

Минералогия литофильных редких элементов

ЦИРКОНИЙ

и

ГАФНИЙ

И.В. Пеков

Цирконий был открыт как химическое вещество (т.е. выделен оксид – «цирконовая земля» – и установлена его новизна) в 1789 году М.Г. Клапротом при анализе драгоценного циркона из цейлонских россыпей. Металлический цирконий, хотя и загрязненный, получен в 1824 г Й.Я. Берцелиусом, метод же очистки этого металла от примесей был разработан только в 1920-х гг.

Гафний «прятался» в минералах циркония вплоть до 1923 года, когда он, давно предсказанный Периодическим законом Д.И. Менделеева, был надежно установлен методом рентгеноспектрального анализа Д. Костером и Д. Хевеши. Гафний – предпоследний по времени открытия элемент, имеющий стабильные изотопы: позже был найден только рений (1927).

Применение

Цирконий имеет очень малое сечение захвата тепловых нейтронов и высокую температуру плавления (1857°C), поэтому как металл (без примеси гафния) и в составе некоторых сплавов используется для изготовления тепловыделяющих элементов и других деталей ядерных реакторов.

Цирконий – также и кислотоустойчивый конструкционный материал (химические реакторы и др.).

Цирконий – легирующая добавка к сталям (повышает механическую прочность и обрабатываемость) и сплавам меди (повышает термоустойчивость).

Цирконий сгорает на воздухе при самой высокой температуре среди металлических горючих (4650°C) практически без дыма и с ярким светом, благодаря чему широко используется в осветительной технике (ракеты, вспышки и др.).

ZrO_2 – один из самых лучших огнеупоров (в т.ч. природный бадделеит), устойчивый при очень высоких температурах.

Фианит – кубический ZrO_2 , стабилизированный Sc, REE – искусственный драгоценный камень и оптический материал.

Циркон (цирконовый концентрат) – наиболее востребованный Zr-содержащий материал. Он широко используется в строительной и другой керамике, в литейном производстве, как огнеупор и др.

Благородный циркон – драгоценный камень.

Гафний в виде металла и карбида применяется в специальных сплавах (особенно с танталом: очень жаропрочные сплавы) для аэрокосмической техники, в атомной промышленности, для специальной оптики.

В минералах оба элемента встречаются только в виде четырехвалентных катионов: Zr^{4+} и Hf^{4+} .

Электронная конфигурация: у циркония $[Kr]4d^25s^2$, у гафния $[Xe]4f^{14}5d^26s^2$.

Кларк циркония – 17×10^{-3} , гафния – 0.1×10^{-3} мас. %.

Гафний можно назвать «самым рассеянным» из всех химических элементов, если не считать редких лантаноидов: он в земной коре практически полностью находится в виде примеси в минералах циркония.

Химия циркония и гафния почти одинакова.

Причина такого близкого сходства циркония и гафния по химическим свойствам и кристаллохимическому поведению заключается в том, что они при одинаковом строении внешней электронной оболочки имеют и практически одинаковые ионные радиусы: 0.72 \AA у Zr^{4+} и 0.71 \AA у Hf^{4+} . Это является следствием эффекта лантаноидного сжатия: гафний идет сразу же за лютецием.

Накопление гафния в природе в сколь-либо существенных количествах происходит крайне редко и только в некоторых гранитных пегматитах редкометального типа. Здесь возникают самые богатые Hf разновидности циркона, вплоть до его аналога **гафнона** (Hf,Zr)SiO₄ – единственного собственного минерала гафния. Впервые гафнон был описан из литиевых пегматитов Муяне, Монея и Морруа Конко в Мозамбике, позже установлен в пегматитах Канады (Берник Лейк в Манитобе; Ледюк в Квебеке), США (Рэй Майн в Северной Каролине), Зимбабве (Бикита).

Известны его кристаллы (визуально неотличимые от кристаллов циркона) размером до первых сантиметров. С представителями ряда циркон–гафнон тесно ассоциируют минералы Та, Li, альбит, кварц.



Кристалл гафнона на альбите.
Алту Лигонья, Мозамбик.

В отдельных микроскопических участках зональных кристаллов циркона–гафнона из Муяне атомное отношение Hf:Zr достигает 52 (72.5 мас.% HfO₂ при 1.2 мас.% ZrO₂).

Содержание HfO₂ до нескольких мас.% характерно для циркона из многих редкометальных и близких к ним гранитных пегматитов, а до 1% – не редкость для этого и других циркониевых минералов из самых разных обстановок. В цирконе из гранитов и гранитных пегматитов в целом концентрируется больше гафния, чем в минералах Zr из щелочных пород.

В тортвейтите Sc₂Si₂O₇ из редкоземельных гранитных пегматитов устанавливается до 3.2% HfO₂, и при этом иногда Hf > Zr (ат.).

Далее мы будем говорить только о минералогии циркония, подразумевая, что гафний вел бы себя так же в собственных минералах, но, поскольку по концентрации он уступает цирконию в 170 раз, то возможностей «реализоваться» при таком сходстве этих двух элементов у него очень мало.

Из 104 собственных минералов циркония 76 силикатов (из них 23 – члены группы эвдиалита), 16 оксидов, 9 фосфатов, 2 карбоната и 1 сульфат. Представители последних трех химических классов – весьма редкие минералы, встреченные в очень небольшом числе мест, и сколь-либо значимой роли в геохимии циркония они не играют.

Бескислородных минералов у Zr неизвестно.

Таким образом, минералогия циркония – это, по сути, минералогия силикатов и оксидов. С генетической точки зрения это минералогия практически только эндогенных образований. Цирконий – типичный элемент-гидролизант, и в экзогенных условиях при низких температурах практически не обладает подвижностью. Роль его гипергенных минералов ничтожна: даже в корах выветривания эвдиалитовых пород кристаллические соединения циркония практически не образуются: не происходит значимого перехода Zr в растворенное состояние и кристаллизации его минералов из растворов. Zr сохраняется здесь в составе аморфизованных оксидно-силикатных фаз, непосредственно заместивших эвдиалит – т.н. «цирфесита» и т.п.

Способность циркония к обособлению очень сильна. Циркон – главный минерал Zr – один из самых характерных акцессориев широчайшего спектра магматических и метаморфических пород. Значительные поля устойчивости по температуре и давлению (но не по химическим характеристикам среды) у эвдиалита и бадделеита. Цирконий обособливается в собственные фазы уже на магматическом этапе, и эта линия его поведения выдерживается во всех минералообразующих системах, где Zr подвижен.

Рассеянное состояние для циркония в целом менее характерно.

Если для циркона диапазон обстановок образования очень широк, то подавляющее большинство других минералов циркония приурочено только к щелочной формации – магматическим и постмагматическим щелочным образованиям. Щелочные породы в целом наиболее обогащены Zr, а конкретный тип циркониевой минерализации зависит от условий формирования, в первую очередь от геохимии.

Не в щелочных массивах известны, кроме циркона и его редчайшего импактного полиморфа **рейдита** (продукта ударного метаморфизма того же циркона), только некоторые фосфаты (поздние ассоциации гранитных пегматитов), бадделеит и CaZr-минералы – оксидные Zr-гранаты, багдадит, лакаргиит, довыренит, кальциртит, хьярнеит (высококальциевые контактовые метаморфиты; впрочем, и здесь обстановки характеризуются несколько повышенной щелочностью: Лакарги на Северном Кавказе, Йоко-Довыренский массив в Сибири и др.), а также внеземные минералы аллендеит и транквиллитиит. Масштаб такой минерализации ничтожен (кроме цирконовой, разумеется); большая часть этих минералов характерна также и для щелочных пород, причем там они нередко развиты в заметно большем количестве (бадделеит, кальциртит, Zr-гранаты и др.).

В условиях сколь-либо значительной активности кремнезема цирконий практически всегда входит только в силикаты. Оксиды его возникают в основном в специфических условиях, при дефиците кремнезема, невысокой алкаитности и существенной концентрации Zr в минералообразующей системе:

в первую очередь в щелочно-ультраосновных породах, особенно обогащенных несиликатными минералами – карбонатами (карбонатиты), оксидами (существенно магнетитовые или перовскитовые породы), апатитом.

Для Zr^{4+} в минералах известны КЧ = 6, 7 и 8 (лишь в карбонате велоганите координационный полиэдр Zr достраивается до девятивершинника). Это катион с высокими силовыми характеристиками.

Во всех силикатах, кроме циркона с КЧ = 8, цирконий характеризуется КЧ = 6 и имеет октаэдрическое кислородное окружение.

Таким образом, циркон – единственный силикат, в котором функцию Zr следует определить как чисто катионную, т.е. это истинный силикат циркония. Все прочие силикаты с этим элементом можно отнести к цирконосиликатам: в них Zr выполняет роль дополнительного, наряду с Si, анионообразователя, т.е. формируется смешанный ZrSiO-анионный радикал. В одних случаях это ярко выражено (щелочные цеолитоподобные цирконосиликаты с гетерополиэдрическими каркасами), в других – менее ярко (силикаты с плотными структурами, где и Zr, и более низковалентные катионы – Ca, Na, Fe, Mn – занимают октаэдрические позиции: члены групп вёлерита и розенбушита, гиттинсит, гранаты: об этом подробнее будет сказано ниже).

В оксидах диапазон КЧ у Zr расширяется: 6–8.

Ионный радиус Zr^{4+} составляет 0.72 Å при КЧ = 6 и 0.84 Å при КЧ = 8. Таким образом, по сочетанию высокой валентности и достаточно большого размера цирконий занимает промежуточное положение между катионами с высокими силовыми характеристиками (Si, Al, В и др.) и типичными крупными катионами (Ca, Na, REE, Th, U и др.), в то же время заметно отличаясь как от тех, так и от других. По ионному радиусу он достаточно близок к двухвалентным катионам со средними силовыми характеристиками (Mg, Fe, Mn, Zn), но на две единицы отличается от них по заряду. Всё это существенно ограничивает изоморфизм Zr^{4+} с другими катионами (кроме Hf^{4+}) и способствует его обособлению в составе собственных минералов. Если не считать гафния, то наиболее близки к Zr^{4+} по совокупности главных характеристик Ti^{4+} , Sn^{4+} , Nb^{5+} и Ta^{5+} , но и с ними изоморфизм у циркония ограничен.

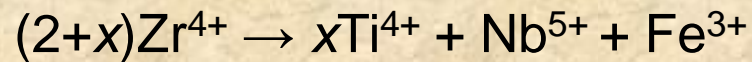
В целом, изоморфные соотношения Zr с другими катионами в минералах достаточно своеобразны. Он способен входить как ощутимая (до целых %) изоморфная примесь в позиции, возглавляемые многими другими катионами и принимать в «свои» позиции их примеси в сопоставимых количествах. Набор таких элементов достаточно велик – помимо Hf, это и катионы с меньшими радиусами: Ti, Nb, Ta, Fe³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Mg, Zn, Sn⁴⁺, и более крупные: Sc, U⁴⁺, Th, REE (особенно Y и HREE), и даже иногда Ca.

Однако, несмотря на столь обширный список, практически ни с одним из них, кроме Hf (ряд циркон–гафнон), у Zr не наблюдается широкого изоморфизма в минералах. Сколь-либо протяженные изоморфные ряды, в которых существуют промежуточные члены, близкие к $Zr_{0.5}M_{0.5}$, реализуются в единичных случаях в группах ловозерита, астрофиллита, осумилита, и вёлерита ($M = Ti, Nb, Fe^{3+}$). Достаточно близок к Zr⁴⁺ по своим характеристикам катион Sn⁴⁺, и между ними действительно намечается протяженный изоморфизм (пара бацирит BaZrSi₃O₉ – пабстит BaSnSi₃O₉, тумчаит, минералы группы осумилита), но оловом (как и с танталом) у циркония разные геохимические пути.

Крупные катионы, особенно высоковалентные (U^{4+} , Th, *REE*), могут входить в минералы Zr, но не Zr в их минералы. Главным носителем этих примесей среди циркониевых минералов выступает циркон, у которого $KЧ(Zr) = 8$, и, соответственно, наиболее крупный полиэдр Zr. Подобная ситуация наблюдается для кальция: он в существенных количествах входит в позиции, возглавляемые Zr, в тажераните – простом оксиде с анионными вакансиями состава $(Zr,Ti,Ca)O_{2-x}$, а также в минералах группы кричтонита (вместе с U, Y, *HREE*), но вхождения Zr в позиции Ca в собственно кальциевых минералах не фиксируется.

С «мелкими» катионами, более низковалентными, чем Zr (Fe, Mn, Mg), ситуация обратная: они редко входят в позиции Zr (кроме Fe^{3+}) в собственных минералах циркония, зато охотно «принимают» его примесь в своих минералах (пироксены, амфиболы, гранаты и др.). Ti, Sn, Nb, Ta, Sc могут как входить в позиции Zr, так и «принимать» его в своих позициях.

Как показывает статистика, наиболее значим для минералов циркония его изоморфизм с титаном: пусть и ограниченный, но фиксируемый для очень многих структурных типов в пределах до первых %, как со стороны Zr, так и со стороны Ti. Вместе с Ti в минералы Zr иногда входят Nb и Fe, в т.ч. зарядово-сопряженной парой:



(группы ловозерита, вёлерита, розенбушита и др.).

Упорядочение с большинством из перечисленных катионов тоже характерно для циркония: с Ca (все силикаты, подавляющее большинство оксидов), REE (сазыкинаит, рамикит, члены группы эвдиалита), Sc (аллендеит), Ti, Nb, Fe, Mn (группы эвдиалита, вёлерита, розенбушита, чевкинита–перрьерита, серия цирконолита, кальциртит).

Вопросы сравнительной и генетической кристаллохимии Zr, Ti и Nb в минералах рассмотрим подробнее.

Несмотря на близость химических свойств Zr и Ti и преимущественно октаэдрическую координацию обоих металлов в минералах, они формируют связи разного типа, и изоморфизм между этими элементами ограничен даже в изоструктурных соединениях. Как показали Ю.А. Пятенко с соавторами, цирконий имеет очень сильную тенденцию к образованию изолированных октаэдров с приблизительно равными расстояниями Zr-O (разброс расстояний обычно не более 0.2 Å), особенно в цирконосиликатах, тогда как у титана ярко выражена склонность к взаимной конденсации октаэдров, которые при этом характеризуются значительным перепадом расстояний Ti-O. Ниобий ведет себя сходно с титаном и нередко проявляет даже еще большее стремление к формированию искаженных октаэдров. Тантал, как и цирконий, отличается от ниобия и титана тенденцией к образованию эквидистантных октаэдров, но концентрированное состояние у Ta и Zr связано с разными объектами, т.е. их геохимические пути не очень сильно пересекаются.

Отметим, что Nb^{5+} , Ta^{5+} и особенно Zr^{4+} имеют большие по сравнению с Ti^{4+} ионные радиусы.

Высокая валентность и большой размер катиона Zr накладывает достаточно жесткие ограничения на его изоморфизм с петрогенными Fe, Mg и Mn, хотя в природе известны, например, пироксены и амфиболы, содержащие до нескольких мас.% Zr, а в ряду согдианит–сугилит (группа осумилита) и в гранатах наблюдается широкий изоморфизм между Zr и Fe³⁺, но это скорее экзотика, чем характерное явление.

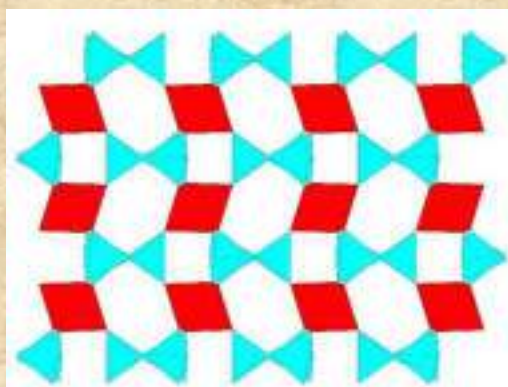
Тенденция к взаимной конденсации октаэдров Ti, Nb и Ta обуславливает стремление этих элементов к образованию оксидов, в отличие от Zr, для которого предпочтительнее силикатная форма, благоприятствующая изолированности его атомов друг от друга в структурах кристаллов. Таким образом, для образования Ti- и Nb-силикатов требуется существенно более высокое, чем для Zr-силикатов, одновременное содержание в минералообразующей среде кремнезема и (особенно) крупных катионов-модификаторов: Na, Ca и др. Несоблюдение хотя бы одного из этих условий приводит к образованию оксидов Ti и Nb: так, в гранитных и сиенитовых пегматитах (где много Si и низкая агпаитность) мы наблюдаем парагенезисы циркона с тантало-ниобатами и оксидами Ti, а в агпаитовых щелочно-ультраосновных породах (дефицит Si и Al, но не щелочей) – минералы группы перовскита или ильменит в ассоциациях с цирконом или же с эвдиалитом и другими цирконосиликатами (зависит от коэффициента агпаитности). Оксиды Zr формируются, как уже отмечалось, только в условиях дефицита Si при относительно низкой агпаитности: в основном в якупирангит-фоскорит-карбонатитовых комплексах.

Повышение координационного числа Zr в оксидах относительно силикатов обусловлено необходимостью взаимной конденсации Zr-полиэдров: для семи- и восьмивершинников не фиксируется такого стремления к взаимной изолированности, как для октаэдров Zr.

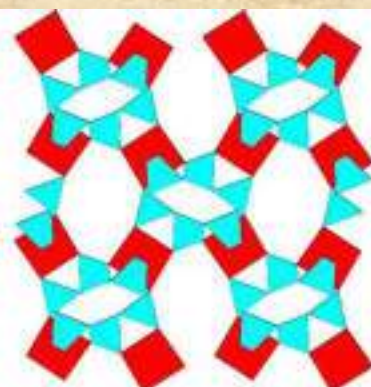
Для титана и ниобия в большей степени, чем собственно силикаты, характерны оксосиликатные минералы, т.е. такие, в которых часть атомов кислорода не связана с Si, а образует мостики между октаэдрами в конденсированных Ti(Nb)-мотивах – цепочках, пирохлороподобных кластерах и др. Это сильно расширяет разнообразие Ti(Nb)-силикатов, как химическое (широкие вариации Si/(Ti+Nb)-отношения), так и по числу структурных типов, в сравнении с Zr-силикатами. Оксосиликатами, т.е. в той или иной мере «недосыщенными кремнием силикатами» являются важные минералы Ti щелочных комплексов – титанит, лоренценит, нарсарсукиит, Ti(Nb)-гетерофиллосиликаты, члены групп лабунцовита, щербаковита и др.

Цирконий, наоборот, формирует с участием крупных катионов только Si-насыщенные силикатные минералы (т.е. собственно силикаты) с отношениями $Si:Zr \geq 2$.

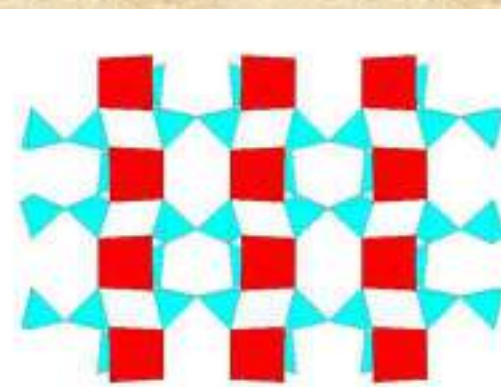
“Средством борьбы” за расширение структурного и видового разнообразия у цирконосиликатов является полиморфизм: например, группировка типа $\{ZrSi_3O_9\}$ в минералах топологически гексаморфна, а с учетом структурно неизученного параумбита, возможно, и гептаморфна. Полиморфизм природных Ti- и Nb-силикатов, особенно каркасных, напротив, редкое явление.



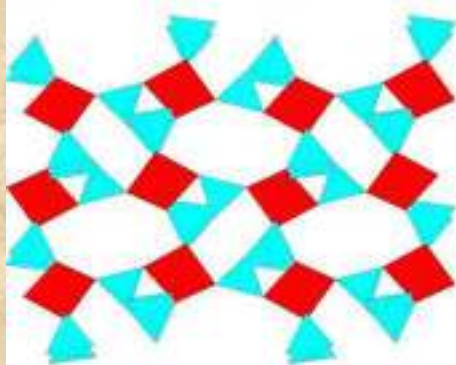
катаплеит



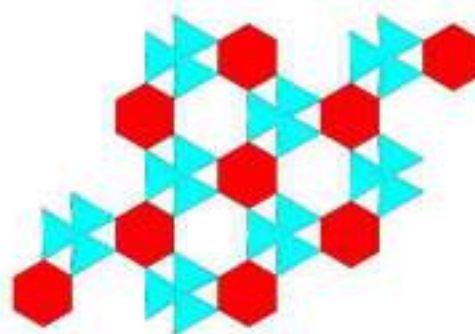
костылевит



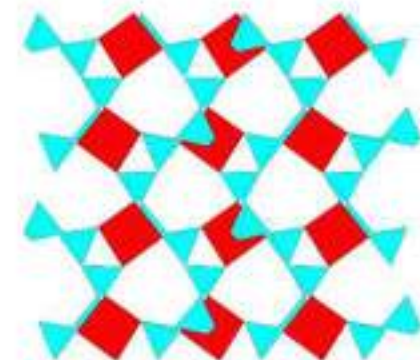
петарасит



умбит



илерит



гейдоннеит

У ряда цирконосиликатов – минералов с изолированными Zr-октаэдрами – есть изоструктурные Ti-аналоги: бенитоит у бацирита, даванит у дэлиита, казаковит у цирсиналита, тисиналит у ловозерита, пенквилксит у тумчаита, березанскит у согдианита. В большинстве случаев Zr-члены таких пар более распространены. Полимеризация Zr-октаэдров в природных силикатах отмечена лишь у редчайшего циркофиллита – Zr-доминантного члена группы астрофиллита, и то это смешаннозаселенные (Zr,Ti,Nb)-октаэдры.

Еще одно важное отличие Zr от Ti заключается в том, что для формирования каркасных титаносиликатов «подходят» крупные катионы с меньшим ионным радиусом (или с большим ионным потенциалом Картледжа), чем для цирконосиликатов. Для реализации Zr-силикатов с гетерополиэдрическими каркасами необходимы Na, K или Ba, тогда как для Ti-силикатов «достаточен» уже Ca: титанит очень широко распространен в природе, в отличие от бесщелочных силикатов Ca и Zr. Среди последних можно выделить, с одной стороны, минералы с плотно упакованными полиэдрами – силикооксидные гранаты, тортвейтитоподобный гиттинсит и члены групп вёлерита и розенбушита. Все они могут рассматриваться как промежуточные между «истинными» кальциевыми цирконосиликатами и силикатами Zr и Ca, т.к. эти два катиона исполняют в них близкую структурную роль. «Истинных» кальциевых цирконосиликатов немного, и все они – редкие Ca-аналоги микропористых цирконосиликатов натрия: это кальциоилерит, кальциевый катаплеит и армстронгит. Для них предполагается в основном возникновение путем катионного обмена из илерита, катаплеита и эльпидита соответственно; возможно, они не могут зарождаться самостоятельно гетерогенным путем.

Обсуждаемые различия скорее всего связаны не непосредственно с меньшим по отношению к Zr ионным радиусом Ti, а с его большей “кристаллохимической силой”, т.е. степенью ковалентности образуемых связей. Это подтверждается и тем, что ниобий в данном случае ведет себя подобно Zr, а не Ti: из чисто кальциевых природных ниобосиликатов известен лишь, не считая трансформационного минерала комаровита и, вероятно, родственного ему монголита, только ниокалит – член группы вёлерита.

Всё это обуславливает ряд генетически важных следствий, которые играют особенно большую роль для микропористых Zr-, Ti- и Nb-силикатов.

Так, на первый взгляд кажется парадоксальным, что микропористые Zr-силикаты образуют в магматических породах агапитовых комплексов гигантские скопления, в т.ч. промышленные месторождения (эвдиалит, ловозерит и паракелдышит: Ловозеро и Хибины на Кольском полуострове; эвдиалит: Илимаусак в Гренландии, Пахарито в Нью Мексико, США; эльпидит: Хан-Богдо и Халдзан-Бурэгтэг в Монголии), тогда как микропористые силикаты, содержащие в качестве видообразующего компонента намного более распространенный в природе Ti, таких скоплений в магматических породах практически не дают, а концентрируются в поздних образованиях, где масштабы их минерализации несопоставимо меньше. Причина этого, видимо, не только в том, что существенная часть Ti рассеивается в породообразующих Fe- и Mg-содержащих минералах (пироксены, амфиболы, слюды и др.), но и в резко различной структурной роли Zr и Ti(Nb).

Следствием противоположных тенденций к конденсации октаэдров является то, что важнейшие ранние Zr-силикаты содержат значительно меньше Zr, чем Ti(Nb)-силикаты – Ti или Nb.

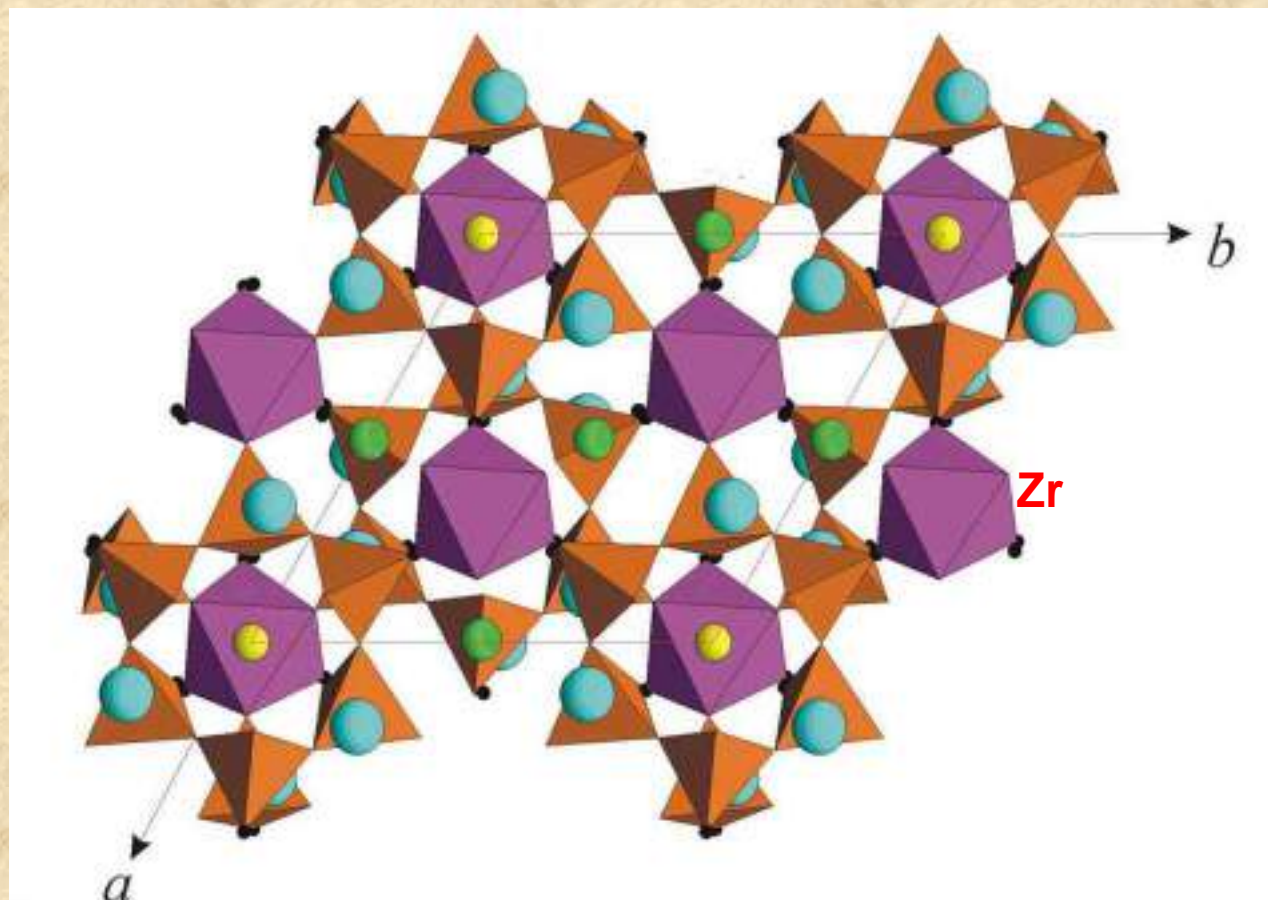
Таким образом, для формирования Zr-силикатов достаточно намного меньшего количества в минералообразующей среде циркония, нежели требуется титана и ниобия для большинства Ti(Nb)-силикатов. Исходя из этой кристаллохимической предпосылки, можно предположить, что ранние минералы, богатые Ti(Nb), должны образовывать наибольшие концентрации в щелочных породах, обедненных SiO₂, т.е. с более высоким (Ti+Nb)/Si-отношением. Это и наблюдается в природе. Относительно обогащенные кремнеземом нефелиновые сиениты Илимаусака и Хибин содержат в качестве главных титановых минералов ринкит и астрофиллит, наиболее бедные Ti среди всех титаносиликатов. Для Zr характерна обратная картина: с ростом кремнеземистости увеличивается общий объем Zr-силикатов в породе за счет возрастания Si/Zr-отношения в них (увеличению объемной доли этих минералов способствует и их микропористый характер, обуславливающий большой удельный объем). В малиньитах Ловозера распространен самый богатый цирконием из ранних Zr-силикатов – паракелдышит Na₂ZrSi₂O₇ (его количество в породе не превышает 5-7 об.%), который с ростом активности SiO₂ уступает место эвдиалиту и членам группы ловозерита, содержания которых уже достигают десятков процентов от объема пород.

В отличие от Ti, Nb и Ta, главной формой концентрации Zr во всех агпаитовых образованиях являются микропористые Zr-силикаты, а содержание кремнезема в породе лишь обуславливает тип смешанного ZrSiO-каркаса: так, агпаитовые граниты и их производные содержат эльпидит с бесконечными лентами Si-тетраэдров, промежуточные по SiO₂ порфиroidные луявриты Ловозера – эвдиалит и члены группы ловозерита с Si-кольцами, а бедные кремнеземом малиньиты того же массива – паракелдышит с Si-диортогруппами.

Цирконий в силу ярко выраженной тенденции к взаимной изолированности его атомов в кристаллических структурах силикатов обладает максимальным среди высоковалентных катионов геохимически значимых переходных элементов сродством к кремнию.

Вкупе с «промежуточным» ионным радиусом, препятствующим изоморфному рассеянию в породообразующих минералах как по малым, так и по крупным катионам, это приводит к тому, что главной формой нахождения циркония в агпаитовых породах и их производных выступают щелочные цирконосиликаты. Та же тенденция обуславливает относительно низкую атомную долю Zr в цирконосиликатах, что приводит к росту их общего количества в таких породах и пегматитах, особенно высококремнеземистых. Это можно считать кристаллохимическим обоснованием того факта, что именно цирконо-, а не титано- и ниобосиликаты дают крупные скопления (эвдиалит и эльпидит формируют месторождения, паракелдышит, вадеит, катаплеит, согдианит и Zr-члены группы ловозерита могут играть роль породообразующих минералов). С точки зрения генетической кристаллохимии, для концентрирования Ti, Nb и Ta в составе собственных минералов при высокой щелочности или известковистости наиболее благоприятна, наоборот, обедненная кремнеземом обстановка, где максимально реализуется тенденция к конденсации их полиэдров. Это является кристаллохимическим обоснованием того, что главные месторождения Ti, Nb и Ta, связанные с щелочными породами, содержат в качестве рудных минералов микропористые сложные оксиды (титанаты и ниобаты) групп перовскита и пироклора, а также титанит – кальциевый оксосиликат с плотной структурой.

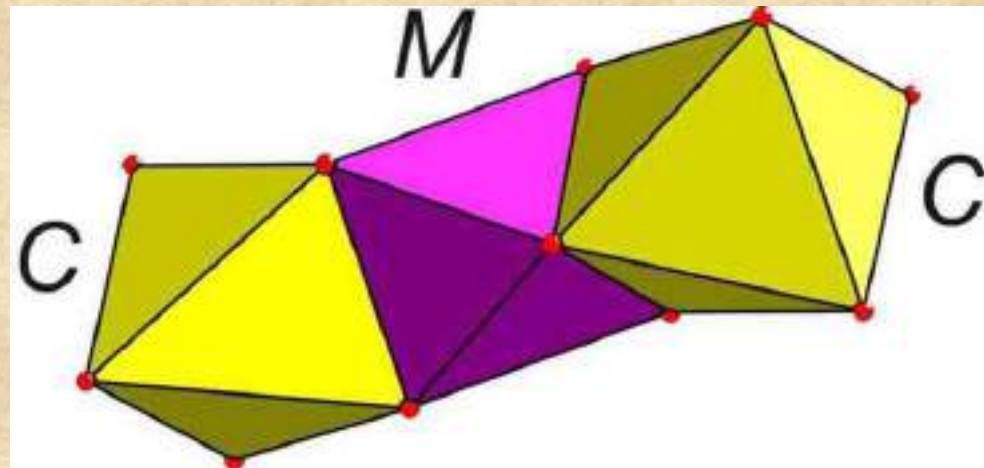
Обсуждавшиеся кристаллохимические различия ограничивают изоморфизм Ti(Nb) и Zr в минералах подавляющего большинства структурных типов. Одним из немногочисленных исключений оказалась группа ловозерита, в которой установлено непрерывное поле составов *M*-катионов: Zr, Ti и Fe. Очевидно, в силу взаимной изолированности *M*-октаэдров и небольшого перепада расстояний *M*-O в них Zr имеет наибольшее сродство к структурам типа ловозерита, и, соответственно, циркониевые члены группы намного более распространены, чем титановые.



Кристаллическая
структура
ловозерита

Особенность ловозеритоподобных структур заключается в том, что *M*-октаэдр имеет гранное сочленение с *C*-октаэдром, заселенным в основном Ca, Mn, или же вакантным. В случаях, когда *C*-октаэдр целиком или более чем наполовину вакантен, в позиции *M* резко преобладает Zr (капустинит, литвинскит), а при существенно заполненном *C*-октаэдре реализуются не только Zr-, но также Ti- и Fe-члены группы. Это приводит к заключению, что вариативность в степени заселения *C*-октаэдра является основной причиной широкого изоморфизма Zr-Ti-Fe в *M*-октаэдре: при существенно заполненной *C*-позиции Ti получает преимущество перед Zr из-за того, что в этом случае *M*-октаэдр сильнее искажается, а Fe³⁺ – еще и по причине ослабления кулоновского отталкивания между *M*- и *C*-катионами, неизбежного при гранном сочленении их полиэдров.

Гранное сочленение
M- и *C*-октаэдров
в структуре типа ловозерита



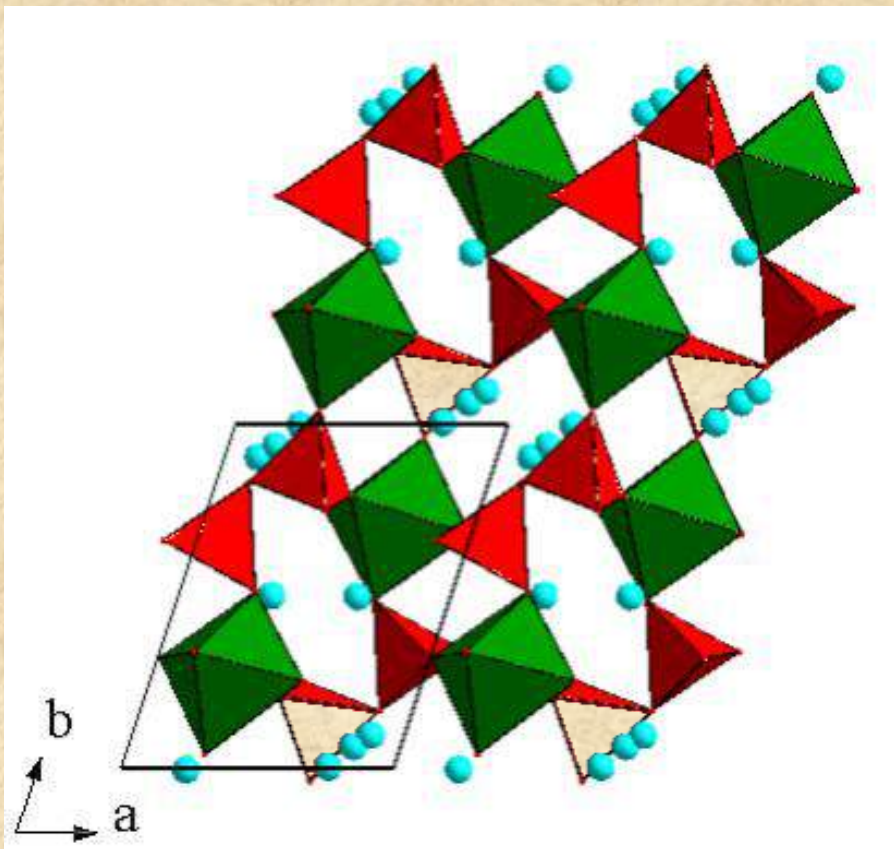
Циркониевые члены группы ловозерита – единственные, для которых установлено первично магматическое и раннепегматитовое происхождение, а титановые и железные представители возникают на позднепегматитовых стадиях, часто эпитаксически нарастая на более ранние циркониевые (зарождение «при поддержке родственников»).



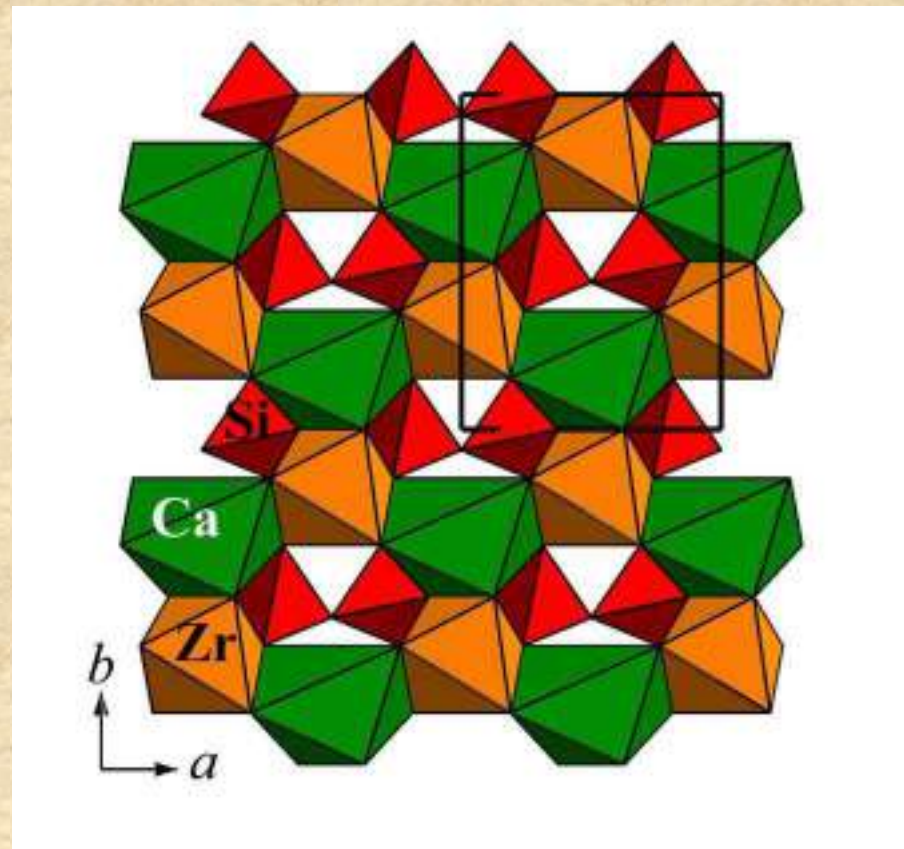
Эпитаксические каймы казаковита $\text{Na}_6\text{MnTiSi}_6\text{O}_{18}$ вокруг капустинита $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$. Ловозеро, Кольский полуостров.

Интересно рассмотреть генетическую кристаллохимию циркониевых минералов с диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Они выделяются среди природных силикатов, содержащих Zr, своеобразным структурно-топологическим дуализмом: к ним относятся не только "истинные" цирконосиликаты с ажурным каркасом из вершинно-связанных Si-тетраэдров и Zr-октаэдров – паракелдышит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, келдышит $(\text{Na},\text{H})_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и хибинскит $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, но и минералы, промежуточные между цирконосиликатами и силикатами циркония, в которых этот металл выполняет во многом катионную функцию. Так, кальциевый формульный аналог паракелдышита гиттинсит $\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$ – это уже не микропористый цирконосиликат (в отличие от формульных Ca-аналогов катаплеита $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – кальциевого катаплеита $\text{CaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, илерита $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – кальциоилерита $\text{CaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, эльпидита $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – армстронгита $\text{CaZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Гиттинсит можно образно назвать «полуцирконосилкатом»: это минерал с плотной структурой тортвейтитового типа, где функции Zr и Ca близки – реберно-связанные октаэдры ZrO_6 и CaO_6 образуют слои, объединенные диортогруппами $[Si_2O_7]$.



Паракелдышит $Na_2ZrSi_2O_7$



Гиттинсит $CaZrSi_2O_7$

Все находки паракелдышита связаны с магматическими высокощелочными породами или с ранними высокотемпературными парагенезисами их пегматитов. Этот минерал устойчив лишь в "сухих" ультращелочных обстановках: уже за несколько месяцев нахождения в отвалах горных выработок его зерна покрываются белой пленкой келдышита, а в породах, подвергшихся проработке низкощелочными гидротермальными растворами, паракелдышит частично или по всему объему замещен этим минералом.



Бесцветные зерна паракелдышита $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ с эвдиалитом в ультращелочном пегматите.



Псевдоморфоза гидратации келдышита $(\text{Na},\text{H})_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по паракелдышиту.

Ловозерский массив, Кольский полуостров

Исходя из условий формирования синтетических аналогов паракелдышита и хибинскита, парагенезисов этих минералов, низкой устойчивости первого в гидротермальных и гипергенных условиях и исключительной редкости второго в природе, можно сделать вывод, что данный структурно-топологический тип цирконосиликатов реализуется лишь при высоких температурах, очень больших концентрациях щелочей и дефиците кремнезема. При отклонении от этих условий минералы группы келдышита уступают место щелочным цирконосиликатам с более конденсированными Si₂O-комплексами (члены группы эвдиалита, катаплеит, эльпидит и др.), Zr-диортосиликатам с плотными структурами (представители групп ловенита и сейдозерита, гиттинсит) или же циркону.

Гиттинсит устойчив в более широком диапазоне условий, включая гипергенные, и наблюдается в породообразующих количествах в щелочных гранитах (в парагенезисе с кварцем, т.е. при высокой концентрации кремнезема) массивов Стрейндж Лейк в Канаде и Халдзан-Бурэгтэг в Монголии.



Каймы и псевдоморфозы гиттинсита $\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$ вокруг власовита $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$ среди эвдиалита. Кипава, Квебек, Канада.

Из приведенных данных можно заключить, что поле стабильности минералов состава $AZrSi_2O_7$ ($A = Ca, Na_2, K_2$) явно сужается с увеличением радиуса A -катиона (или, скорее, с уменьшением ионного потенциала Картледжа – отношения заряда к радиусу) в ряду $Ca - Na - K$.

Таким образом, обладающие одним типом химической формулы, но принципиально разные в структурно-топологическом отношении микропористый каркасный цирконосиликат паракелдышит и силикат циркония гиттинсит с плотной структурой оказываются индикаторами различных условий минералообразования.

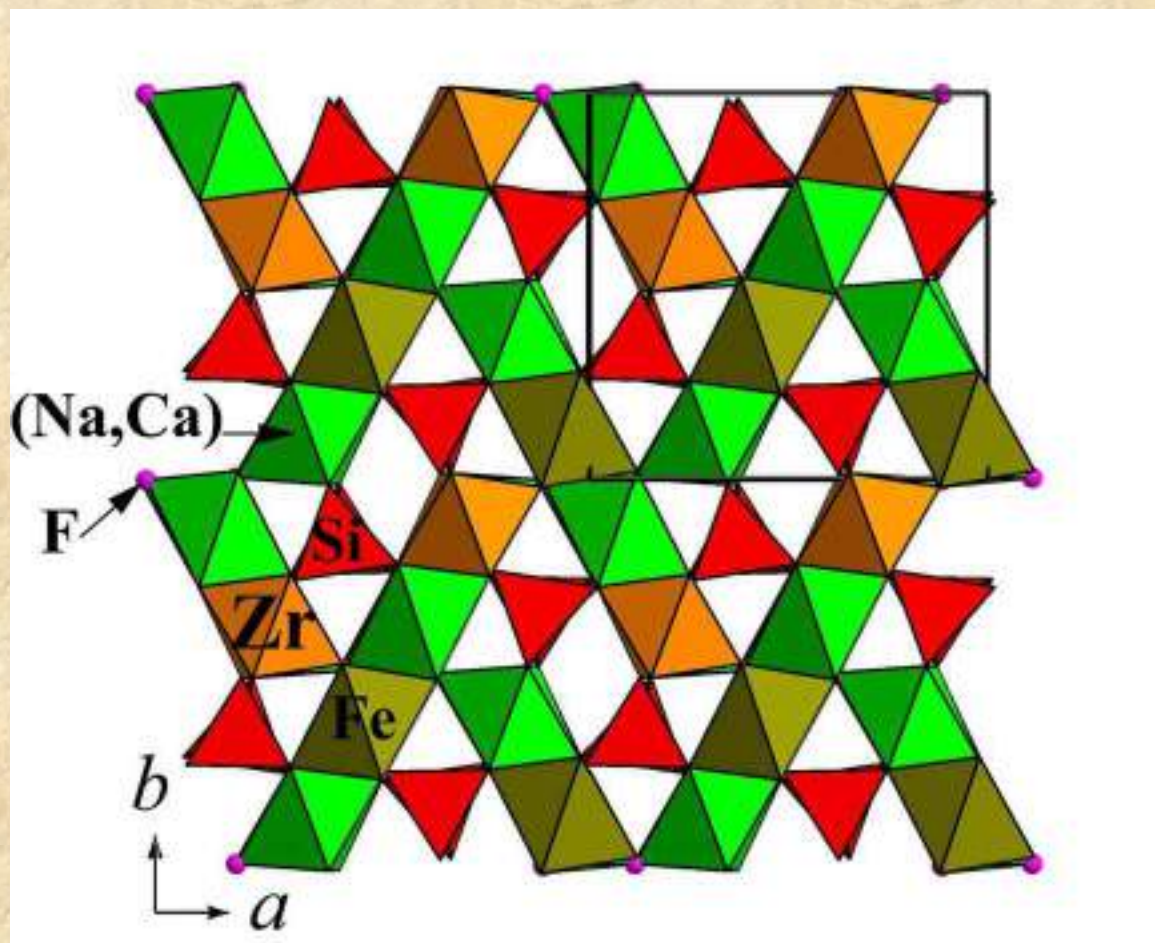
При этом оба они могут играть роль важных акцессорных или даже породообразующих минералов, выступая главными концентраторами циркония в соответствующих типах пород.

Помимо этих "простых" циркониевых силикатов с Si-диортогруппами, отвечающих общей формуле $AZrSi_2O_7$, в природе достаточно широко распространены более сложные диортосиликаты с Zr, выполняющим, как и в гиттинсите, во многом катионную функцию. Это представители двух близкородственных групп вёлерита и розенбушита, имеющие единую общую формулу $A_{16}(Si_2O_7)_4(O,OH,F)_8$, где $A = Na, Ca, Zr, Ti, Nb, Mn^{2+}, Fe^{2+}, REE$.

Кристаллы ловенита
 $(Na, Ca)_8(Mn, Fe)_4(Zr, Ti)_4$
 $(Si_2O_7)_4(O, OH, F)_8$,
эпитаксически наросшие
на кристалл вёлерита
 $Na_4Ca_8Zr_2(Nb, Ti)_2$
 $(Si_2O_7)_4(O, F)_8$.
Лаахер Зее, Айфель,
Германия.



Основа их плотной структуры – бесконечные стенки из двух или четырех колонок реберно-связанных октаэдров *A*-катионов, которые находятся под углом друг к другу и сочленяются посредством диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и дополнительных анионов (O, OH, F) в т.н. "тиллеитовые ленты". Способ заполнения *A*-октаэдров катионами (т.е. набор *A*-катионов и тип их упорядоченности) и характер соединения октаэдрических стенок Si-диортогруппами определяют разнообразие структурных типов и минеральных видов в группах вёлерита и розенбушита.



Кристаллическая структура ловенита

5 из 10 известных на сегодняшний день членов группы вёлерита и 4 из 6 представителей группы розенбушита содержат в качестве видообразующего компонента цирконий.

Кроме Zr, ведущим А-катионом в большинстве перечисленных минералов выступает Са, а в тех из них, где он по количеству уступает Na (ловенит, сейдозерит), присутствуют Mn и Fe – катионы с более высокими, чем у Са, ионными потенциалами Картледжа.

Это тоже «полуцирконосиликаты».

Таким образом, все природные циркониевые силикаты с более конденсированными, чем диортогруппы, кремнекислородными мотивами – кольцевыми, цепочечными, ленточными и слоистыми – относятся к микропористым минералам, обладая низкоплотными структурами, основой которых выступают ажурные каркасы из вершинно-связанных Si-тетраэдров и Zr-октаэдров. Внекаркасными катионами в подавляющем большинстве этих минералов, которых на сегодняшний день насчитывается почти 60, являются Na и/или K; многие из этих цирконосиликатов содержат молекулярную воду.

Для циркониевых минералов с диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, наоборот, четко прослеживается стремление к "уплотнению" структур, в первую очередь через понижение координации А-катионов, не входящих в состав Zr,Si-мотива, до октаэдрической с появлением реберных сочленений Zr- и А-октаэдров (чему способствует рост ионного потенциала Картледжа А-катионов).

Таким образом, для содержащих Zr силикатов с существенно конденсированными (кольцевыми и бесконечными) Si,O-мотивами характерны низкоплотные структуры, в большинстве случаев доминирование щелочей среди крупных катионов и присутствие молекул воды, тогда как циркониевые силикаты с диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ в подавляющем большинстве безводные, имеют плотные структуры (кроме паракелдышита, келдышита и хибинскита) и отчетливое сродство к Ca. Это позволяет сделать вывод, что оптимальные обстановки для формирования диортосиликатов с Zr в природе – обогащенные кальцием достаточно "сухие" (в т.ч. высокотемпературные низкобарические) минералообразующие системы, и лишь при дефиците Ca и избытке Na возможно появление паракелдышита.

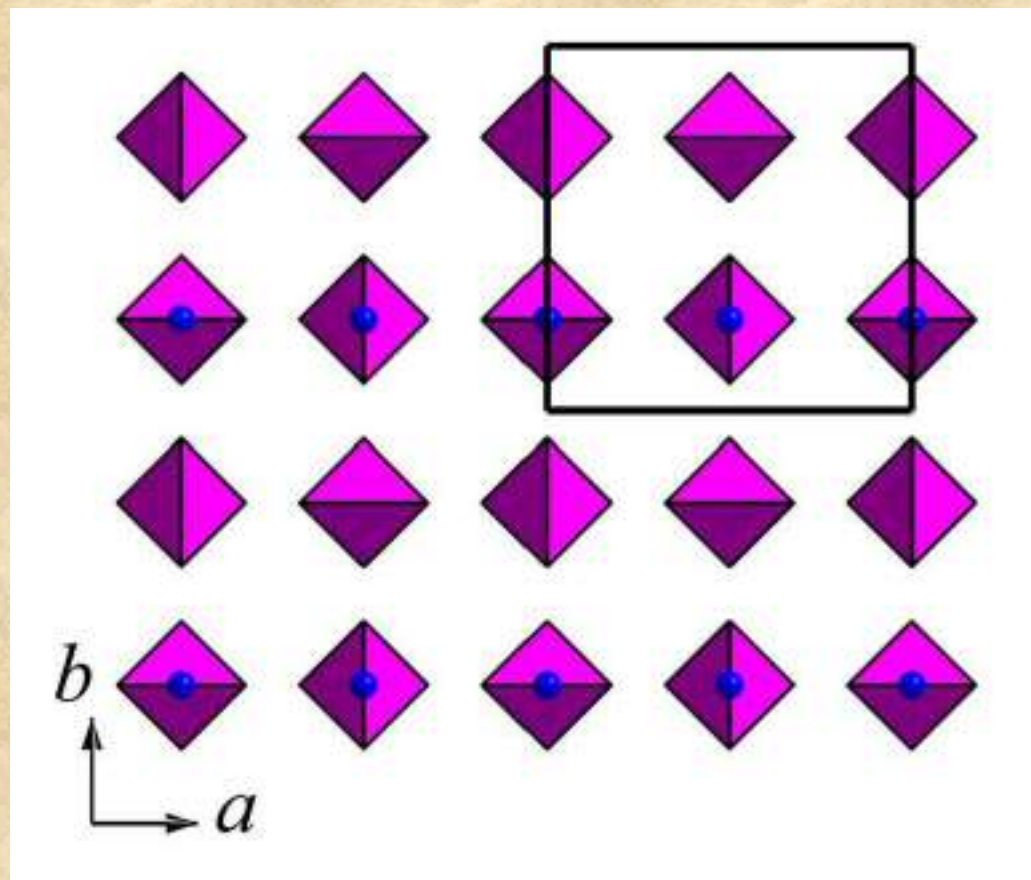
Поля устойчивости щелочных Zr-силикатов с изолированными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$, вероятно, еще более узкие, чем у щелочных диортосиликатов. Об этом говорит тот факт, что в природе пока не найдены аналоги синтезированных натриевых ортосиликатов с цирконием (например, $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ или $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ и др.), тогда как не содержащий крупных катионов циркон распространен повсеместно, а из других минералов с изолированными Si-тетраэдрами и существенным количеством Zr известны только силикооксидные гранаты, также не содержащие щелочных катионов.

Циркон $ZrSiO_4$ – не только самый распространенный циркониевый минерал, главный концентратор Zr в земной коре, но и единственный минерал этого элемента, который формируется в объектах самых разных генетических типов. Он возникает в очень широком диапазоне обстановок по температуре (от наиболее высокотемпературных ультраосновных магматических пород до позднегидротермальных ассоциаций), давлению (от почти атмосферного давления – полости в лавах – до весьма глубоких метаморфитов: высокобарический полиморф циркона рейдит появляется только в импактитах) и химическим характеристикам среды (препятствуют образованию циркона только высокая алгаитность: $K_{алг} > 1.1$, и значительный дефицит кремнезема). При росте алгаитности он сменяется щелочными и/или кальциевыми цирконосиликатами, а при понижении активности SiO_2 – Zr-оксидами.



Циркон. Зейланд, Норвегия.

Циркон – единственный природный ортосиликат циркония (в гранатах кимцеите и керимасите в тетраэдрических позициях над Si преобладают, соответственно, Al и Fe, т.е. это уже не силикаты, а силикооксиды). Это и единственный природный силикат, где видообразующий Zr имеет КЧ не 6, а 8, что обуславливает его заметные отличия в изоморфных замещениях с участием Zr от других минералов, содержащих этот элемент.



Кристаллическая структура циркона

Изовалентные замещения Zr^{4+} на Hf^{4+} , U^{4+} и Th^{4+} типичны для циркона: этому минералу изоструктурны не только гафнон, но также коффинит $USiO_4$ и торит $ThSiO_4$. Как правило, примесный уран в цирконе преобладает над торием в силу того, что по радиусу U^{4+} ближе к Zr^{4+} , чем Th^{4+} . Примеси этих радиоактивных элементов могут делать циркон метамиктным, рентгеноаморфным. Разновидности, обогащенные ими (дипирамидальный «малакон» и призматический «циртолит»), обычно дают кривогранные и различными способами расщепленные кристаллы, вплоть до сноповидных и сферолитовых сростков, возможно, по причине ощутимой несоразмерности катионов Zr^{4+} , U^{4+} и Th^{4+} .



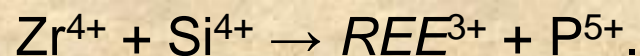
Сильно расщепленный циркон-«малакон». Котопакси, Колорадо, США.



Расщепленный циркон-«циртолит». Амбатотси, Мадагаскар.

Метамиктизация часто приводит к заметной гидратации циркона: в него может входить до 2-3, а иногда до 10 и более мас.% H_2O . Отмечаются и неметамиктные водосодержащие разновидности – «гидроциркон» и плохораскристаллизованный «гельциркон», обычно низкотемпературные. Для «гидроциркона», в т.ч. синтетического, показана возможность гидрогранатовой схемы замещения: $SiO_4^{4-} \rightarrow 4(OH)^-$.

Вхождение REE^{3+} , в первую очередь иттриевой подгруппы (с меньшими ионными радиусами, чем у $LREE^{3+}$), осуществляется нередко по ксенотимовой схеме:



Ксенотим $(Y, HREE)PO_4$ изоструктурен с цирконом, и такая изоморфная схема обуславливает появление в этом силикате примеси фосфора, иногда значительной (целые %)



Метамиктный зеленый циркон.
Ратнапура, Шри Ланка.

Циркон чаще встречается в виде изолированных кристаллов (индивидов), а агрегаты для него менее характерны. Кристаллы образованы гранями тетрагональных призм и дипирамид и могут сильно различаться по степени вытянутости вдоль главной оси. Призматические кристаллы более характерны для кислых пород, дипирамидальные – для щелочных.



Эмбилипития,
Шри Ланка

Циркон



Сент-Илер,
Канада

Циркон – типичный акцессорный минерал кислых и средних магматических пород нормального ряда, как интрузивных, так и эффузивных, а также соответствующих им по составу метаморфитов. В гранитоидах циркон обычно присутствует в количествах от нескольких граммов до сотен граммов на тонну. В базитах он менее распространен, но тоже характерен как акцессорий. В гранитных пегматитах и метасоматитах циркона обычно больше, чем в материнских породах.

Сильно возрастает количество циркона с ростом щелочности пород: они обогащаются Zr. До десятых долей процента циркона иногда наблюдается в сиенитах, щелочных и нефелиновых (миаскитовых) сиенитах, щелочных гранитах, их пегматитах и особенно метасоматитах – альбититах, микроклинитах, фенитах и др. Он ассоциирует со всеми минералами этих пород.

Кристаллы циркона на эгирине
из полости пегматита щелочных гранитов.
Малоза, Малави.



С метасоматитами щелочных сиенитов связаны потенциально промышленные комплексные месторождения, где рудным минералом Nb и Ta выступает пироклор, Zr – циркон, Ti – ильменит, *REE* – монацит, бастнезит и/или бритолит (Тува; Южный Урал; Зап. Кейвы, Кольский полуостров; Приазовье, Украина; и др.).

В пегматитах щелочных сиенитов и миаскитов встречены крупнейшие кристаллы циркона – массой до нескольких килограммов (Ильмено-Вишневогорский комплекс на Южном Урале; Зейланд в Норвегии; и др.).



Зейланд, Норвегия

Циркон



Вишневые горы, Ю. Урал

Очень типичен циркон для щелочных эффузивных пород.



Беллерберг, Айфель,
Германия



Монте Сомма, Везувий, Италия.

С ростом коэффициента агапайности циркон исчезает, уступая место щелочным цирконосиликатам в агапайовых породах.

Понижение активности кремнезема приводит к частичной или полной замене, в т.ч. замещению циркона бадделеитом и другими оксидами Zr в некоторых разновидностях щелочно-ультраосновных пород и в карбонатитах.



Псевдоморфоза
бадделеита
по циркону
(с клиногумитом).
Ковдор, Кольский
полуостров.

Циркон – твердый минерал, очень устойчивый механически и химически. Он эффективно накапливается в россыпях, которые и служат главным источником для его промышленной добычи (в основном прибрежно-морские комплексные рутил-циркон-ильменитовые россыпи Австралии, ЮАР, США, Бразилии).

Зерна циркона, попавшие после выветривания древних пород в терригенные осадки и затем в метаморфиты, могут обрастать автоэпитаксическими каймами новообразованного минерала. Этот факт очень важен для геологии и гехронологии, активно использующей циркон как минерал для изотопного датирования пород: разница в возрасте между ядром и каймой таких индивидов, внешне выглядящих как однородный кристалл, может превышать миллиард лет.

Отмечается дорастание зерен циркона в россыпях и осадках аутигенной разновидностью («циркон с наростами»): это редчайший случай гипергенной кристаллизации минерала Zr.

Циркон служит рудой циркония и гафния, используется для получения ZrO_2 , а по большей части применяется без переработки.

Прозрачные разновидности циркона, обладающие красивыми окрасками (золотистые, чайные, вишневые, розовые, редко синие; метамиктные – зеленые, а прокаленные – бирюзовые, голубые) при высоком светопреломлении и значительной дисперсии показателей преломления – драгоценные камни (Шри Ланка, Камбоджа, Бирма, Танзания и др.).



Рвеко,
Танзания

Ловозеро,
Кольский
полуостров



Члены **группы эвдиалита** – самые распространенные цирконосиликаты аптаитовых щелочных комплексов, акцессорные, а в ряде случаев и породообразующие минералы. Содержание эвдиалита в «красных какортокитах» Илимаусака (Гренландия) и эвдиалитовых луявритах Ловозера (Кольский п-ов) достигает десятков процентов, а в ловозерских эвдиалититах – 80-90%. Тела таких пород протягиваются иногда на километры при мощности до сотен метров. Эвдиалит – пожалуй, «самый породообразующий» среди всех редкометальных минералов.



Эвдиалит. Илимаусак,
Южная Гренландия.



Верхние части плато в Ловозерских горах
сложены пластообразными телами
эвдиалитовых луявритов мощностью до 600 м.

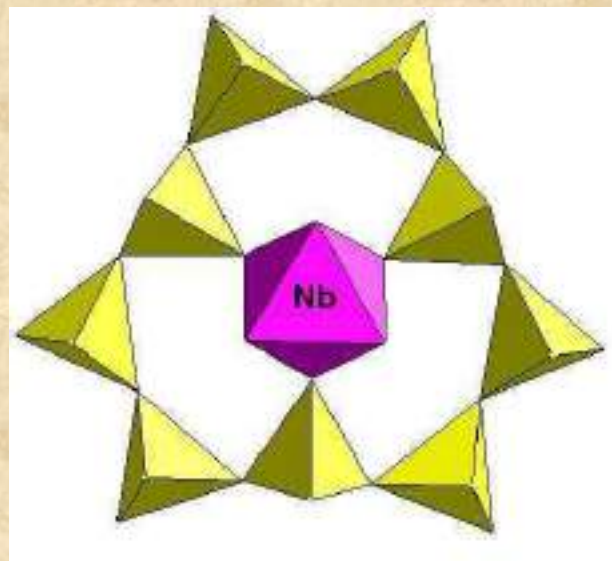
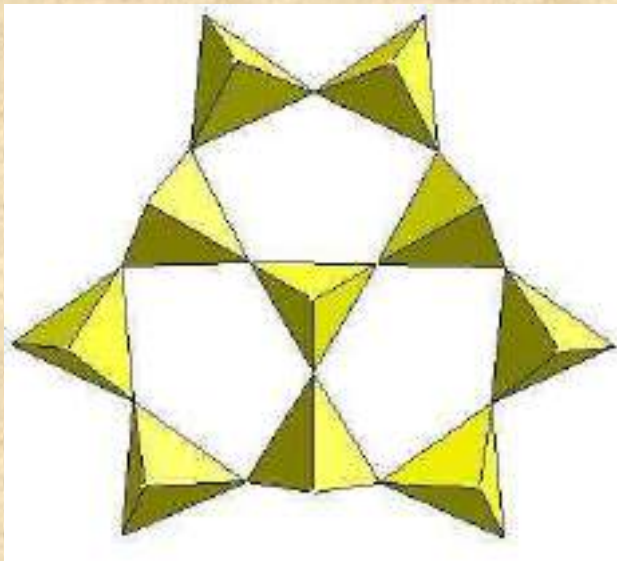
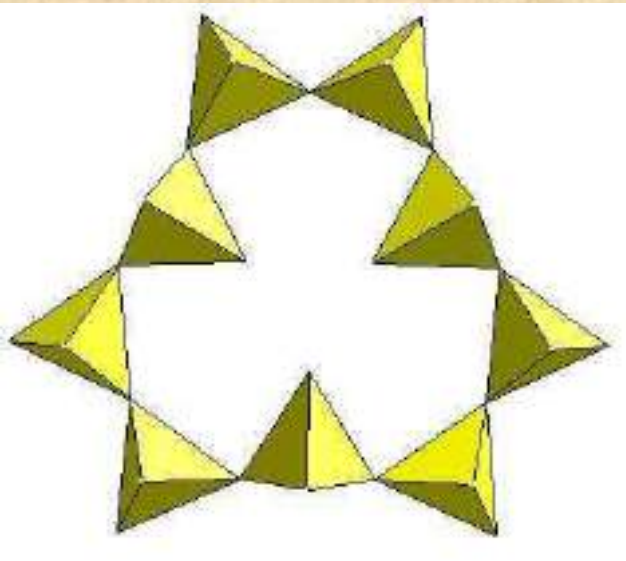
Члены группы эвдиалита обладают сложным и изменчивым составом. Это важнейшие редкометальные минералы агапитовых нефелиновых сиенитов, главные концентраторы не только Zr и Hf, но также Y, *HREE* в массивах данной формации; для них характерны и повышенные содержания Nb, Ta, Sr, *LREE*.

Сочетание такого набора редких элементов и способности легко разлагаться при воздействии многих реагентов («эв диалис» – легко растворяюсь), существование крупных богатых месторождений уже более века привлекают к эвдиалитам внимание как к возможному комплексному полезному ископаемому. Однако, задача переработки этих руд традиционным способом, т.е. с полным разложением эвдиалита неорганическими кислотами, так и не получила успешного решения: кремний переходит в раствор в виде гелей поликремниевых кислот, что сильно затрудняет процессы выделения и очистки полезных компонентов.

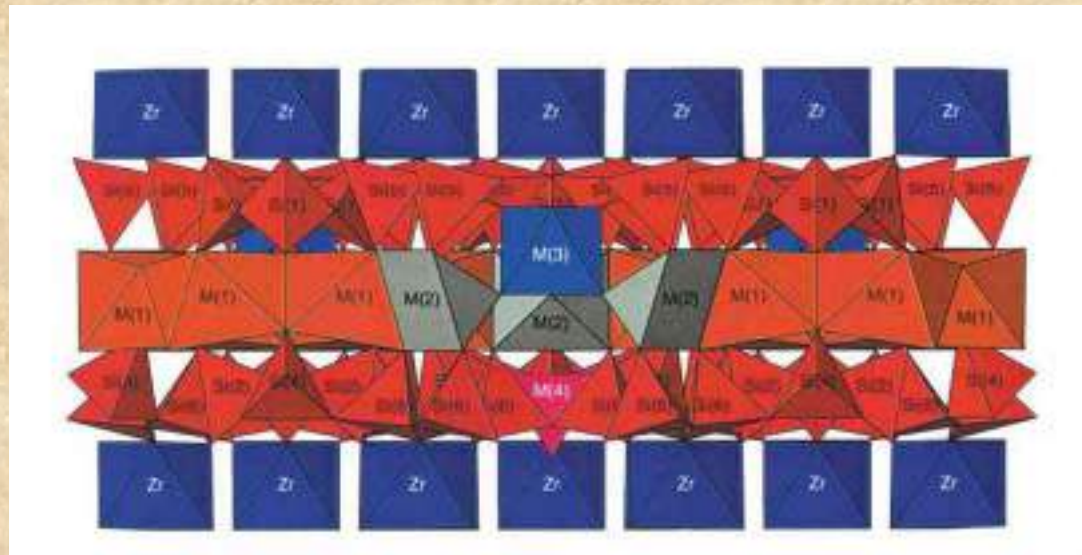
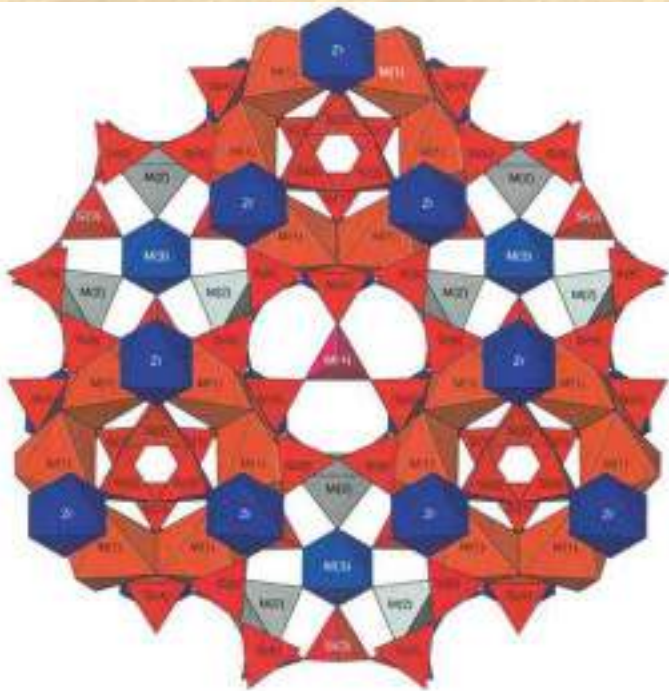
Лишь недавно появились работы, в которых сообщается о новом сольвометаллургическом способе селективного извлечения *REE* и Zr из эвдиалита без полного разрушения минерала.

Члены группы эвдиалита – типичные цеолитоподобные минералы с гетерополиэдрическими каркасами. В каркасе выделяются трех- и девятичленные кольца из Si-тетраэдров.

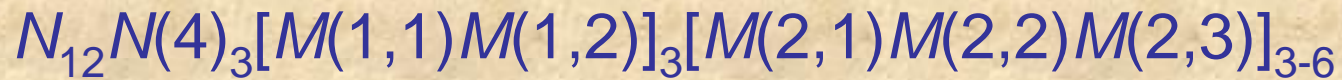
В центры девятичленных колец (позиции $M(3)$ и $M(4)$) могут встраиваться дополнительные Si-тетраэдры или октаэдры, центрированные Nb, W, Mn. Таким образом, кольцо превращается в «платформу».



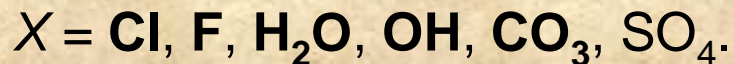
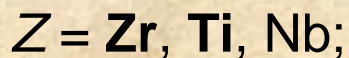
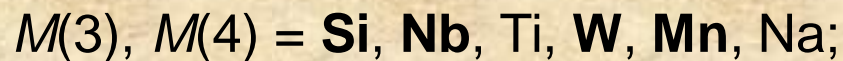
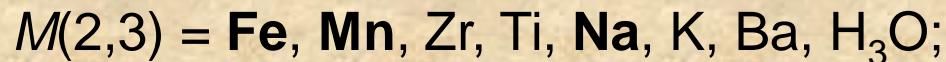
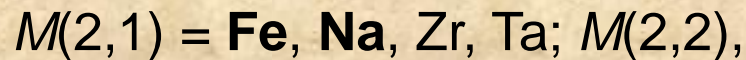
Кремнекислородные кольца объединены между собой Zr-октаэдрами и шестичленными кольцами реберно-связанных Ca-октаэдров. Октаэдрические кольца соединяются между собой атомами Fe, Na, Zr, Mn, Ti, реже Ta и др., с координационными числами 4 (конфигурация плоского квадрата) или 5 (пирамида), реже 6 (октаэдр), что соответствует позициям $M(2,1)$, $M(2,2)$, $M(2,3)$.



Кристаллохимическая формула типичных эвдиалитов (симметрия $R\bar{3}m$, $R3m$ или $R3$, $a \sim 14 \text{ \AA}$, $c \sim 30 \text{ \AA}$) может быть представлена в следующем общем виде:



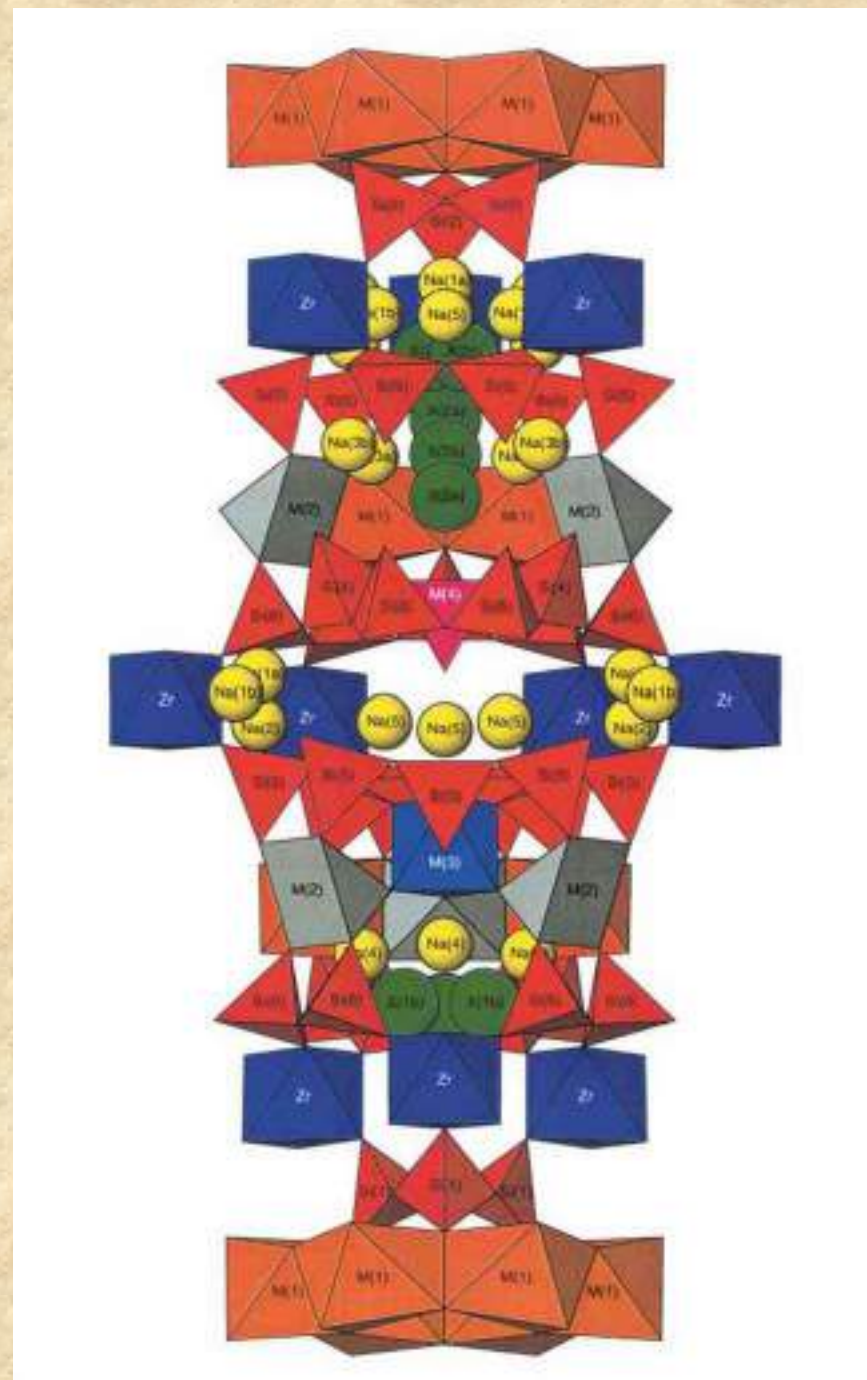
где $N = N(1), N(2), N(3), N(5)$ – преимущественно атомы **Na**, занимающие 4 типа внекаркасных позиций (эти позиции могут также содержать значительные количества ионов H_3O^+ и в малых количествах ионы других щелочных и щелочноземельных элементов):



Кристалл эвдиалита.
Хибины, Кольский п-ов.

Таким образом, эвдиалиты вовлекают в свою структуру очень многие химические элементы. При этом катионы-примеси в цеолитных полостях имеют возможность «самостоятельно подбирать» себе энергетически выгодные позиции для компенсации зарядов при гетеровалентных замещениях. Крупные катионы (в первую очередь Na), дополнительные X-анионы и молекулы воды заполняют обширные полости каркаса.

Изоморфные замещения, происходящие нередко с изменением валентности и координационного числа, могут затрагивать практически все позиции, внекаркасные и каркасные, кроме позиций кремнекислородных колец.



Такая широкая вариативность состава и структурных особенностей привела к выделению 23 самостоятельных минералов, объединенных в группу эвдиалита.

Возможно, именно сложность структуры и состава эвдиалитов обуславливает тот факт, что многочисленные попытки синтезировать их до сих пор не принесли удовлетворительного результата.

А в природе этих минералов миллиарды тонн, во многих десятках агпаитовых массивов...

Члены группы эвдиалита образуются в широком температурном диапазоне. Они могут иметь магматическое, пегматитовое и гидротермальное происхождение. Самые крупные скопления дают эвдиалиты магматических и раннепегматитовых генераций, а наибольшее химическое и структурное разнообразие наблюдается у членов группы, кристаллизовавшихся или же прошедших природные твердофазные преобразования (декатенирование, гидратацию, ионный обмен) на позднепегматитовых и гидротермальных стадиях.

Магматические и раннепегматитовые члены группы чаще всего представлены собственно **эвдиалитом** – катион-насыщенным высоконатриевым железистым и хлористым минералом. Его состав обычно сравнительно прост, но иногда в качестве существенных примесей могут входить *REE*, Mn, F (вплоть до образования кентбруксита), а содержание Ca может быть пониженным, иногда при избытке Zr. Ранние генерации эвдиалита обычно богаче Y и *HREE* по сравнению с поздними, что, вероятно, указывает на “вычерпывание” этих элементов, к которым структура эвдиалита имеет явное сродство.

Типичный
раннепегматитовый
эвдиалит.
Кировский рудник,
Хибины, Кольский
полуостров.



От ранних генераций к поздним происходит изменение и обычно усложнение состава минералов группы эвдиалита. Часто наблюдается рост со временем содержания Mn и падение – Fe, в том числе в пределах одного пегматита. В позициях $M(1)$ (Ca-кольцо) до половины Ca может замещаться другими элементами, в т.ч. Mn и Fe – упорядоченно, с образованием **онейллита** или **раслакита**, соответственно. Гораздо более разнообразным становится содержимое позиций, центрирующих девятичленные Si-кольца. Помимо дополнительного Si, характерного для ранних эвдиалитов, здесь появляются Nb, Na, Ti, а иногда W или Mn. Особенно типична смена высокониобиевыми членами группы низкониобиевых: так, в Хибинах **георгбарсановит** в виде прожилков замещает эвдиалит, **тасекит** обрастает эвдиалит, **кентбруксит** кристаллизуется в поздних парагенезисах пегматитов, где в ранних ассоциациях развит эвдиалит. В Ковдоре ранний эвдиалит обрастает **фекличевитом**, а в Ловозере – **феррокентбрукситом**.

Кентбруксит в парагенезисе с натролитом. Хибины, Кольский полуостров.



Обычно в поздних минералах группы эвдиалита понижено содержание хлора. Очень пестрым становится состав наиболее изоморфнозаконной позиции в цеолитных полостях – $N(4)$: в ней в поздних эвдиалитах может доминировать уже не Na, а K (андриановит, расцветаевит), Ca (фекличевит), Sr (хомяковит, манганохомяковит, тасекит), Mn (георгбарсановит), *LREE* (цирсилит-(Ce), йонсенит-(Ce)).

Обогащенные титаном члены группы эвдиалита (бесциркониевый аллуайвит и Zr,Ti-упорядоченный дуалит) экстремально редки по сравнению с циркониевыми. Это связано с различиями в кристаллохимических функциях Zr и Ti в силикатах, в первую очередь с противоположными тенденциями к конденсации полиэдров. Интересно, что в эвдиалитах Zr, Nb и Ta занимают разные позиции, что подчеркивает различия в кристаллохимии этих элементов.

Существенную роль в формировании наблюдаемых составов минералов группы эвдиалита могут играть их твердофазные преобразования на позднегидротермальных стадиях, особенно при пониженной щелочности. Катион-дефицитные высоководные минералы, в первую очередь **икранит** и **аквалит** – это практически наверняка продукты твердофазных преобразований: трудно предположить гетерогенное зарождение кристаллов со столь низкоплотным каркасом при таком значительном дефиците катионов.

Наиболее часто эвдиалиты окрашены в разные оттенки красного цвета – от красно-коричневого до малинового (хотя известны желтые, зеленоватые, бесцветные разновидности). Интересно, что оттенок красного цвета зависит от координационного полиэдра Fe^{2+} в позициях $M(2)$: если это плоский квадрат, то окраска малиновая, а если пятивершинник – то буро-красная. Появление Fe^{3+} приводит к усилению коричневого цвета.



Эвдиалит.
Хибины, Кольский п-ов.



Эвдиалит.
Илимаусак,
Гренландия.



Фекличевит –
член группы
эвдиалита
с $Fe^{3+} > Fe^{2+}$.
Ковдор,
Кольский п-ов.

Минералы **группы ловозерита** являются эндемиками **агпаитовы**

пород и их пегматитов. Из них

ловозерит $\text{Na}_2\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH},\text{O})_6]$

и **литвинскит** $\text{Na}_2(\square, \text{Mn})\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH},\text{O})_6]$

известны в больших количествах, будучи породообразующими минералами

ловозеритовых луювритов и некоторых пегматитов Ловозерского массива

(Кольский п-ов). Порфириовидные ловозеритовые луювриты – породы,

обогащенные вкрапленниками

ловозерита (до 20 об.%) –

перспективные комплексные

редкометальные руды

(U, Th, Zr, Nb, Ta, *REE*).



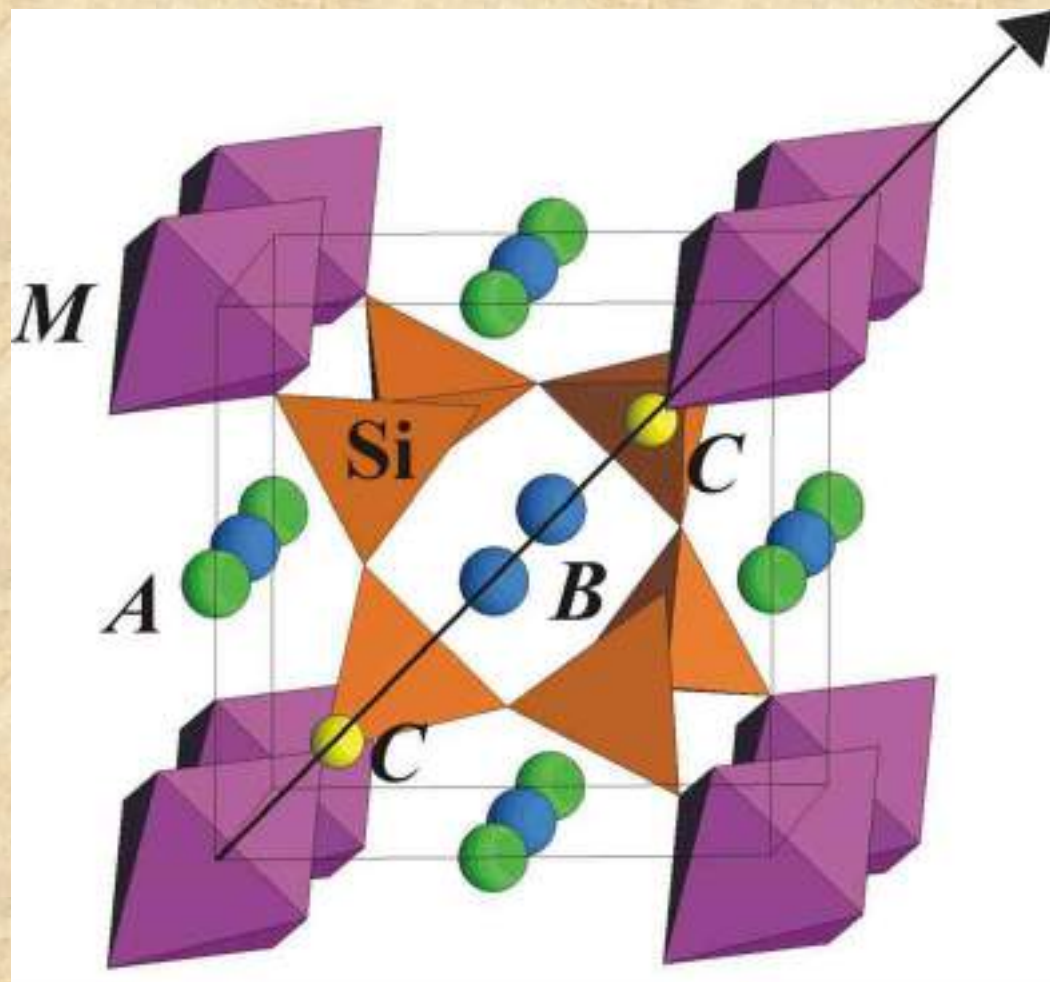
Литвинскит. Сент-Илер, Канада.

Вокруг зерен эвдиалита в ультраагпаитовых породах и пегматитах Ловозера и Хибин широко распространены каймы ловозерита. Замещение эвдиалита ловозеритом происходило не напрямую, а через стадию цирсиалита $\text{Na}_6\text{CaZrSi}_6\text{O}_{18}$, гомоосевые псевдоморфозы по которому слагает ловозерит.



Каймы ловозерита вокруг эвдиалита. Хибины, Кольский п-ов.

Структурный тип ловозерита уникален. В основе структур этих минералов лежит каркас, образованный «креслообразными» шестичленными кольцами из кремнекислородных тетраэдров и связывающими их изолированными *M*-октаэдрами. Это разорванный каркас – из четырех анионных вершин каждого Si-тетраэдра только три участвуют в его образовании (две поделены между соседними тетраэдрами, третья образует мостик Si-O-*M*), а четвертая остается свободной. Именно в эти позиции в «висячих» вершинах тетраэдров и входят OH-группы. С *M*-октаэдрами по граням сочленяются более крупные *C*-октаэдры. В полостях каркаса реализуются четыре типа позиций крупных катионов: *A*(1), *A*(2), *B*(1) и *B*(2).



Общая кристаллохимическая формула минералов группы ловозерита:

$A_3B_3C_2M[Si_6O_9O_{9-x}(OH)_x]$, где видообразующие компоненты:

$M = Zr, Ti, Fe^{3+}$; $C = Ca, Mn, \square$; $A, B = Na, \square$; $0 \leq x \leq 6$.

Очень интересной особенностью минералов группы ловозерита является широкий изоморфизм в M -позициях: наблюдается практически непрерывное поле твердых растворов между Zr-, Ti- и Fe-доминантными членами, что необычно для природных силикатов.

Безводные высоконатриевые члены группы ловозерита –

цирсиналит $Na_6CaZrSi_6O_{18}$, таунендит $Na_8ZrSi_6O_{18}$

и казаковит $Na_6MnTiSi_6O_{18}$ на воздухе нестабильны и быстро гидролизуются

с образованием гомоосевых псевдоморфоз ловозерита, литвинскита

и тисиналита, соответственно. Этот процесс в атмосфере повышенной

влажности может пройти до конца за несколько недель. Si-тетраэдры

в структуре ловозеритового типа имеют «висячие» вершины,

и это облегчает изменение геометрии кремнекислородного кольца

с взаимным разворотом тетраэдров в нем, что позволяет минералам

данной группы трансформироваться друг в друга без разрушения каркаса

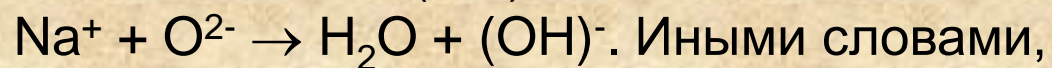
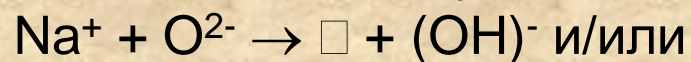
при потере даже очень значительной части крупных катионов.

Важнейший параметр в кристаллохимии ловозеритоподобных соединений состав анионов, занимающих свободные вершины Si-тетраэдров.

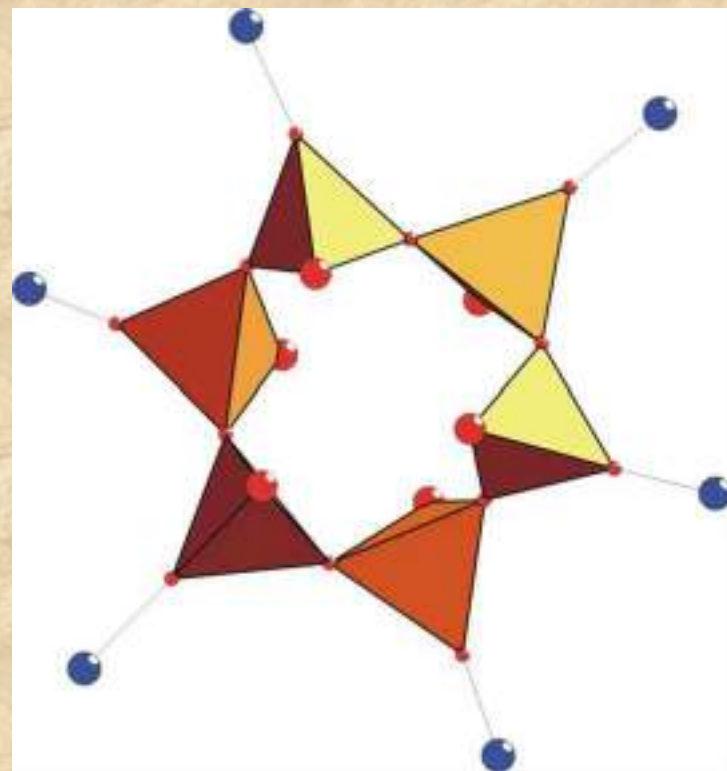
Структура, в которой они представлены только атомами кислорода, оказывается неустойчивой из-за сильного нарушения на них локального баланса валентностей. Этот избыток отрицательного заряда может быть компенсирован присоединением H^+ , т.е. вхождением в данные позиции групп $(\text{OH})^-$ вместо O^{2-} , что, соответственно, стабилизирует структуру.

Именно отсутствием OH-групп в цирсиналите, таунендите и казаковите объясняется неустойчивость этих минералов

в присутствии воды и, соответственно, явление очень быстрого их гидролиза в атмосферных условиях с выделением “избыточного” натрия согласно схемам:



Иными словами, нестабильность этих минералов имеет сугубо кристаллохимическую причину: избыток отрицательного заряда на немостиковых кислородных вершинах разорванного каркаса.

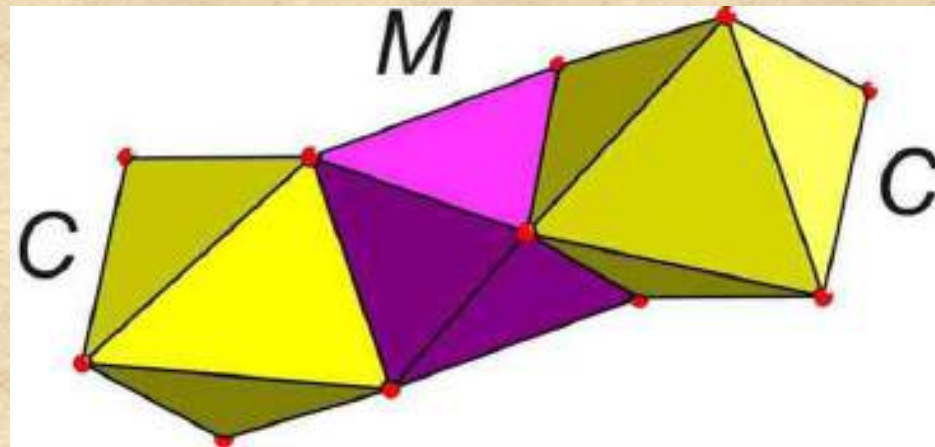


Гранное сочленение *M*- и *C*-октаэдров дополнительно дестабилизирует структуры ловозеритоподобных фаз: здесь проявляется отталкивание “катион-катион” из-за слишком короткого расстояния между позициями *M* и *C*. Таким образом, “виновато” в нестабильности этих минералов не сверхвысокое количество Na, как может показаться на первый взгляд: в состав намного более устойчивого **капустинита** $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ этот элемент входит практически в таком же количестве. Минимальное количество протонов, необходимое для стабилизации структуры, составляет два на формулу.

Минералы группы ловозерита являют собой прекрасный пример силикатов, которые могут зарождаться гетерогенным путем только в высокотемпературных ультранатриевых обстановках, т.к. их каркас способен образовываться лишь при условии полной насыщенности цеолитных полостей атомами Na.

Об этом же говорят и данные по синтетическим ловозеритоподобным соединениям. Вместе с тем, эти фазы в силу охарактеризованных выше структурных особенностей легко

“приспосабливаются” к понижающимся щелочности и температуре, теряя часть Na, меняя конфигурацию каркаса и осуществляя протонирование «висячих» вершин Si-тетраэдров.



Характерной чертой, отличающей природные цирконосиликаты от титано- и ниобосиликатов, является полиморфизм гетерополиэдрических каркасов. Самым ярким примером, иллюстрирующим это явление, выступает большая серия минералов, чьи каркасы можно охарактеризовать общей формулой $\{\text{Zr}(\text{Si}_3\text{O}_9)\}_n$ при том, что они резко различаются топологически.

Каркасами этого типа обладают 12 цирконосиликатных минералов, относящихся по меньшей мере к 6 различным структурным типам. Во всех случаях в них присутствуют изолированные Zr октаэдры, по вершинам связанные с кремниевыми тетраэдрами, образующими в разной мере и разными способами конденсированные мотивы.

Кремнекислородные мотивы в рассматриваемых минералах таковы:

Каркас вадеита и катаплевита – изолированные кольца (Si_3O_9):

Каркас костылевита – изолированные плоские кольца (Si_6O_{18}):

Каркас петарасита – изолированные креслообразные (ловозеритовые) кольца (Si_6O_{18}):

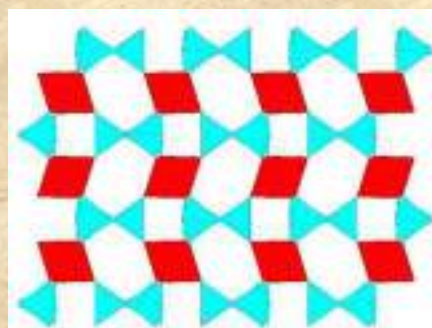
Каркас умбита – прямые волластонитовые цепочки (Si_3O_9):

Каркас илерита – винтовые цепочки (Si_3O_9):

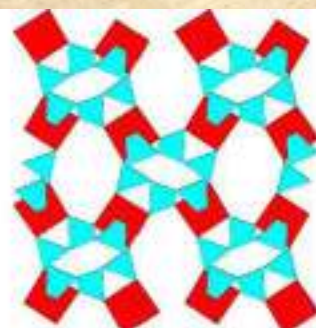
Каркас гейдоннеита – зигзагообразные цепочки (Si_3O_9)₂:

+ Каркас

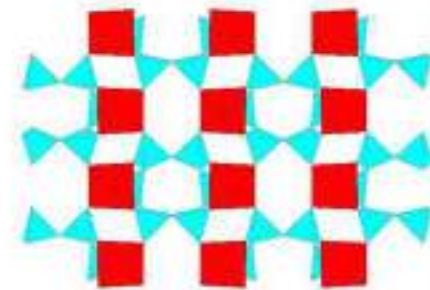
параумбита – ???



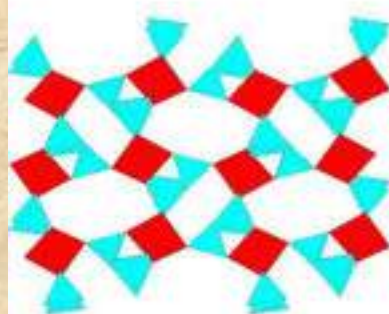
катаплевит



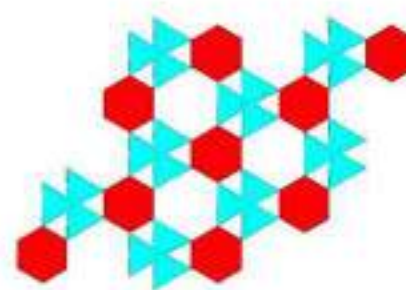
костылевит



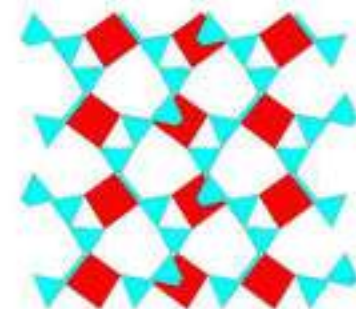
петарасит



умбит



илерит



гейдоннеит

**Гексаморфизм
каркаса $\{Zr(Si_3O_9)\}$**

Внутри каркасов находятся обширные полости и каналы, в которых располагаются крупные щелочные и щелочноземельные катионы и молекулы воды. Плотность каркаса, размеры и конфигурация полостей, а также характер их кислородного окружения диктуют состав крупных катионов и накладывают определенные ограничения на их изоморфные замещения.

Подавляющая масса цирконосиликатов с каркасами типа $\{Zr(Si_3O_9)\}$ образуется в поздних дифференциатах агпаитовых массивов за счет разлагающегося эвдиалита, заимствуя из него Zr. Этот элемент достаточно малоподвижен в гидротермальных системах, в отличие от высокощелочных магматических, и поздние цирконосиликаты формируются путем прямого замещения эвдиалита, в полостях растворения его кристаллов или в непосредственной близости от них. Во всех агпаитовых комплексах главным гидротермальным продуктом изменения эвдиалита является катаплеит, а в высококалиевых массивах важную роль играет также вадеит.

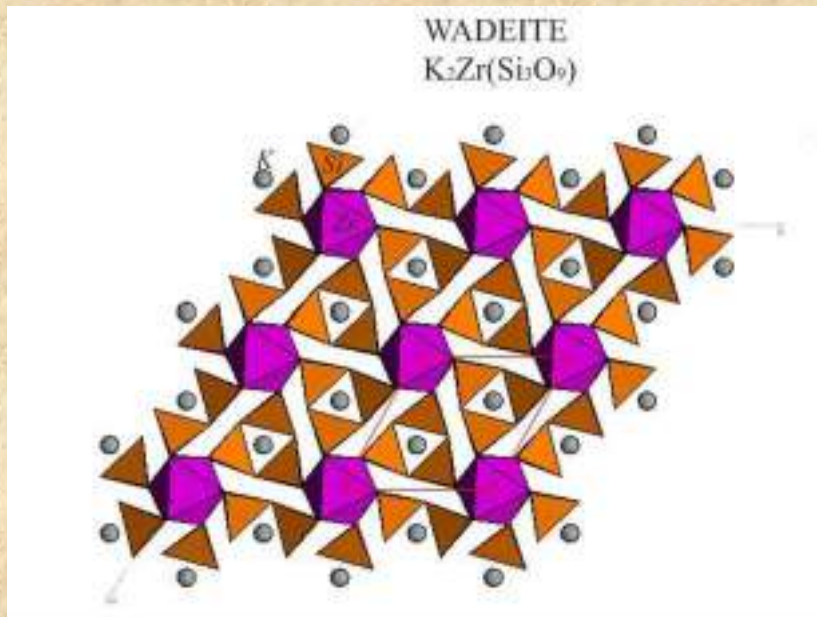
Вадеит $K_2ZrSi_3O_9$ широко распространен в агпаитовых калиевых массивах, в первую очередь Хибинском (Кольский п-ов) и Мурунском (Ю. Якутия). Если на Муруне подавляющее количество вадеита связано с магматическими породами, то в Хибинах это типичный пегматитово-гидротермальный минерал. Здесь известны как его самостоятельные обособления – кристаллы в пегматитах, мономинеральные прожилки в рихсчорритах, так и псевдоморфозы по эвдиалиту, частичные или полные, иногда совместные с другими Zr-силикатами. В минерале из псевдоморфоз содержание Ti в целом существенно ниже, чем в “первичных” кристаллах вадеита, что, возможно, объясняется незначительным количеством этого элемента в замещаемом эвдиалите.



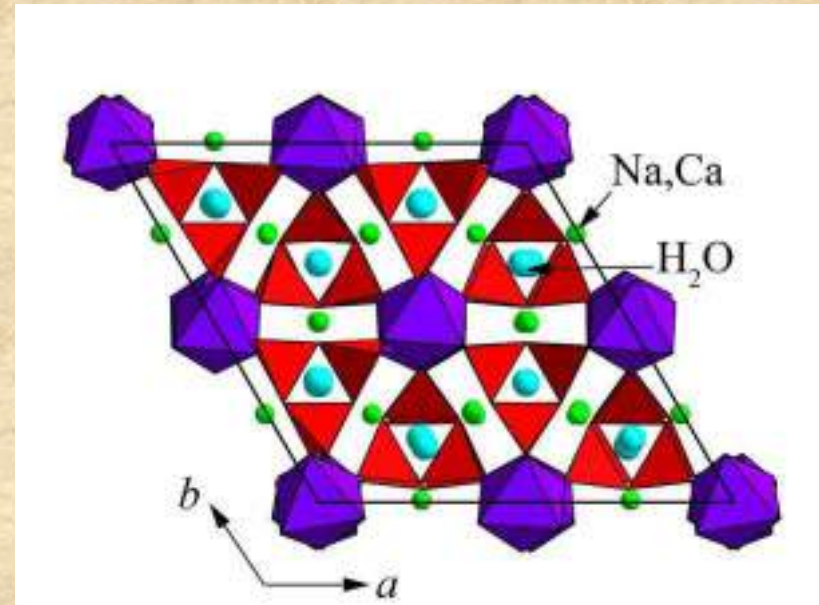
Вадеит. Хибины, Кольский п-ов.

Минералы ряда катаплеит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – кальциевый катаплеит $\text{CaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ известны в большинстве агпаитовых и в целом ряде более низкощелочных массивов. Они возникают на позднепегматитово-гидротермальных стадиях. Катаплеит – очень характерный, во многих случаях главный минерал Zr в поздних парагенезисах, а кальциевый катаплеит весьма редок.

Катаплеитовый каркас практически идентичен вадеитовому, но расположение «начинки» цеолитных полостей иное: на тех местах, где в структуре вадеита располагаются атомы K, в катаплеите находятся молекулы воды, а атомы Na в катаплеите занимают позиции, вакантные в вадеите.



Вадеит



Катаплеит

В минералах данного ряда наблюдается полная серия твердых растворов о схеме замещения $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \square$, от бескальциевого до практически безнатриевого члена. Примеси более крупных катионов (Sr, Ba, K) для них нехарактерны. Иногда в катаплеите реализуется типичная для оксидов, но редкая для цирконосиликатов изоморфная схема: $2\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$.

Как показывают эксперименты по гидротермальному синтезу, катаплеит способен образовываться в широком диапазоне температур и концентрации NaOH в растворах, но оптимальны для него относительно низконатриевые условия и температуры не выше 400°C . Данные по природным объектам согласуются с этим: в Хибино-Ловозерском комплексе катаплеит встречается во всем диапазоне щелочности – от ультраагпаитовых до сравнительно низкощелочных образований. В Лангезундфьорде (Ю. Норвегия) это типичный раннепегматитовый (высокотемпературный) минерал, а в Сент-Илере (Канада), Ковдоре, Ловозере, Хибинах (Кольский п-ов) распространен позднегидротермальный катаплеит.



Катаплеит. Сент-Илер, Канада.

Как и в случае с вадеитом, существуют катаплеит «первичный», кристаллизовавшийся самостоятельно, и катаплеит «вторичный», заместивший эвдиалит или минералы группы ловозерита. Псевдоморфный катаплеит широко развит в агапитовых нефелин-сиенитовых массивах везде, где ранние цирконосиликаты – члены групп эвдиалита и ловозерита – претерпели гидротермальное изменение. Наиболее богатые его скопления находятся в гидротермально переработанных пегматитах. Так, в крупном пегматитовом теле на горе Аллуайв (Ловозеро) скопления псевдоморфоз катаплеита по ловозеритоподобному минералу достигают десятков килограммов.

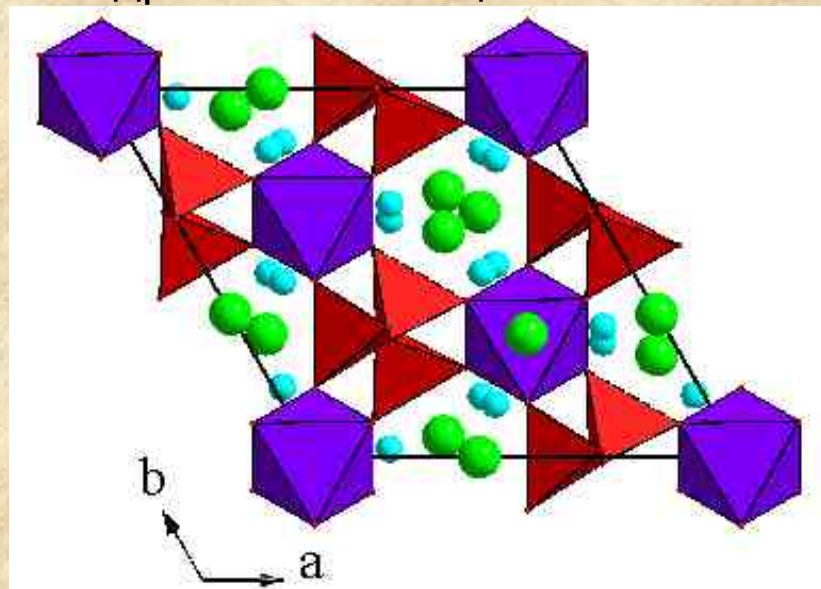
Катаплеит.
Сент-Илер, Канада.



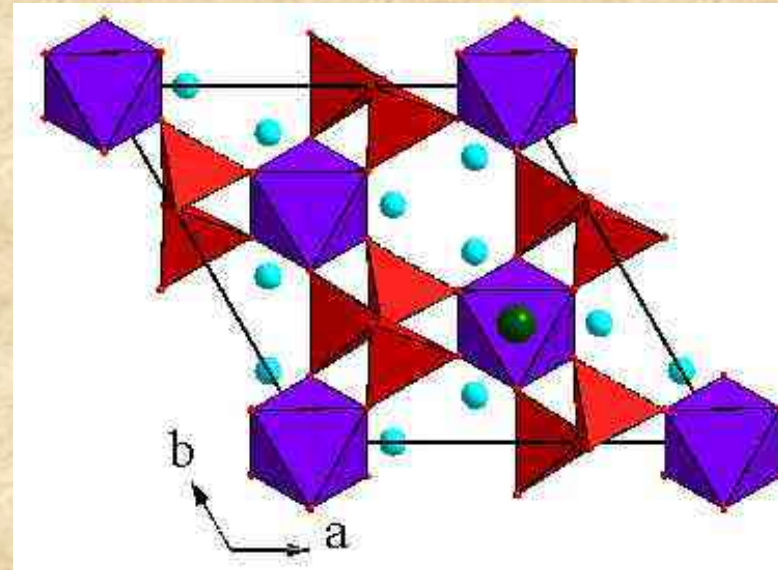
Члены **группы илерита** относятся к числу редких минералов, но при этом характеризуются значительной вариативностью катионного состава.

Это самые широкопористые среди природных цирконосиликатов, обладающие сильными катионообменными свойствами, что делает их весьма перспективными прототипами цеолитных материалов.

Основу их структуры составляют бесконечные винтовые цепочки (Si_3O_9), вытянутые вдоль главной оси. Si-тетраэдры сочленяются посредством своих висячих вершин с *M*-октаэдрами, образуя смешанный каркас $\{M(\text{Si}_3\text{O}_9)\}$, где доминирующие *M*-катионы в разных случаях представлены Zr, Ti, (Y+Ln). Каркас содержит крупные полости и каналы, где располагаются внекаркасные щелочные и щелочноземельные катионы (Na, Ca, Ba, примесные K, Sr) и молекулы воды. В структуре минералов группы илерита присутствуют две неэквивалентных октаэдрических позиции *M*.



Илерит



Калий-замещенная форма илерита, полученная путем ионного обмена

В илерите $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, кальциоилерите $\text{CaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и комковите $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в обеих M -позициях резко преобладает Zr. В сазыкинаите-(Y) $\text{Na}_5(\text{Y}, \text{HREE})\text{ZrSi}_6\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ одна из них селективно занята атомами Y и Ln (с соответствующим увеличением расстояния $M\text{-O}$), тогда как вторая ($M2$) остается циркониевой.



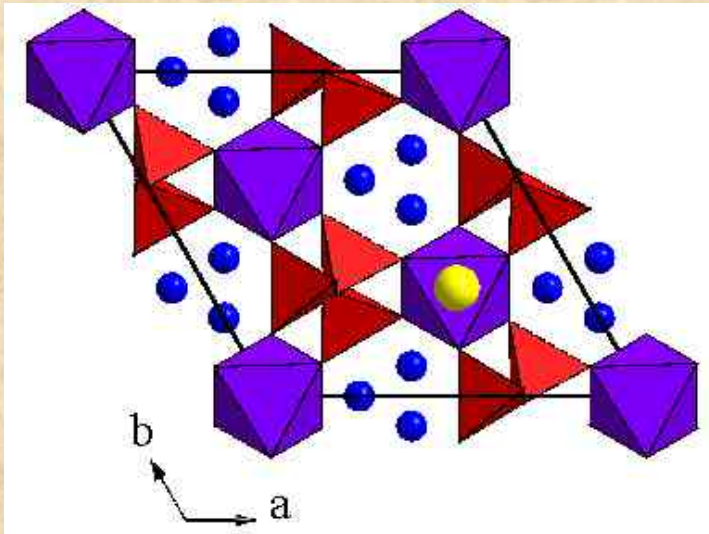
Илерит. Сент-Илер, Канада.



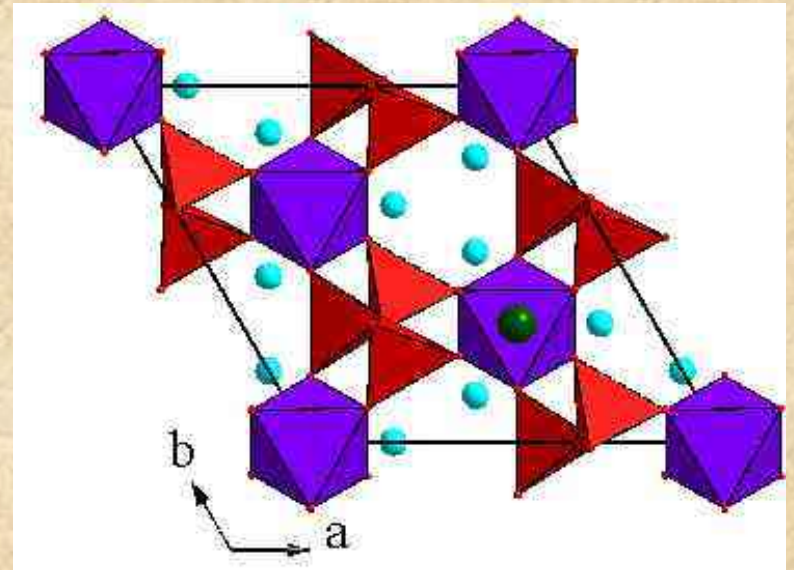
Сазыкинаит-(Y). Хибины, Кольский п-ов.

Наибольшее разнообразие представителей группы илерита наблюдается в гидротермалитах Хибино-Ловозерского комплекса (Кольский п-ов); в ряде случаев эти минералы выступают главными концентраторами Zr, Y и *HREE* в поздних парагенезисах.

Внутреннее строение индивидов кальциоилерита из Ловозера показывает, что этот минерал (как, скорее всего, и комковит) образовался из илерита в процессе природного ионного обмена. Общая схема изоморфизма, приводящая к появлению катион-дефицитного кальциоилерита из илерита, в идеализированном виде может быть записана так:
 $2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{Ca}^{2+} + 1.5\Box + (\text{H}_3\text{O})^+$.



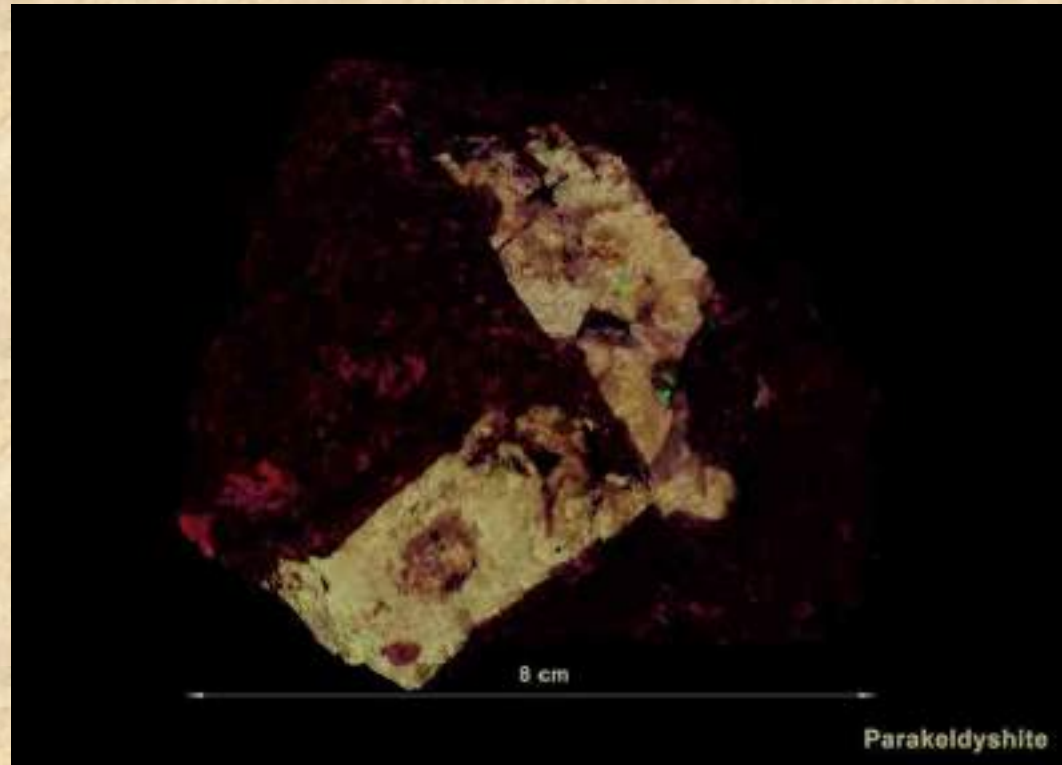
Кальциоилерит



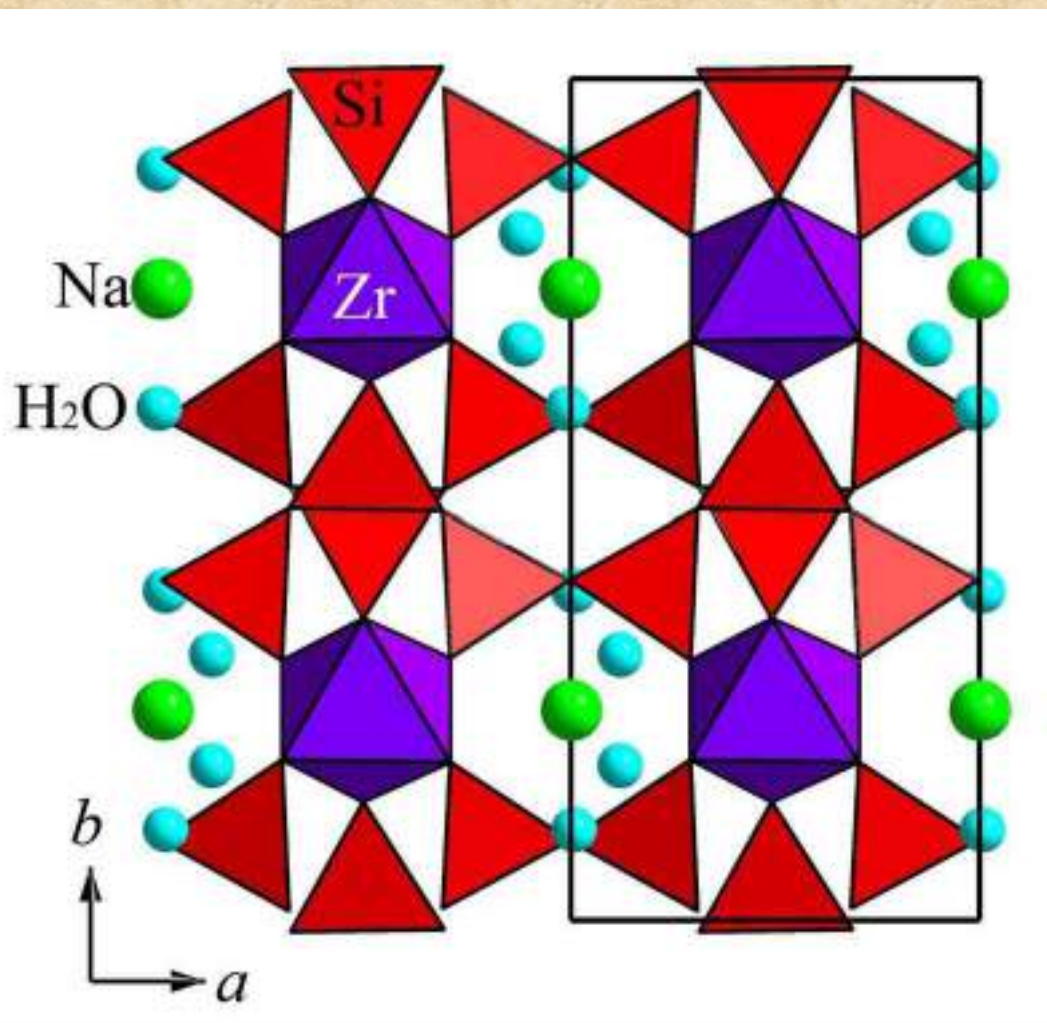
Калий-замещенная форма илерита, полученная путем ионного обмена

Паракелдышит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ является характерным минералом некоторых типов ультращелочных пород и пегматитов Ловозерского и Хибинского массивов (Кольский п-ов). Этот цирконосиликат бесцветный, прозрачный, с совершенной спайностью, и визуально очень похож на полевой шпат, с которым тесно ассоциирует, и его макроскопическая диагностика в свежих породах сильно затруднена. Однако, паракелдышит обладает яркой светло-желтой люминесценцией в коротковолновых ультрафиолетовых лучах, и это позволило установить, что он широко распространен в фойяитах дифференцированного комплекса Ловозерского массива, в некоторых участках выступая в качестве даже не акцессорного, а второстепенного породообразующего компонента, главного и практически единственного концентратора Zr.

Паракелдышит
в ультраагпаитовом пегматите
(люминесценция в УФ-лучах).
Ловозеро, Кольский п-ов.



Эльпидит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – самый богатый кремнеземом щелочной водный цирконосиликат. В его каркасе присутствует ленточный SiO-комплекс. Соответственно, наибольшие количества эльпидита приурочены к образованиям, одновременно богатым Na и Si (это подтверждается и данными по условиям синтеза) – щелочным гранитам и их пегматитам.



Кристаллическая структура эльпидита

Гигантские скопления породообразующего (до 20% и более от объема породы) эльпидита обнаружены в двух щелочногранитных массивах Западной Монголии – Хан-Богдо и Халдзан-Бурэгтэг. Типичен этот минерал для щелочных гранитов массивов Стрейндж Лейк (Канада), Гьердинген (Норвегия) и ряда других. В щелочных гранитах эльпидит – это обычно ранний минерал, на поздних стадиях при понижении щелочности нередко замещающийся агрегатами кварца, циркона, флюорита, а иногда и гиттинсита.

Эльпидит (кирпично-красный)
в пегматоидном щелочном
граните. Халдзан-Бурэгтэг,
Монголия.



В нефелин-сиенитовых комплексах, наоборот, эльпидит приурочен только к поздним гидротермальным парагенезисам, развитым в ядрах переработанных пегматитовых тел (он четко маркирует стадию повышения активности кремнезема), или же к зонам контакта с богатыми кварцем породами. Самые значительные для этой формации скопления позднегидротермального эльпидита обнаружены в двух очень крупных пегматитах в Ловозере, где он является основным концентратом Zr. Процессы гидротермальной переработки кислыми растворами привели здесь к разложению огромного количества эвдиалита. Эльпидит находится в виде щеток игольчатых кристаллов, и его содержание достигает 10% от объема гидротермально измененного пегматита.



**Кристаллы
эльпидита**

**Сент-Илер,
Канада**

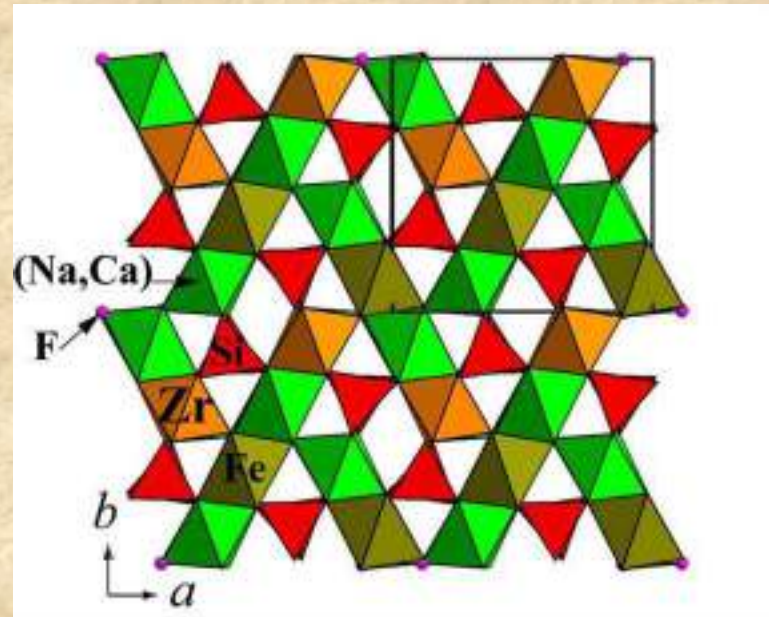
**Ловозеро,
Кольский п-ов**



Структурно родственные члены **групп вёлерита и розенбушита** (как и близкие к ним минералы группы ринкита) представляют собой диортосиликаты с общей формулой $X_{16}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{O},\text{OH},\text{F})_8$, где $X = \text{Ca}, \text{Na}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{REE}, \text{Mn}, \text{Fe}$. Все X -катионы имеют октаэдрическую координацию, причем октаэдры сочленяются между собой по ребрам, образуя бесконечные ленты или стенки, которые дополнительно связаны между собой по вершинам октаэдров. Октаэдры во всех этих минералах, кроме куспидина $\text{Ca}_{16}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{F},\text{OH})_8$, разнотипные по причине упорядоченного заполнения их катионами разных сортов. Все рассматриваемые минералы (также кроме куспидина) содержат в качестве важных (видообразующих) компонентов Zr, Ti и/или Nb и по большей части являются эндемиками щелочных (интрузивных и эффузивных), в первую очередь агпаитовых комплексов.



Вёлерит. Лаахер Зее,
Айфель, Германия.



Кристаллическая структура ловенита –
минерала из группы вёлерита

Важной кристаллохимической особенностью членов групп розенбушита и особенно вёлерита является достаточно широкий изоморфизм между $Ti(Nb)$ и Zr , нехарактерный для большинства других минералов.

Ловенит $(Na, Ca)_8(Mn, Fe)_4(Zr, Ti)_4(Si_2O_7)_4(O, OH, F)_8$ – минерал группы вёлерита – достаточно широко распространен в агпаитовых комплексах и подчас выступает важным концентратором циркония. В массиве Тамазерт (Марокко) ловенит является акцессорным, до пороодообразующего, минералом специфических разностей нефелиновых сиенитов, в большинстве же других интрузивных комплексов это типичный минерал среднеагпаитовых пегматитов и метасоматитов. В щелочных эффузивах (Айфель, Германия; Везувий и Лацио, Италия) он, часто вместе с **вёлеритом** $Na_4Ca_8Zr_2(Nb, Ti)_2(Si_2O_7)_4(O, F)_8$, приурочен к пневматолитовым ассоциациям.



Ловенит



Вёлерит

Лангезундфьорд, Ю. Норвегия

Интересно обнаружение ловенита, диморфного с ним **сейдозерита** и бурпалита в высокоагпаитовых пегматитах в Ловозере, содержащих в качестве главных циркониевых минералов эвдиалит и паракелдышит. Таким образом, поле устойчивости Zr-членов групп вёлерита и розенбушита по щелочности достаточно широко.



Сейдозерит. Ловозеро, Кольский п-ов.



Розенбушит.
Лангезундфьорд, Ю. Норвегия.

Согдианит $\text{KNa}(\text{Zr,Fe})_2\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ – циркониевый член группы осумилита – редкий минерал, но в пегматитах и метасоматитах, связанных с щелочными гранитоидами массива Дараи-Пиоз (Таджикистан), он образует крупные индивиды и находится в больших количествах, выступая главным концентратом Zr. В ассоциации с ним находятся кварц, микроклин, эгирин, полилитионит, пирохлор и др.

В основе структуры согдианита лежат двухэтажные шестичленные кольца $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$, соединенные в гетерополиэдрический каркас тетраэдрами Li и октаэдрами Zr. Интересной особенностью согдианита является то, что он образует протяженный изоморфный ряд с сугилитом $\text{KNa}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$, где в широких пределах реализуется редкое в природе замещение Zr на Fe^{3+} .



Согдианит в кварце. Дараи-Пиоз, Таджикистан.

К согдианиту $\text{KNa}(\text{Zr,Fe})_2\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ по стехиометрии близок **цектцерит** $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Li}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$, но в его структуре кремнекислородный радикал не кольцевой, а ленточный.

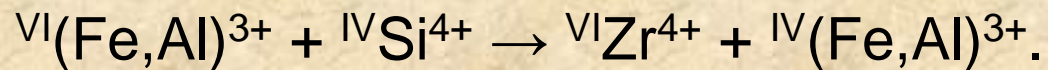
Цектцерит встречается в тех же обстановках, что и согдианит, а на Дарай-Пиозе часто замещает его.

Кристалл цектцерита
с включениями
астрофиллита.
Вашингтон Пасс,
Вашингтон, США.



Особую группу составляют **циркониевые гранаты**.

В отличие от распространенных в природе «нормальных» гранатов, эти редкие минералы следует относить не к силикатам, а к силикооксидам (кимцеит, керимасит) или же к чистым оксидам – ферритам (битиклеит, эльбрусит). Их формулы выводятся из общей формулы уграндитовых гранатов $\text{Ca}_3\text{M}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ($M = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}$) путем замещения трехвалентного M -катиона на Zr^{4+} . Такое замещение в октаэдрах требует компенсации возникающего дисбаланса зарядов, которая достигается, при сохранении Ca в крупнокатионной позиции, замещением Si в тетраэдрах на Fe или Al:



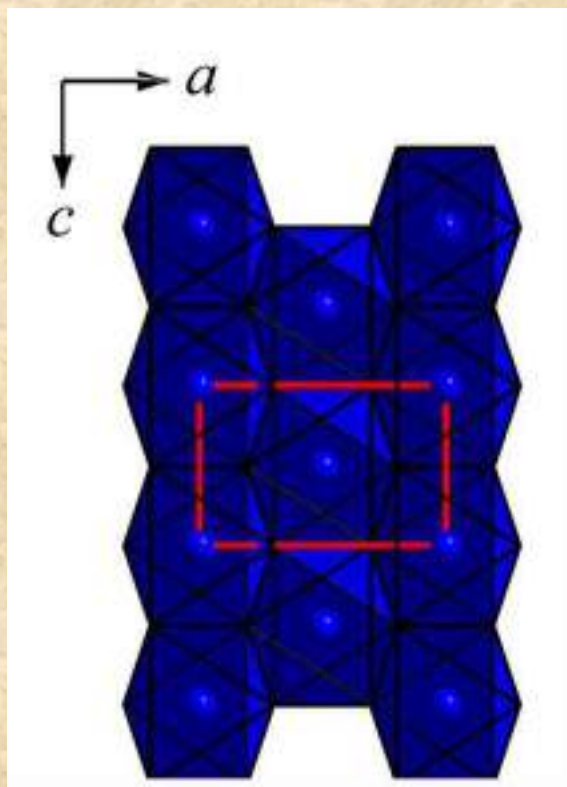
В октаэдрических позициях кальциевых гранатов наблюдается широкий изоморфизм между Zr, Ti и Fe: силикат андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и силикооксиды – шорломит $\text{Ca}_3\text{Ti}^{4+}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{SiO}_{12}$ и циркониевые минералы ряда кимцеит $\text{Ca}_3\text{Zr}^{4+}_2\text{Al}_2\text{SiO}_{12}$ – керимасит $\text{Ca}_3\text{Zr}^{4+}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{SiO}_{12}$ образуют между собой практически непрерывную систему твердых растворов.

Кимцеит и керимасит встречаются в щелочно-ультраосновных интрузивных (Магнет Ков, Арканзас, США; Ока, Квебек, Канада; и др.) и эффузивных (Керимаси, Танзания) комплексах, в ассоциациях, характеризующих дефицитом кремнезема – с кальцитом, магнетитом, перовскитом, апатитом и др. Всё известное на сегодняшний день разнообразие циркониевых гранатов представлено в своеобразных скарноидах горы Лакарги (Сев. Кавказ) на контакте кислых эффузивных пород с ксенолитами известняков.

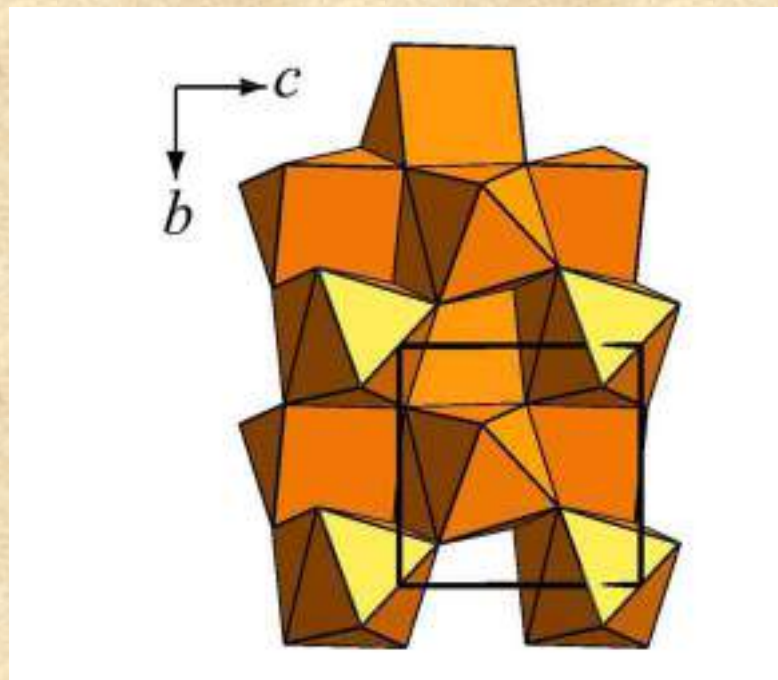


Кимцеит в кальците.
Магнет Ков, Арканзас, США.

Бадделеит ZrO_2 – наиболее распространенный из оксидных минералов циркония. Его структура рассматривается как производная структура искажения от флюоритовой. В ее основе лежат слои из реберно-сочлененных Zr-семивершинников, в отличие от простых оксидов титана, чьи структуры построены из Ti-октаэдров. По составу бадделеит обычно достаточно близок к идеальной формуле: из существенных примесей (до первых %) в нем присутствует обычно только Hf, иногда наблюдаются Fe, Sc, прочие примеси редки.



Рутил



Бадделеит

Бадделеит образует коричневые до черных, реже светлые (до бесцветных) сложноограненные уплощенно-призматические кристаллы с очень сильным блеском. Характерны крестообразные двойники.

Специфическая морфологическая разновидность – «циркон-фавас»: скрытокристаллические или радиально-волокнистые почковидные агрегаты, распространенные в щелочном комплексе Посус ди Калдас (Минас Жерайс, Бразилия).



Почковидный бадделеит – «циркон-фавас». Посус ди Калдас, Бразилия.

Для того, чтобы возникли бадделеит и другие оксиды Zr, а не циркон или цирконосиликаты, требуется низкая активность кремнезема и относительно низкая – щелочей. С другой стороны, система должна быть обогащена Zr, а этому требованию отвечают в основном щелочные породы. В связи с этим оксиды Zr существенно менее распространены, чем циркон и главные цирконосиликаты, в первую очередь эвдиалит. Тем не менее, в объектах некоторых генетических типов бадделеит развит широко и даже образует промышленные месторождения.

Наиболее обычен бадделеит в карбонатитах, связанных с щелочно-ультраосновными комплексами.

Здесь же он обогащает другие относительно бедные силикатами породы – фоскориты, особенно их разновидности, обогащенные апатитом и/или магнетитом.

Классическими примерами являются щелочно-ультраосновной Ковдорский массив на Кольском полуострове и близкий к нему по петролого-геохимическим и генетическим особенностям массив Палабора в ЮАР.

На обоих этих объектах эксплуатируются комплексные месторождения, и одним из наиболее ценных продуктов является бадделеитовый концентрат.

Бадделеит тесно ассоциирует с кальцитом, апатитом, магнетитом, форстеритом, флогопитом, пироксеном, цирконолитом и др. Как акцессорный минерал он широко развит в сходных с Ковдорским других массивах Карело-Кольской провинции – это Вуориярви, Салланлатва, Африканда, Озерная Варака, Себлявр и др. В тех или иных количествах бадделеит встречается практически во всех щелочно-ультраосновных и карбонатитовых массивах этого типа. Реже он выступает акцессорием в силикатных щелочных породах.



Кристаллы бадделеита в фоскорите.
Палабора, ЮАР.

Также бадделеит характерен для зон контакта щелочных, в т.ч. нефелин-сиенитовых, массивов с Si-дефицитными, в первую очередь карбонатными породами (щелочные скарноиды и сходные образования). Достаточно крупное месторождение Алгама локализовано в карбонатной толще в зоне экзоконтакта Ингилийского щелочно-ультраосновного плутона (Хабаровский край): здесь в брекчированных доломит-кальцитовых породах с кварцем и гидроксидами Fe в изобилии находятся зерна «гельциркона» и мелкие (до 0.03 мм) сферолиты бадделеита.

Вероятно, гидротермальное происхождение имеют богатые разрабатываемые месторождения, связанные с щелочным комплексом Посус ди Калдас в Бразилии. Здесь почковидные агрегаты бадделеита (иногда крупные: до нескольких сантиметров) – «циркон-фавас» вместе с цирконом входят в состав руд, носящих названия «калдасит» или «циркит».

Бадделеит в Посус ди Калдас является продуктом изменения циркона и, в свою очередь, замещается мелкозернистым цирконом поздней генерации.

В небольших количествах бадделеит характерен для пневматолитовых ассоциаций, связанных со щелочными лавами (Везувий и Лацио, Италия; Айфель, Германия).

Бадделеит очень устойчив и накапливается в россыпях близ коренных источников – щелочно-ультраосновных массивов. Крупные кристаллы этого минерала известны в россыпях с драгоценными камнями Шри Ланки и Бирмы.



Бесцветный кристалл бадделеита с пирохлором. Лаахер Зее, Айфель, Германия.



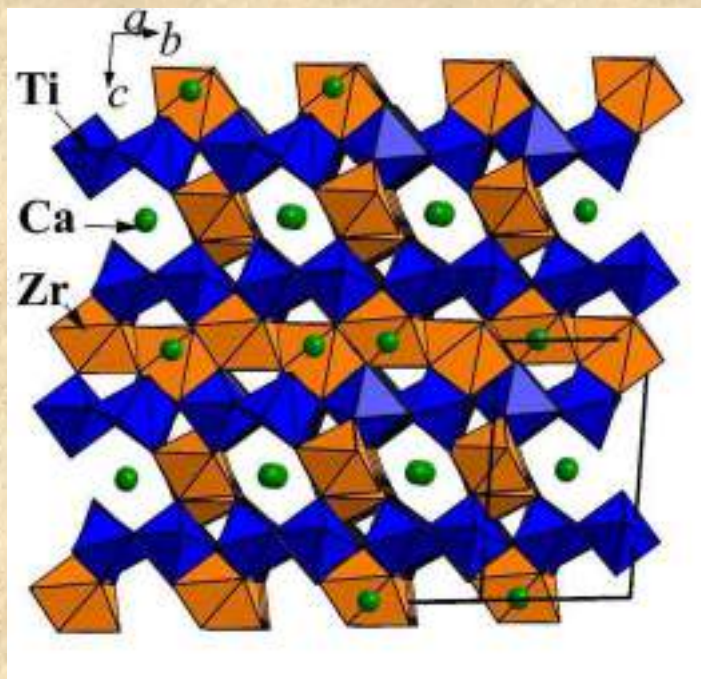
Кристалл бадделеита на санидине. Сакрофано, Лацио, Италия.

Кубический ZrO_2 устойчив только при наличии в структуре существенного количества примесей и анионных вакансий.

Его природная форма **тажеранит** является собой наглядный пример того, как дефекты, в первую очередь разупорядоченные вакансии, стабилизируют кристаллическую структуру. Собственно, корректная формула тажеранита уже не ZrO_2 , а $(Zr, Ti, Ca)O_{2-x}$: без примеси низковалентного – Ca он неизвестен (его искусственный аналог фианит стабилизирован другими примесями, более низковалентными, чем Zr^{4+} , а именно Sc^{3+} , REE^{3+} , что также порождает вакансии в позициях O^{2-}).

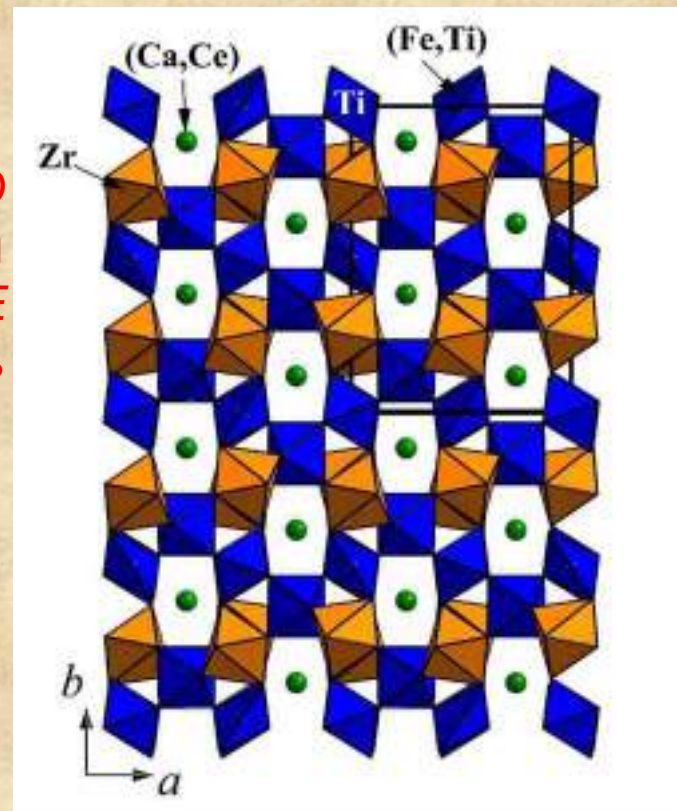
Структура тажеранита/фианита – это типичная структура вычитания на основе флюоритового архетипа. Тажеранит встречается намного реже бадделеита, но в сходных условиях. Его мелкие (<1 мм) зерна известны в зоне контакта щелочных пород Тажеранского массива (Прибайкалье) с мраморами, в щелочно-ультраосновном комплексе Якупиранга (Сан-Паулу, Бразилия) и др.

Минералы **серии цирконолита** имеют идеализированную общую формулу $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$. Известны моноклинная (цирконолит-2*M*), тригональная (цирконолит-3*T*) и ромбическая (цирконолит-3*O* = полимигнит) природные модификации этого соединения. Они обычно рассматриваются как политипы, чьи структуры можно получить, сочетая различными способами слои из Zr-семивершинников, Ca-восьмивершинников и Ti-полиэдров, представляющих собой октаэдры и пятивершинники. Известна также разупорядоченная кубическая (чаще всего метамиктная) модификация этого соединения – циркелит. В целом структуры цирконолитов могут рассматриваться как производные структуры вычитания от флюоритового архетипа.



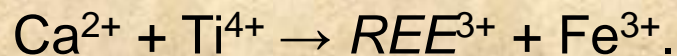
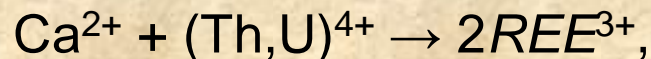
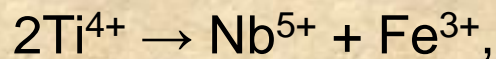
Цирконолит-2*M*

Цирконолит-3*O*
(обогащенная
Fe и REE
разновидность)

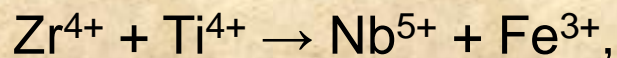
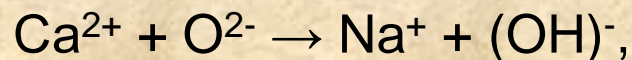


В отличие от бадделеита, состав минералов этой серии сложный, с множественными замещениями, в основном в позициях Ca и Ti. В них в существенных количествах могут концентрироваться *REE* практически всего ряда (характерная особенность всех цирконолитоподобных минералов – сильное сродство к Nd), U, Th, Nb, Fe, Na.

Ведущие схемы изоморфизма в минералах этой серии:



Другие возможные схемы:



Минералы серии цирконолита образуют коричневые или черные таблитчатые кристаллы ромбоэдрически-пинакоидальной формы, нередко сложно сдвойникованные (модификации $2M$, $3T$), или же призматические индивиды (модификация $3O$). Они часто метамиктны, радиоактивны из-за примесей U и Th , и тогда имеют смолистый блеск и на изломе визуально неотличимы от пирохлора. У неметамиктных разновидностей, особенно у богатых Fe , блеск металловидный.



Таблитчатые кристаллы и тройник цирконолита- $2M$ в апатитовой породе. Ковдор, Кольский п-ов.



Призматический кристалл цирконолита- $3O$ (полимигнита) в пегматите щелочных сиенитов. Ларвик, Ю. Норвегия.

По распространенности эти минералы уступают бадделеиту, но редкими их не назовешь. Иногда цирконолиты образуют существенные скопления, становясь главными концентраторами Zr, Th, U. Они, как и бадделеит, наиболее характерны для карбонатитов и сопровождающих их щелочно-ультраосновных пород. Встречены цирконолиты в акцессорных количествах практически во всех щелочно-ультраосновных массивах Карело-Кольской, Маймеча-Котуйской, Алданской и других щелочных провинций. Они ассоциируют с бадделеитом (в ковдорском товарном бадделеитовом концентрате примесь цирконолита обычно составляет целые %), магнетитом, пироклором, кальцитритом, цирконом, апатитом, кальцитом, доломитом, форстеритом, диопсидом, флогопитом и др.

Кристалл цирконолита
из карбонатита. Горное Озеро,
Алдан, Якутия.



В силикатных щелочных породах, в т.ч. пегматитах и фенитах, они также встречаются – в ассоциациях с щелочными полевыми шпатами, нефелином, биотитом, пироксенами, амфиболами, цирконом, титанитом, сульфидами и др. (Хибины и Ловозеро, Кольский п-ов; Ларвик, Ю. Норвегия). Это обычные акцессорные минералы щелочных эффузивных пород (пневматолитовые ассоциации молодых вулканитов Италии и Германии).

Цирконолиты в последние десятилетия привлекают внимание как прототипы кристаллических матриц для иммобилизации актиноидной фракции высокорadioактивных отходов от переработки облученного ядерного топлива.

Кристалл цирконолита из полости щелочной вулканической породы. Монте Сомма, Везувий, Италия.



Кальциртит $\text{CaZr}_3\text{TiO}_9$ также имеет структуру вычитания, производную от структурного архетипа флюорита. Этот тетрагональный минерал можно рассматривать как катионно-упорядоченный аналог кубического тажеранита. Атомы Zr в нем имеют КЧ 7 и 8, а Ti располагается в октаэдрах. Кальциртит намного более широко распространен, чем тажеранит (хотя и уступает бадделеиту и цирконолитам) и образует намного более крупные (до 1 см), совершенные кристаллы, что говорит об устойчивости именно Ca,Ti,Zr-упорядоченной модификации этого соединения.

Обычно кристаллы кальциртита сдвойникованные, окраска их темно-коричневая, реже красная, желтая, иногда минерал прозрачен, обладает алмазным блеском.

В отличие от цирконолитов, он содержит мало примесей *REE* и радиоактивных элементов.

Кристаллы кальциртита с магнетитом и клинохлором. Назямские горы, Ю. Урал.



Как и другие оксиды Zr, кальциртит наиболее типичен для щелочно-ультраосновных комплексов с карбонатитами (Себлявр и Африканда, Кольский п-ов; Гули и Горное Озеро, Сибирь), где находится в ассоциациях, аналогичных цирконолиту, и иногда его замещает. Также он встречается в щелочных эффузивах (вулканы рифта Грегори, Танзания), щелочных скарноидах (Тажеран, Прибайкалье) и обогащенных Ti и Zr родингитах, где образует крупные кристаллы (Назямские горы, Ю. Урал; Валь Маленко, Пьемонт, Италия).



Замещение черного цирконолита коричневым кальциртитом. Горное Озеро, Алдан, Якутия.

Пейнит $\text{CaZrVAI}_9\text{O}_{18}$ – оксид необычного состава, где наряду с Zr присутствует В и большое количество Al. Этот минерал, до недавнего времени считавшийся экстремально редким и известный лишь в виде единичных находок в россыпях, в последние годы обнаружен в больших количествах в зонах контакта щелочных пород с корундоносными мраморами в Могоке (Бирма), в т.ч. в тесной ассоциации с рубином.



Кристалл пейнита.



Пейнит с рубином.

Могок, Бирма

Фосфаты циркония весьма редки и скоплений не образуют. В макроколичествах из них известен только **коснарит** $KZr_2(PO_4)_3$, обнаруженный в виде богатых агрегатов кристаллов до нескольких миллиметров в поздних ассоциациях гранитных пегматитов Бразилии (Дженипапо), Мэна (Маунт Майка) и Австралии (Вайчепруф). Интересно, что фосфаты – единственные собственные минералы Zr, помимо циркона, известные в гранитных пегматитах. Встречаются они и в гидротермалитах щелочных массивов (малмудит: Вилсон Спрингс, Арканзас, США; фоггит – Франкон, Квебек, Канада; рамикит-(Y) – Сент-Илер, Квебек), где входят в состав наиболее поздних, низкотемпературных ассоциаций.



Кристалл коснарита. Дженипапо,
Минас Жерайс, Бразилия.

Карбонаты циркония – велоганит и сабинаит находятся в поздних высокощелочных гидротермалитах, очень богатых и другими карбонатными минералами. Они связаны с двумя близповерхностными щелочными интрузиями провинции Монтереджиан в Квебеке (Канада) – это Франкон и Сент-Илер. Участками эти минералы образуют богатые скопления (а велоганит – и крупные кристаллы), выступая основными концентраторами Zr в гидротермальных парагенезисах. Велоганит – член группы маккельвиита, и Zr в нем занимает ту же позицию, что (Y, HREE) в доннейите и маккельвиите. В сабинаите Zr и Ti четко упорядочены.



Сабинаит. Сент-Илер, Канада.



Велоганит.
Франкон,
Канада.