серии лантанита** $LREE_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, где видообразующие $LREE = La, Ce, Nd$. Эти карбонаты обычно являются наиболее поздними в эволюционных рядах редкоземельных минералов. Высоководные карбонаты *REE* не имеют широкого распространения.

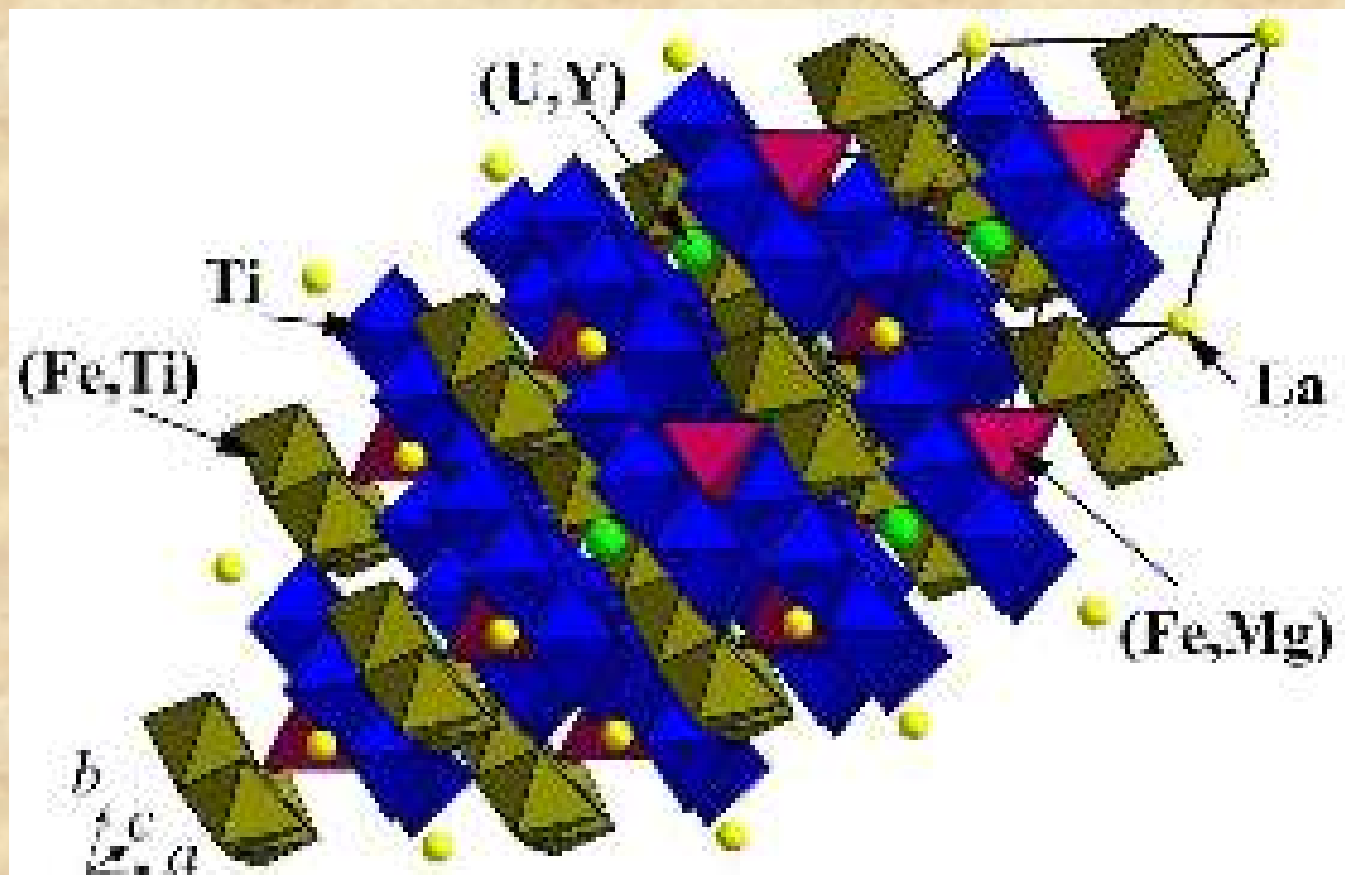


Лантанит-(Nd). Уитианга, Северный остров,
Новая Зеландия.

Среди оксидных минералов – концентраторов *REE* в первую очередь остановимся на **группе кричтонита**. Образующие ее тригональные сложные оксиды имеют формулу $DGM_{20}(O,OH)_{38}$, где $D = Na, K, Sr, Ba, LREE, Pb$, $G = U, Y, Ca, HREE, Mn, Zr$, $M = Ti, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Zn, Cr, V$.

С точки зрения минералогии *REE* они интересны в первую очередь четкой упорядоченностью элементов цериевой и иттриевой подгрупп: *LREE*

избирательно концентрируются в самой объемной позиции D , вместе с более крупными, чем они, катионами, тогда как Y и *HREE* – в позиции G – с Ca и более мелкими катионами.



Кристаллическая структура давидита-(La)

В силу резкой селективности позиции *D* в отношении самых крупных катионов **давидит-(La)** намного более распространен в природе, чем давидит-(Ce). Это, пожалуй, единственный широко распространенный La-доминантный собственно редкоземельный минерал. Он выступает важным компонентом промышленных урановых руд месторождений Алтая, Приамурья, Южной Австралии. Эти руды связаны с различными щелочными метасоматитами, но давидит-(La) характерен также для гранитных пегматитов (Бектау-Ата, Казахстан) и высокотемпературных гидротермальных образований. Это черный минерал с характерным металловидным блеском, обычно дающий сложносдвойникованные кристаллы.

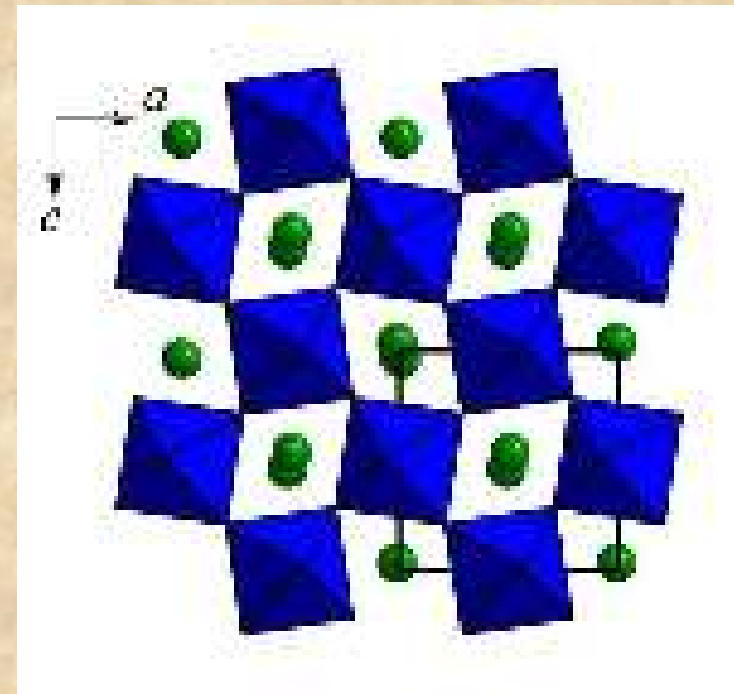


Кристаллы давидита-(La) в кварце.
Плюмбаго, Южная Австралия.



Двойник давидита-(La).
Бектау-Ата, Казахстан.

Важную роль в концентрировании *LREE* во многих массивах щелочной формации играют оксиды **группы перовскита**. Собственно перовскит CaTiO_3 в целом ряде щелочно-ультраосновных и нефелин-сиенитовых комплексах заметно (до нескольких мас.%) обогащен *LREE* (эту разновидность иногда называют кнопитом), которые как правило входят в минерал по лопаритовой схеме изоморфизма: $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{REE}^{3+}$. Меньшую роль играет схема: $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{REE}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$. Такой перовскит, ассоциирующий в одних случаях с диопсидом, NaCaMg-амфиболами, флогопитом, магнетитом, титанитом, кальцитом (Африканда, Кольский п-ов; Гардинер, Гренландия), в других – с апатитом, нефелином, эгирин-салитом (Хибины, Кольский п-ов), а также известный в иных ассоциациях (Кайзерштуль, Германия; и др.), выступает типичным акцессорным, а иногда и породообразующим минералом недосыщенных кремнеземом щелочных пород.



Кристаллическая структура типа перовскита

Особое место занимает **лопарит** – аналог перовскита, в котором кальций практически полностью заменен на пару ($\text{Na} + \text{LREE}$), а часть титана замещена ниобием. Из перовскита лопарит $(\text{Na}, \text{LREE})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$ можно получить в результате комбинированных замещений по двум схемам – лопаритовой $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{REE}^{3+}$ и луешитовой $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Nb}^{5+}$.

В силу этого Na практически во всех случаях преобладает над *REE*, и лопарит, следовательно, не относится к собственно редкоземельным минералам.

Несмотря на это, в большинстве публикаций он таковым считается, и для него принято название лопарит-(Ce). Впрочем, это не вызывает много возражений, ведь содержание *LREE* в нем действительно весьма высокое, поскольку лопаритовая схема изоморфизма существенно преобладает над луешитовой: типичные содержания LREE_2O_3 в лопарите лежат в интервале 30-33 мас. %.

Характерные примеси – Sr, Th, Ta, в небольших количествах Ba, Fe.

Лопарит резко селективен в отношении самых легких Ln: для него типичны соотношения $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} \gg (\text{Y}, \text{HREE})$.

Двойник лопарита в альбите.
Хибины, Кольский полуостров.



Преобладание *REE* над Na в лопарите может достигаться частичным выносом последнего с заменой соответствующей части O на OH: «металлопарит» ($LREE, Na, I$)(Ti, Nb)(O, OH)₃. Однако, этот процесс возможен только при гидротермальном изменении лопарита: к выветриванию этот минерал устойчив и накапливается в россыпях.

Лопарит является типичным акцессорным, а иногда и породообразующим (до 30% в лопаритовом малиньите) минералом высокоагпаитовых пород расслоенного комплекса Ловозерского щелочного плутона на Кольском полуострове.

Здесь разрабатываются гигантские месторождения лопарита, служащие главным источником Nb, Ta и *LREE* в России. Ресурсы этих магматогенных месторождений практически безграничны (по масштабам потребностей человечества). Лопарит

здесь является раннемагматическим, кумулятивным; он обогащает уртиты, малиньиты, ювиты, фойяиты, луювриты, где ассоциирует с нефелином, KNa-полевыми шпатами, щелочным амфиболом, содалитом, лампрофиллитом, эвдиалитом и др. В высокощелочных пегматитах Ловозера, Хибин (Кольский полуостров), Бурпалы (Сев. Прибайкалье) лопарит присутствует в значительных количествах. Это черный или темно-коричневый минерал с металловидным блеском, как правило формирующий характерные двойники прорастания псевдокубов или псевдокубооктаэдров (как и у перовскита, симметрия лопарита ромбическая, но высокотемпературная протофаза кубическая).



Двойник лопарита. Хибин, Кольский полуостров.

По видовому разнообразию среди редкоземельных природных оксидов преобладают титано-ниобаты (танталаты при этом очень малочисленны и к тому же редки). Целый ряд титано-ниобатов *REE* относится к широко распространенным: это, кроме лопарита, представители структурных типов **пирохлора, эшинита, эвксенита, фергюсонита, фергюсонита-бета** и **самарскита**. Три первых структурных типа демонстрируют широкий изоморфизм между *REE* и Ca, три последних – существенно редкоземельные: у них неизвестно кальциевых аналогов, а самарскит имеет аналог с $U > REE$ – ишикаваит. Структурные типы эвксенита и самарскита обладают ярко выраженной селективностью в отношении Y и *HREE*, все же прочие серии имеют представителей как Y-, так и *LREE*-доминантных.



Эвксенит-(Y). Анказобе, Мадагаскар.



Самарскит-(Y). Гластонбери, Коннектикут, США.

При этом структурные типы эшинита, а особенно фергюсонита и фергюсонита-бета тоже обладают большим сродством к Y, чем к Ce, что хорошо видно из относительной распространенности их собственных минералов с разными составами *REE*. Представители структурных типов фергюсонита, фергюсонита-бета и особенно эшинита проявляют значительное сродство к Nd; неодимовые члены этих серий распространены на месторождениях Баян-Обо в Китае и Бираинском в Сев. Прибайкалье, а эшиниты практически всегда выделяются повышенным содержанием Nd по сравнению с ассоциирующими редкоземельными минералами. По-настоящему «безразличны» к составу *REE* только представители структурного типа пирохлора – цеолитоподобные оксиды, в которых *REE* располагаются в обширных полостях, совместно с большим набором других крупных катионов: Ca, Na, K, Sr, Ba, U, Th, Pb, Bi и др.



Фергюсонит-(Y).
Мадаваска,
Онтарио,
Канада.



Эшинит-(Y).
Хиттерё,
Норвегия.

Таким образом, минералогия титано-ниобатов – это в первую очередь минералогия *REE* иттриевой подгруппы. Наибольшее разнообразие этих минералов наблюдается в гранитных пегматитах, в первую очередь редкоземельного типа и щелочно-гранитных. Крупные скопления иттриевых членов групп пирохлора и эвксенита наблюдаются в пегматитах Приладожья и Алакуртти (Карелия), а в пегматитах Ильменских гор (Ю. Урал), Южной Норвегии, Мадагаскара, Техаса к ним добавляется самарскит-(Y). Иттриевые минералы серии эшинита распространены в щелочно-гранитных метасоматитах (Тува; Норвегия), а фергюсониты образуют значительные скопления в пегматитах щелочных гранитоидов (Зап. Кейвы, Кольский п-ов; Халдзан-Бурэгтэг, Монголия).



Эвксенит-(Y). Бетсибока, Мадагаскар.



Эшинит-(Y) в гранитном пегматите.
Клора Майн, Колорадо, США.

Из цериевых титано-ниобатов сколь-либо распространены только члены серий эшинита и пирохлора. Классические проявления эшинита-(Ce) и ниобоэшинита-(Ce) связаны с сиенит-пегматитами и фенитами Ильмено-Вишневогорского комплекса на Южном Урале.

Редкоземельные титано-ниобаты в большинстве случаев содержат примеси U или/и Th, благодаря чему как правило метамиктны. Во многих случаях по составу главных компонентов эти минералы похожи между собой (члены серий эвксенита, эшинита и пирохлора), и тогда диагностика этих ставших рентгеноаморфными оксидов осуществляется по составу примесей и по форме кристаллов, если они сохранились от протофаз.



Эшинит-(Ce). Ильменские горы, Ю. Урал.



Поликраз-(Y).
Ивеланд, Ю. Норвегия.

На изломе такие минералы обычно имеют сильный смолистый блеск, а окраска их варьирует от коричневой и желтой разных оттенков до черной. Обособления редкоземельных тантало-ниобатов в пегматитах и метасоматитах, иногда совместные с цирконом и монацитом-(Ce), достигают сотен килограммов.



Самарскит-(Y).
Тсараманга, Мадагаскар.



Фергюсонит-(Y).
Амбалабе, Мадагаскар.

Церианит-(Ce) $Ce^{4+}O_2$ – простой оксид четырехвалентного церия – малораспространенный минерал, но не такой редкий, как это представлялось еще недавно. Он формируется в окислительных обстановках (четким индикатором которых является) в широком диапазоне температур. Наибольшие количества церианита связаны с корами выветривания *REE*-содержащих пегматитов, карбонатитов и других эндогенных образований, обогащенных церием. Здесь формируются в основном его тонкодисперсные скопления, часто в смеси с другими минералами, в т.ч. фосфатами и/или карбонатами REE^{3+} , резко обедненными Ce. Эти полиминеральные агрегаты образуют корочки – белые, желтые, серые, а часто коричневые или черные за счет загрязнения оксидами и гидроксидами Fe^{3+} и Mn^{4+} , и очень трудно диагностируются, что позволяет предположить еще более широкое распространение церианита. Встречается этот минерал и в низкотемпературных гидротермальных образованиях, тоже с оксидами Fe^{3+} и Mn^{4+} .

Церианит-(Ce).
Клара, Шварцвальд, Германия.



Высокотемпературный церианит-(Ce) связан в основном с вулканическими образованиями, чаще всего щелочными. Здесь встречаются его хорошо оформленные кубические и кубооктаэдрические кристаллы размерами до десятых долей миллиметра, чаще всего оранжевого или красного цвета. Иногда этот минерал по составу отвечает почти чистому CeO_2 , чаще же в нем наблюдается примесь Th, а иногда $(Y, HREE)^{3+}$ (щелочные вулканы рифта Грегори, Танзания). Замещение Ce^{4+} на трехвалентные *REE* (возможно вхождение в церианит только меньших по размеру элементов иттриевой подгруппы) сопровождается появлением вакансий в позициях O.

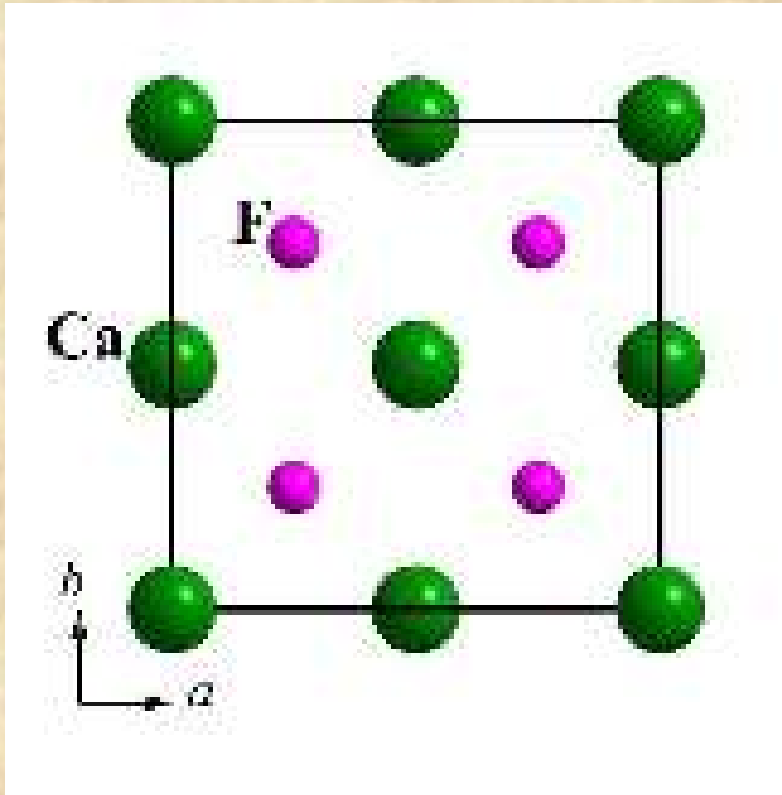


Церианит-(Ce). Кингсгейт,
Новый Южный Уэльс, Австралия.

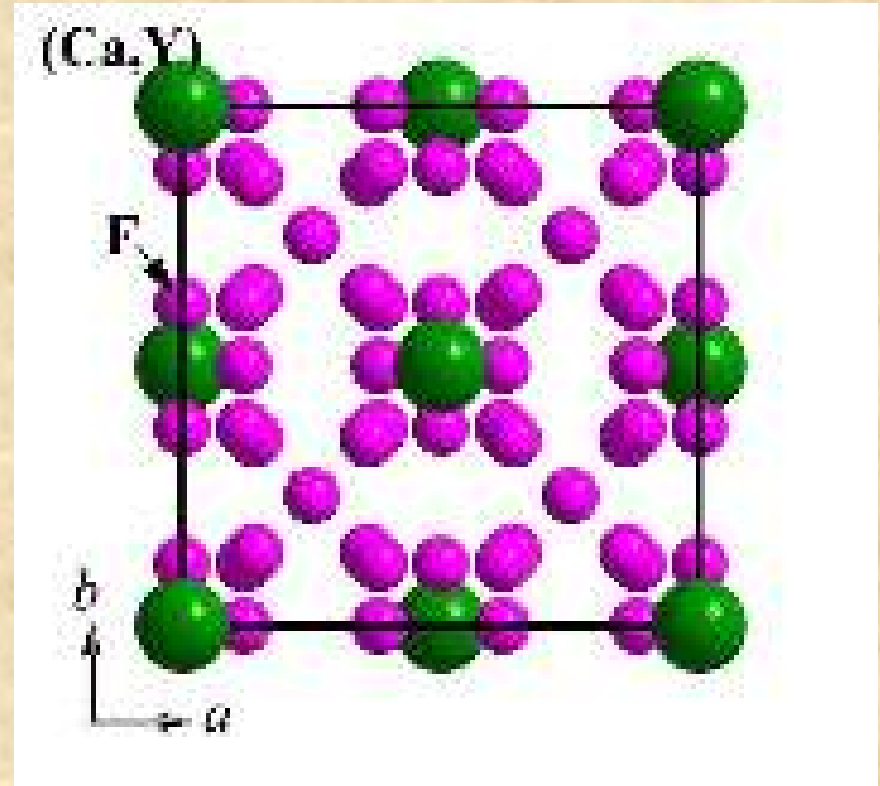
Важной формой нахождения *REE*, особенно иттриевой подгруппы, в природе является фторидная – они входят как примесь во флюорит или же выступают видообразующими катионами в его намного менее распространенном, но очень интересном с кристаллохимической точки зрения «родственнике» твейтите-(Y).

Способность флюорита концентрировать *REE* давно известна. Впервые *REE*-содержащий флюорит был охарактеризован на материале из гранитного комплекса в Финнбо, Фалун, Швеция, еще в 1814 г. Сегодня для *REE*-содержащих разновидностей флюорита широко используется термин «иттрофлюорит» (это название отражает и существенно иттриевую специфику данного минерала, хотя не так редки и разновидности с *LREE* > Y, *HREE*).

В структурном отношении **иттрофлюорит** представляет собой твердый раствор внедрения с формулой $(Ca_{1-x}REE_x)F_{2+x}$. В нем сохраняются симметрия $Fm\bar{3}m$ и элементарная ячейка флюоритового типа, а также единая катионная позиция, совместно занятая Ca и REE, но при вхождении последних появляются дополнительные частично заселенные позиции F – одна или несколько.



Флюорит



Иттрофлюорит

Находки иттрофлюорита с существенными ($>2-5$ мас.% *REE*) связаны в основном с дифференциатами щелочных гранитов и редкоземельными гранитными пегматитами. Наиболее известны его проявления в Норвегии – в районе Тисфьорда (Нордланд), Ивеланде (Ауст-Агдер) и Тёрдале (Телемарк), а также в амазонитовых пегматитах Западных Кейв на Кольском полуострове. Описан он в щелочно-гранитных метасоматитах Кутессая, Актюз, Киргизия, в пегматитах щелочных гранитов района Пайкс Пик, Колорадо, США, и Суисоямы, Фукусима, Япония, в обогащенных Y гранитах в Сихуашане, Цзяньси, Китай.

Это важный концентратор Y и *HREE* в рудах связанного с метасоматитами щелочных гранитоидов комплексного редкометального месторождения Катугин в Забайкалье.

Амазонитовый карьер
на горе Плоская
в Западных Кейвах
(Кольский полуостров)

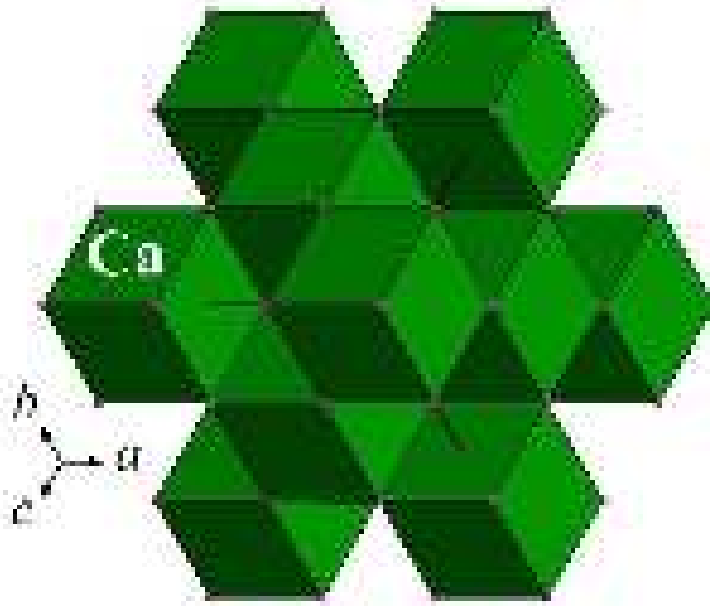


Твейтит-(Y) был открыт в амазонитовом пегматите в Хейдалене, Тёрдаль, Норвегия, а затем найден в сходных условиях на Ровгоре (Зап. Кейвы, Кольский п-ов) и в редкоземельных гранитных пегматитах в Барринджер Хилл, Техас, США, и в Ивеланде, Норвегия. Он отличается от иттрофлюорита высоким содержанием *REE*, катионно-упорядоченной структурой и пониженной симметрией *R-3*.
На этом остановимся подробнее.

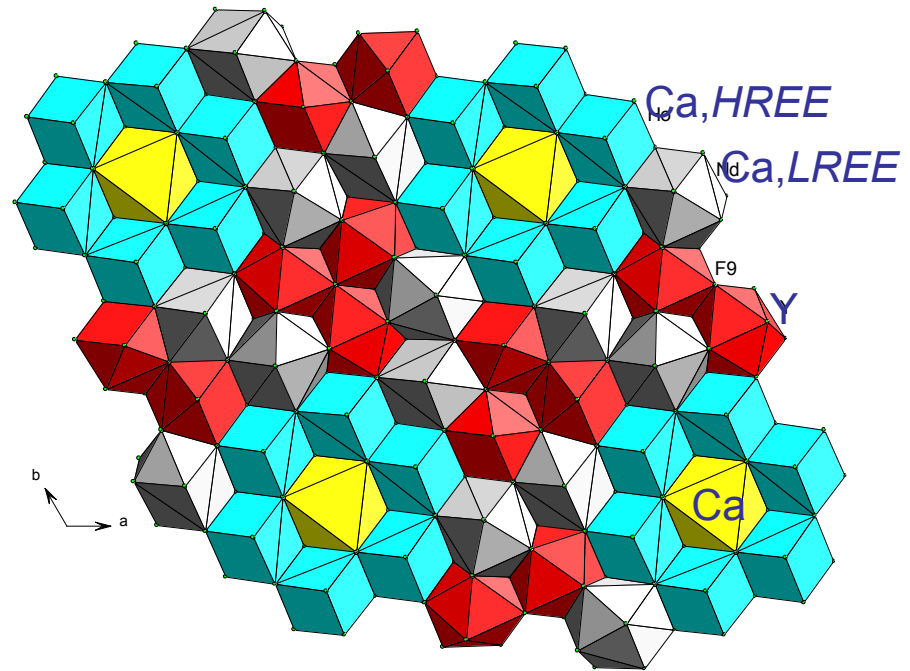


Твейтит-(Y). Ровгора,
Зап. Кейвы, Кольский полуостров.

Катионная подрешетка флюорита, где все атомы распределены по точкам кубической плотнейшей упаковки, идеально подходит для формирования производных мотивов (у которых как правило нет катионных вакансий). Структура твейтита-(Y) может быть представлена как одна из «структур внедрения» на основе флюорита. Положения катионов в твейтите-(Y) практически совпадают с позициями кальция во флюорите. Понижение симметрии связано с распадом единой у флюорита катионной позиции A на четыре независимых – A1, A2, A3 и A4 – у твейтита-(Y).

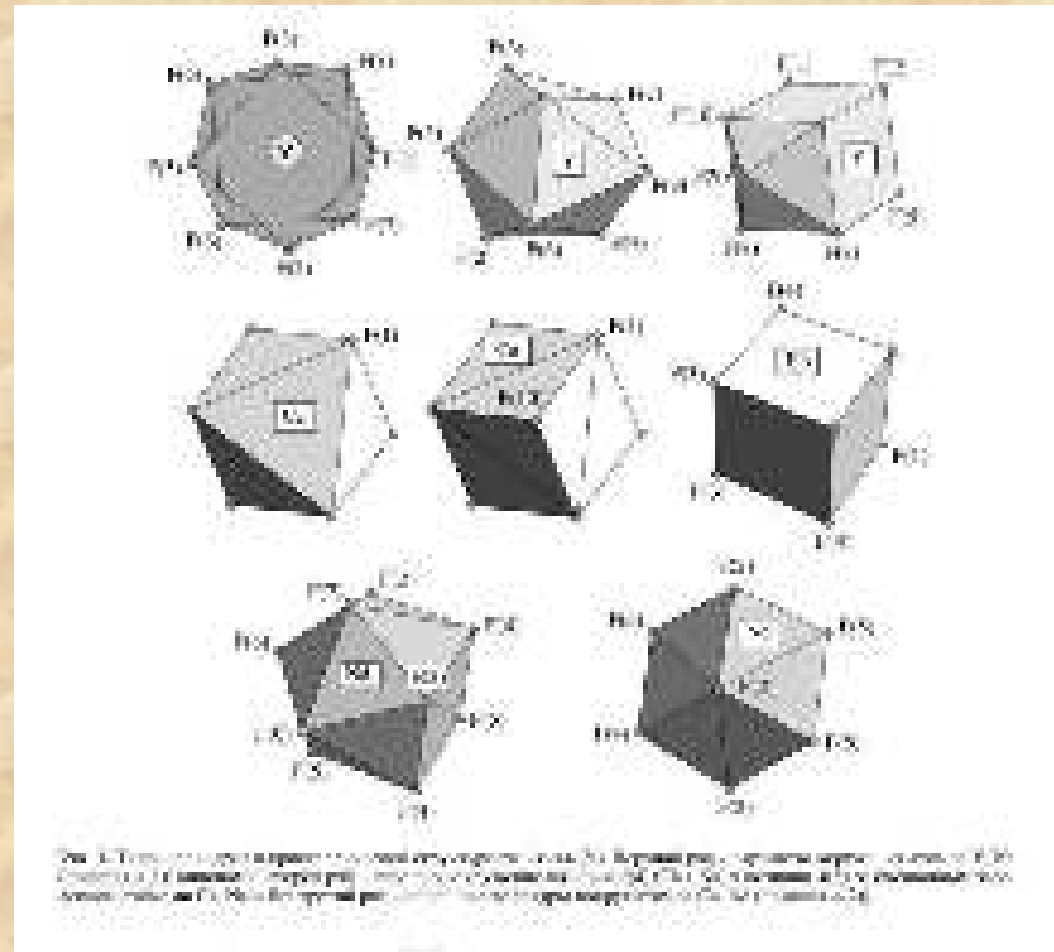


Флюорит



Твейтит-(Y)

В структуре $Y_6Ca_6(LREE)_6(HREE)_6F_{42}$ найдено 11 независимых позиций F. Вследствие этого здесь реализуется восемь типов координационных полиэдров AF_n . Они различаются объемом, геометрией, и каждый из них может заселяться разными сортами катионов. Кристаллохимическая формула твейтита-(Y) с Ровгоры (Кольский п-ов) такова: $(Y,Na)_6(Ca,LREE)_6(Ca,Na,HREE)_6(Ca,Na)F_{42}$. В структуре этого минерала происходит не только разделение Y и Ca по разным структурным позициям, но и фракционирование *LREE* и *HREE* по двум типам позиций, возглавляемых Ca, но различающихся геометрическими характеристиками: *LREE* с большими величинами ионных радиусов входят в крупные полиэдры A(2), а более мелкие *HREE* – в полиэдры A(3) меньшего размера.



Твейтит-(Y) является продуктом твердофазной трансформации катионно-неупорядоченного богатого *REE* высокотемпературного иттрофлюорита. Как показывают экспериментальные данные, иттрофлюорит только с содержаниями *REE* до ~20 ат.% от суммы катионов «успешно проходит проверку геологическим временем», а его более высокоредкоземельные разновидности при низких температурах метастабильны и являются в природе потенциальными «прародителями» других Ca,*REE*-фторидов.

О намного более сильном сродстве флюорита к Y и *HREE* по сравнению с *LREE* можно говорить определенно, опираясь не только на данные по составу, но и на взаимоотношения иттрофлюорита и твейтита с другими редкоземельными минералами.

«Чрезмерное» повышение в *REE*-флюорите концентрации *LREE* ведет к распаду на иттрофлюорит $(Ca, Y, Ln)F_{2+x}$ и **флюоцерит** $(LREE)F_3$ (где видообразующие *LREE* = Ce, La) – гексагональную или тригональную фазу с совершенно другой структурой. Так, мелкие вроски флюоцерита-(Ce) зафиксированы в иттрофлюорите с г. Плоская, а из месторождения Катугин описаны агрегаты иттрофлюорита с флюоцеритом-(Ce), имеющие характерную дактилоскопическую структуру распада.



Кристаллы флюоцерита-(Ce).
Пэтси, Колорадо, США.

В случае присутствия в системе углекислоты или фосфора «сбрасываемый» иттрофлюоритом избыток *LREE* связывается в весьма бедные иттрием бастнезит-(Ce) или монацит-(Ce), которые образуют во фторидной матрице характерную «эмульсионную» вкрапленность. Обилие таких вростков характерно для обособлений Ca,*REE*-фторидов из щелочно-гранитных пегматитов Западных Кейв и Тисфьорда.



Вкрапленность бастнезита-(Ce)
в иттрофлюорите.
Тисфьорд, Норвегия.



Вкрапленность монацита-(Ce)
в иттрофлюорите.
Гора Плоская, Зап. Кейвы,
Кольский полуостров.

Помимо обогащения среды Y , Ln и F для формирования Ca, REE -фторидов необходим определенный дефицит Ca , Na , CO_2 и P . Наиболее проста для рассмотрения ситуация с Ca «в чистом виде»: рост содержания в системе этого элемента при избытке F ведет лишь к увеличению количества флюорита с соответствующим обеднением его Y и Ln всего ряда.

Повышение концентраций Na , CO_2 или P приводит к перераспределению REE в пользу фаз с другими структурами. Рост активности каждого из названных компонентов приводит к смене высокоредкоземельных минералов со структурами флюоритового типа – иттрофлюорита и/или твейтита- (Y) – бедным REE флюоритом в ассоциации с редкоземельными карбонатами, фосфатами или гагаринитом. Сначала происходит «освобождение» иттрофлюорита от $LREE$ (связывающихся в бастнезит или монацит), а при дальнейшем росте активности CO_2 или P – также от Y и $HREE$ с переходом к обычному флюориту.

Понижение в минералообразующей среде концентрации F при высоких содержаниях REE , CO_2 и Ca приводит к сдвигу равновесия $флюорит + бастнезит/синхизит \leftrightarrow кальцит + бастнезит/синхизит$ вправо, т.е. к смене парагенезисов «фторид + фторкарбонат», типичных для производных щелочных гранитоидов, на парагенезисы «карбонат + фторкарбонат», которые характерны уже для миаскитовых, щелочно-ультраосновных и, конечно же, карбонатитовых систем.

Достаточно распространенным редкоземельным фторидом является гексагональный **гагаринит-(Y)** NaCaYF_6 – представитель совершенно другого структурного типа.

В нем возможно полное замещение $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 0.5\text{Na}^+ + 0.5\text{REE}^{3+}$, вплоть до появления практически бескальциевого аналога (Улуг-Танзек, Тува).

Гагаринит – существенно иттриевый минерал, но его Се-доминантный аналог в природе тоже известен (комплекс Стрейндж-Лейк, Канада), хотя и является большой редкостью.

Замена у представителя структурного типа гагаринита Ca на более крупный Sr приводит и к сдвигу составу Ln в сторону более крупных: формируется полежаеваит-(Ce) NaSrCeF_6 (Хибины, Кольский п-ов).

Гагаринит-(Y) в измененном криолите.
Катугин, Забайкалье.



Гагаринит-(Y) – характерный концентратор Y и *HREE* в метасоматитах богатых фтором щелочных гранитов. Он в большом количестве находится в криолитовых телах месторождения Катугин (Забайкалье) и кварц-полевошпатовых метасоматитах Верхнего Эспе (Вост. Казахстан). Другие находки этого минерала тоже связаны со щелочными гранитами (Гьердинген, Ю. Норвегия; Стрейндж Лейк, Канада; Вашингтон Пасс, Вашингтон, США).

Гагаринит неустойчив в гидротермальных и гипергенных условиях и легко замещается другими иттриевыми минералами, в первую очередь карбонатами.



Кристалл гагаринита-(Y).
Гьердинген, Ю. Норвегия.