

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.04.042>

УДК 549.618 : 549.753.1 : 548.734.3 : 548.75 : 549.02 : 549.08 (477.63)

**О.Є. Гречановська, К.О. Ільченко,  
Л.І. Канунікова, С.І. Курило, І.М. Герасимець**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
ім. М.П. Семененка НАН України  
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34  
E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com

## ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОУТВОРЕННЯ ПІД ЧАС НАГРІВАННЯ АЛАНІТУ З "ОРТИТОВОЇ ДАЙКИ" АНАДОЛЬСЬКОГО РУДОПРОЯВУ

Аланіт, рідкісноземельний аналог епідоту із загальною кристалохімічною формулою  $\text{CaREEAl}_2\text{Fe}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$  є головним рудним мінералом-концентратом REE Анадольського рудопрояву рідкісноземельних елементів (REE) церієвої групи, (Східне Приазов'я, Український щит) і являє собою рудне тіло у формі жили переважно епідот-аланітового та кварц-флюорит-аланітового складу ("ортитова дайка"). Аланіт Анадольського рудопрояву представлений двома генераціями: аланіт-1 і аланіт-2, відмінними за морфологією кристалів, параметрами елементарної комірки та ступенем окиснення заліза, значно вищим в аланіті-2. За допомогою методів рентгенівського аналізу, електронно-зондового мікроаналізу та ІЧ-спектроскопії досліджено хімічний склад зразків аланіту з епідот-амфібол-аланітових метасоматитів, "аланітового концентрату" з "ортитової дайки" Анадольського рудопрояву та продукти поетапного їх відпалювання, що утворюються в результаті часткового або повного розпаду структури аланіту. Дослідження хімічного складу зразків аланіту засвідчило їхню гетерогенність. Вони містять включення бритоліту двох генерацій, сумарна кількість оксидів рідкісноземельних елементів та ітрію  $\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$  в яких — 59–62 %. У метасоматитах аланіт представлений пізньою генерацією — аланіт-2, а в "аланітовому концентраті" присутні обидві генерації. У процесі відпалювання зразка аланіту в температурному діапазоні 400–800 °С спостерігається значне зменшення параметрів  $a$ ,  $b$  і об'єму його елементарної комірки  $V$  за суттєвого збільшення параметра  $c$ , що, імовірно, спричинено поступовим окисненням заліза і призводить до руйнування структури аланіту-2 та утворення "оксиаланіту". Подальше нагрівання за температури 950–1050 °С призводить до часткової аморфізації структури аланіту з утворенням кристалічної фази, яка за значеннями структурних параметрів подібна до бритоліту-(La), аніонна частина якого складена тільки киснем,  $\text{La}_{9,31}[\text{Si}_{1,04}\text{O}_4]_6\text{O}_2$  і тому може бути названа фазою зі структурою бритоліту, збагаченого киснем. При цьому збільшується вміст церіаніту і гематиту та зростає їхня кристалічність. Після нагрівання зразка "анадольського" аланіту за температури 1050 °С протягом доби аморфна фаза зникає. За даними ІЧ-спектроскопії, новоутворена за високотемпературного відпалювання фаза подібна до бритоліту, від якого вона відрізняється, головним чином, складом  $X$ -аніонів у каналах структури, на що вказує відсутність в ІЧ-спектрі смуг поглинання ОН-груп. Також вона подібна і до силікату лантану  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$  зі структурою апатиту, синтезованого механічним методом. Найвірогідніше, що структурні позиції  $X$  в новоутвореній фазі оксисилікату зі структурою апатиту, частково заселені атомами кисню, а певна їхня частина залишається вакантною, що зумовлено необхідністю балансу зарядів. Установлено, що утворення нових фаз, які виникають за високотемпературного відпалювання високотемпературного зразка аланіту з "ортитової дайки" Анадольського рудопрояву і напівметаміктних зразків із Азовського Zr-REE родовища та Ільменських гір (Урал), відбувається незалежно від ступеня їхньої кристалічності, а незначна варіабельність температури їхнього утворення та співвідношення відповідних фаз залежить лише від особливостей хімічного складу вихідних зразків. Дослідження показало, що термічна обробка аланітової руди в результаті якої виділяються оксид церію та фаза зі структурою бритоліту з підвищеним до 63 % вмістом рідкісноземельних елементів, може бути застосована під час збагачення руди для розділення цих фаз.

*Ключові слова:* аланіт, Анадольський рудопрояв, елементарна комірка, інфрачервона спектроскопія, оксисилікат REE, бритоліт, церіаніт, гематит, кварц.

© О.Є. ГРЕЧАНОВСЬКА, К.О. ІЛЬЧЕНКО, Л.І. КАНУНІКОВА, С.І. КУРИЛО, І.М. ГЕРАСИМЕЦЬ, 2017

**Вступ.** Аланіт — рідкісноземельний аналог епідоту, що має формулу  $(Ca, Ce, La, Nd)_2(Fe^{2+}, Fe^{3+})(Al, Fe^{3+})_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$  [18], широко розповсюджений акцесорний мінерал гранітів, гранодіоритів, монзонітів, сієнітів, нефелінових сієнітів, гранітних пегматитів та інших вивержених і метаморфічних порід, який може мати значний вміст REE, Th та інших ізоморфних елементів. Значно рідше він трапляється як породоутворювальний мінерал (родовища в Швеції — *Falun, Ytterby* та *Sheppsholm*, і Норвегії — *Høgtuva, Tysfjord* та ін.) [4, 11].

На Українському щиті (УЩ) промислові концентрації аланіту встановлені в метасоматитах Анадольського рудопроаяву (Східне Приазов'я) [5, 9, 10], де він є основним рудним мінералом-концентратором REE переважно церієвого складу. Вміст аланіту в породі складає 70–90 %, а загальна сума оксидів REE  $(Ce, La, Nd)_2O_3$  в середньому у мінералі — 18,82 ваг. % [8]. Цей рудопроаяв розташований у полі розвитку анадольських гранітів, що належать до анадольського комплексу (2081 млн рр.). [8]. Головне рудне тіло рудопроаяву має форму жили переважно епідот-аланітового та кварц-флюорит-аланітового складу (так звана ортитова дайка), яке перетинає протерозойські гранітогнейси і мігматити анадольського комплексу ( $PR_2$ ) та архейські діорито-гнейси та плагіоклазові мігматити токмацького комплексу ( $Ar_3$ ). Потужність польовошпатових та аланіт-кварц-епідотових метасоматитів, що залягають серед метасоматично змінених порід, — 0,5–4 м [8].

Іншим важливим рудним мінералом-концентратором REE, вміст якого в руді Анадольського рудопроаяву не менше 10 %, є бритоїліт-(Ce) — силікофосфат REE зі структурою апатиту. Він утворює дрібні жовті включення в аланіті, розмір яких не перевищує 0,05 мм (параметри елементарної комірки (ПЕК):  $a = 0,9635$  нм;  $c = 0,7052$  нм), їхній хімічний склад наведено в роботі [8, 12]. Загальна кількість REE в бритоїліті перевищує 68 %, з яких 59,5 % складає сума  $Ce_2O_3 + La_2O_3 + Nd_2O_3$ . Продуктом його метасоматичного (гідротермального) перетворення є бастнезит із сумарним вмістом REE від 61,5 до 78 % [8, 12].

Поруч із бритоїлітом та бастнезитом в аланітовій руді часто трапляється рідкісноземельний мінерал церит, що утворює пойкилітові включення до 1–2 мм в аланіті і має надзвичайно високий вміст REE — до 67 %. Встановлено, що церит утворився одночасно з бри-

толітом, або одразу після нього, на початковій стадії метасоматозу [12]. Вміст інших мінералів, не враховуючи мінерали з реліктів метасоматично змінених гнейсів і гранітів, не перевищує декількох відсотків. Серед них є високий мікроклін ( $2t_1 = 0,92–0,96$ ;  $\Delta p = 0,88–0,91$ ), альбіт, кварц, халцедон, актиноліт, флюорит, апатит, ільменіт, гетит (гідрогетит) [8]. У корках вивітрювання аланітових порід наявні нонтроніт і церіаніт [8]. Останній діагностовано рентгенівським методом. Характерною особливістю рудних метасоматитів (деякі мінерали у них представлені кількома генераціями) є мінливість їхнього мінерального складу [5].

На відміну від аланіту Азовського Zr-REE родовища, який утворює характерні реакційні облямівки навколо зерен бритоїліту, закономірно орієнтовані відносно його кристалографічних осей, переважна його частина в "ортитовій дайці" Анадольського рудопроаяву утворює майже мономінеральні уособлення у вигляді снопо- та віялоподібних агрегатів видовжено-призматичних кристалів 1–6 мм, які представляють більш ранню генерацію — аланіт-1 [1, 6, 8]. Аланіт-2, представлений більшими зональними кристалами, характерний для ділянок перекристалізації первинної аланітової породи і належить до пізнішої генерації [1, 5, 8]. Рентгенівське дослідження монофракцій аланіту показало широку варіацію ПЕК:  $a = 0,8942$  (1) нм;  $b = 0,5779$  (6) нм;  $c = 1,0147$  (4) нм;  $\beta = 114^\circ 65'$  (аланіт-1) і  $a = 0,8907$  (5) нм;  $b = 0,5763$  (7) нм;  $c = 1,0177$  (2) нм;  $\beta = 114^\circ 46'$  (аланіт-2) [8], що свідчить про змінність його складу, обумовлену коливанням вмісту REE. Визначення складу аланіту за допомогою мікроаналізатора JED-2300 фірми JEOL показало його неоднорідність у межах одного зерна, у якому загальна кількість REE ( $Ce_2O_3 + La_2O_3 + Nd_2O_3$ ) може змінюватись від 15,8 до 23,8 % [8]. Враховуючи наявність двох генерацій аланіту, можна очікувати, що у пізнішій із них, аланіті-2, вміст REE буде менший, ніж в аланіті-1, на що вказують нижчі його ПЕК.

За загальним хімічним складом аланіт з "ортитової дайки" належить до залізистої відміни ( $Fe_2O_3$  — 4,12; FeO — 9,83 %) з коефіцієнтом окиснення 29. Характерною особливістю складу аланіту з "ортитової дайки", порівняно з аланітом Азовського Zr-REE родовища, є відсутність в його структурі  $ThO_2$ , але підвищений вміст марганцю ( $\approx 2,0$  %). Наші попередні дослідження стабільності структури аланіту з "ор-

титової дайки" під час нагрівання показали, що за температури 800–950 °С залежно від складу аланіту відбувається руйнування структури частини аланіту з утворенням нових фаз: церіаніту, гематиту і кварцу [3]. Встановлено, що в інтервалі температури 1000–1050 °С відбувається утворення нової фази зі структурою бритоліту, збагаченого киснем, яка за значеннями структурних параметрів близька до бритоліту-(La)  $\text{La}_{9,31}[\text{Si}_{1,04}\text{O}_4]_6\text{O}_2$ , аніонна частина якого складена тільки киснем [23], загальний вміст REE у ній перевищує 60–65 [3]. Близьким за значеннями ПЕК до новоутвореної фази є силікат лантану  $\text{La}_{9,60}[\text{SiO}_4]_6\text{O}_{2,4}$  з катіондефіцитною структурою апатиту, синтезований за температури 1200 °С із сумішей оксиду лантану та аморфного  $\text{SiO}_2$  або кристобаліту, взятих у стехіометричних співвідношеннях [18]. Дослідження нової кристалічної фази зі структурою бритоліту, збагаченого киснем, методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії показало, що він подібний до бритоліту і відрізняється від нього складом Х-аніонів у каналах структури, на що вказує відсутність смуг поглинання ОН-груп, характерних для ІЧ-спектрів більшості природних мінералів групи апатиту. Зроблено припущення, що структурні позиції Х в новоутвореній фазі частково вакантні, а решта заселена атомами кисню, що зумовлено необхідністю балансу зарядів у її структурі [3].

Як показали дослідження [14], оксисилікат лантану  $\text{La}_{9,60}[\text{SiO}_4]_6\text{O}_{2,4}$  проявляє властивості високої іонної провідності і використовується як іонний провідник.

**Мета роботи** — дослідження хімічного складу вихідних зразків аланіту — з метасоматитів "аланітового концентрату" та їх гетерогенності, детальніше дослідження складу нової кристалічної фази зі структурою бритоліту, збагаченого киснем, а також фазових перетворень, що відбуваються в результаті руйнації частини аланіту з "оритової дайки" та залежності складу фаз, що утворюються, від ступеня кристалічності вихідного зразка аланіту. Для порівняння досліджено зразки аланіту з Азовського Zr-REE родовища та Ільменських гір (Урал, Росія), що мають низьку ступінь кристалічності порівняно з "анадольськими".

**Загальна кристалохімія аланіту.** В структурі аланіту-(Ce, Y) атоми Ca розміщені в позиції A1, а REE — в позиції A2 (рис. 1). Дві октаедричні позиції M1 та M3 зайняті атомами  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Fe}^{2+}$ , відповідно. У позицію M2

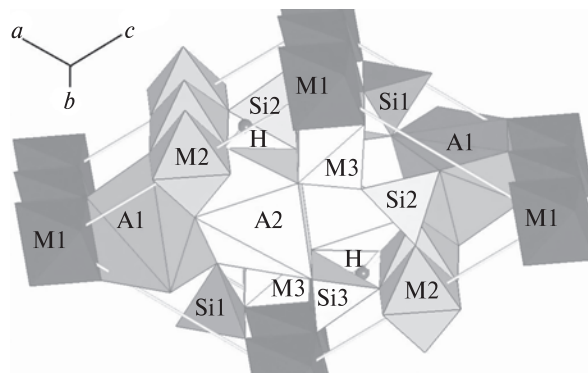


Рис. 1. Елементарна комірка структури аланіту. Si1, Si2, Si3 — тетраедри; M1, M2, M3 — октаедричні позиції; A1 і A2 — поліедри, заселені REE, Ca і Sr; H — протони

Fig. 1. The unit cell of allanite structure. Si1, Si2, Si3 — tetrahedrons; M1, M2, M3 — octahedron sites; A1 and A2 — polyhedra settled by REE and Ca; H — atom of hydrogen

також можуть входити Mg і  $\text{Mn}^{2+}$ , але домінуючим серед двовалентних катіонів є  $\text{Fe}^{2+}$ . Зі збільшенням вмісту,  $\text{Mn}^{2+}$  може знаходитися також і в позиції A1 [15]. Позиція M2 майже повністю зайнята  $\text{Al}^{3+}$ . За даними мессбауєрівської спектроскопії, позиція M1 в аланіті-(Ce) на 13 % зайнята  $\text{Fe}^{2+}$  і тільки на 5 % —  $\text{Fe}^{3+}$ , тоді як у позиції M3 міститься 57 %  $\text{Fe}^{2+}$  і 25 %  $\text{Fe}^{3+}$  [16]. У структурі феріаланіту-(Ce) заселеність позицій дещо інша: позиція M1 майже повністю зайнята  $\text{Fe}^{3+}$ , а в M2 окрім  $\text{Al}^{3+}$  ще присутній  $\text{Fe}^{3+}$ . Позиція M3 зайнята двовалентними катіонами —  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$  [21].

Порівняно зі структурою епідоту, в якому позиції A2 зайняті виключно Ca, в аланіті частина або весь Ca в цій позиції заміщений на атоми REE. Це може викликати нестехіометрію його складу. Гетеровалентне заміщення в структурі аланіту відбувається за схемою:  $A2(\text{REE})^{3+} + M3M^{2+} \rightarrow A2\text{Ca}^{2+} + M3M^{3+}$  [13]. Зростання вмісту REE у структурі аланіту спричиняє поступове спотворення M-октаєдрів та A-полієдрів, що, в свою чергу, призводить до спотворення тетраєдрів T1, T2, T3 [19] і зменшення стабільності структури [15].

У пізнійшій генерації аланіту, аланіті-2, частина двовалентного заліза в позиції M3 заміщується на тривалентне, тим самим знижуючи стабільність його структури, яка легше руйнується під впливом температури. В результаті окиснення двовалентних катіонів, насамперед заліза, відбувається скорочення відстаней  $\langle M3 - O \rangle$  і спотворення M3-октаєдрів, що при-

зводить до деформації ґратки аланіту і поступової руйнації його структури [15].

**Зразки та методи дослідження.** Для дослідження відібрано зразки з епідот-амфібол-аланітових метасоматитів (зр. ОРТД-2/1) та "аланітового концентрату". Після дроблення аланітової руди, зерен "аланітового концентрату", зростків із кварцом та іншими мінералами, було відібрано майже мономінеральні зерна чорного кольору, які під бінокляром часто проявляли ознаки гетерогенності. Багато зерен мали мікрровключення жовтого кольору до 0,05 мм і лише незначна їхня частина виявилась майже мономінеральною. Відібрана фракція складалась переважно з видовжено-призматичних і таблитчастих чорних зерен (кристалів) аланіту, розміром від 2—6 до 10 мм. Аланіт-1 представлений чорними ідіоморфними кристалами з добре розвинутими гранями, а пізніша генерація аланіт-2 — тонкозернистими агрегатами з кристалами неправильної форми [1, 8].

Для порівняння анадольського аланіту, що має високий ступінь кристалічності [8], додатково було відібрано зерна аланіту з Азовського Zr-REE родовища (св. 1372) та Ільменських гір. В Азовському Zr-REE родовищі аланіт трапляється в напівметакінному стані [6]. Подібні структурні характеристики має і аланіт з Ільменських гір.

У дослідженні застосовано методи рентгеновського аналізу, електронно-зондового мікроаналізу (ЕЗМ) та ІЧ-спектроскопії.

**Електронно-зондовий мікроаналіз** хімічного складу вихідного зразка аланіту з Анадольського рудопояву та фази, утвореної після відпалювання аланіту за 1050 °С виконано на рентгеновському хвильовому мікроаналізаторі JXA-733 (JEOL, Japan) за прискорювальної напруги 20 кВ, струмі 20 мА та діаметрі зонда 1 мкм. Попередньо відшліфована і добре відполірована поверхня зразка із запресованими у смолу відібраними зернами, напилялась вуглецем. Заміри проводили в 3—5 точках кожного зерна. Відібрані зерна аланіту прогрівали в муфельній печі СНОЛ за температури 1050 °С протягом 2 год.

Додатково досліджено хімічний склад вихідного зразка аланіту з Азовського Zr-REE родовища (св. 1372).

Як еталони використано фосфати REE (La, Ce, Nd, Pr), рогову обманку (Al, Fe), циркон (Si), Mn, MgO, CaF<sub>2</sub> та сульфат Sr. Розрахунок інтенсивностей та концентрацій виконано ме-

тодом ZAF-корекції. Також використано енергодисперсійний метод мікроаналізу.

**Рентгенодифракційний аналіз** природного аланіту та продуктів його термічного перетворення виконано на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М, на мідному випромінюванні ( $Cu_{K\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ ). Дослідження проводилось в інтервалі кутів 20—65° 2 $\theta$ , з кроком сканування 0,05 град/с. Для рентгеновських досліджень відібрано і ретельно розтерто 300 мг монофракцій аланіту. Пробу прогріто від 200 до 1000 °С з інтервалом 100 °С та від 1000 до 1050 °С з інтервалом 50 °С (1050 °С — максимальна температура прогріву муфельної печі СНОЛ). Час прогрівання — 2 год (за кожної температури нагріву). Для діагностики мінералів використано картотеку еталонів бази даних PDF-2 Міжнародного центру з дифракційних даних (ICDD) 2003 р. з використанням програми PCPDFWIN. Положення дифракційних максимумів на рентгенограмі порівняно з наведеними еталонними значеннями мінералів з цієї бази даних. Уточнення ПЕК виконано за методом найменших квадратів із використанням програми X-RAY.

**ІЧ-спектри** в діапазоні 4000—350 см<sup>-1</sup> одержані на Фур'є спектрометрі Nicolet 6700\* за стандартною методикою таблеток з КВг (0,7 і 2 мг досліджуваного зразка на 150 мг КВг). Роздільна здатність приладу 4 см<sup>-1</sup>, діаметр світлового променя 50 мк, попередній розділювач з КВг, МСТ/А-детектор з охолодженням рідким азотом. Для накопичення сигналу використано 100 сканувань. ІЧ-спектри природних і відпалених протягом 2 год за 1050 °С зразків досліджено за кімнатної температури.

**Результати та їх обговорення.** **Електронно-зондовий мікроаналіз.** Дослідження хімічного складу аланіту з "ортитової дайки" Анадольського рудопояву показало гетерогенність усіх зерен, відібраних як з "аланітового" концентрату (зерна 3, 4, рис. 2, b, c; табл. 1), так і зразка ОРТД-2/1 з епідот-амфібол-аланітових метасоматитів (зерна 1 і 2, рис. 2, a; табл. 1). Результати електронно-зондового мікроаналізу складу зерен аланіту і бритоліту представлені в табл. 1.

Як видно з рис. 2, майже всі зерна містять включення бритоліту двох генерацій, що мають різний вміст REE, Sr і Ca. Спостерігається

\* ЦККНП "СЕММА" Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, оператор В.В. Гарашенко.



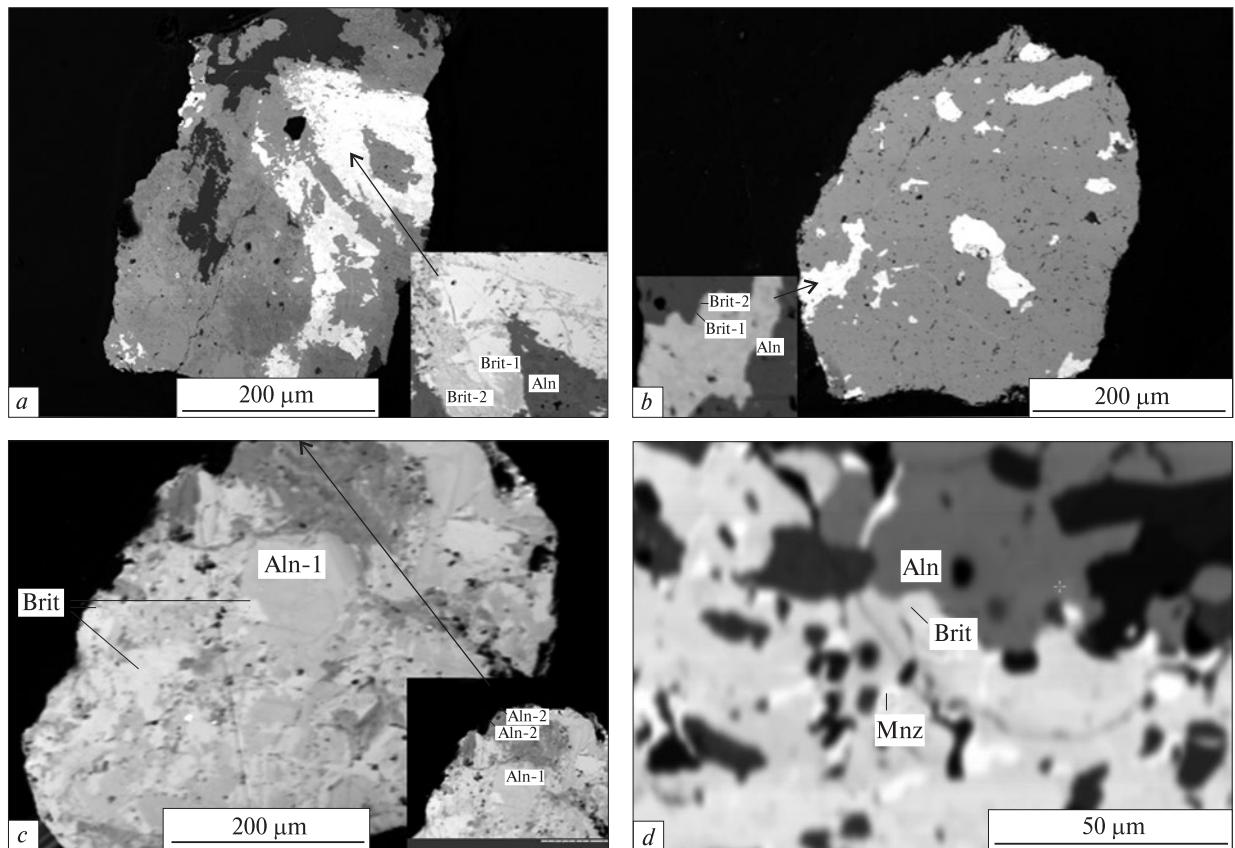


Рис. 2. BSE-зображення зерен вихідних зразків аланіту: *a* — ОПТД-2/1, *b* і *c* — аланітовий концентрат, Анадольський рудопрояв, *d* — Азовське Zr-REE родовище. Умовні позн.: Aln — аланіт, Brit — бритоліт, Mnz — монацит; 1 — рання генерація (Aln-1, Brit-1), 2 — пізніша генерація (Aln-2, Brit-2)

Fig. 2. BSE-image of grains of initial allanite samples: *a* — ОПТД-2/1, *b* і *c* — alanite concentrate, "orthite dyke" of Anadol deposit, *d* — Azov Zr-REE deposit. Legend: Aln — alanite; Brit — britholite, Mnz — monazite; 1 — primary (early) generation, 2 — later generation

певна зональність їхнього складу у межах зерна аланіту; насамперед вмісту REE. Загальна кількість оксидів REE та ітрію ( $\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ) в усіх зернах варіює від 59 до 62 %. Аланіт з епідот-амфібол-аланітового метасоматиту (зр. ОПТД-2/1, зерна 1 і 2, рис. 2, *a*) і "аланітового концентрату" мають дещо різний хімічний склад. У метасоматитах аланіт представлений пізньою генерацією — аланітом-2. Середній вміст  $\text{REE}_2\text{O}_3$  в ньому становить 21 %. Варто вказати високий вміст Sr — 0,07 а. ф. о. в аланіті-2 і 0,23—0,29 а. ф. о. в бритоліті обох генерацій.

Зерна аланіту з "аланітового концентрату" різні за складом. На відміну від зр. ОПТД-2/1, аланіт у концентраті представлений переважно ранньою генерацією — аланітом-1, вміст REE в якому змінюється від 0,84 (зерно 4, рис. 2, *c*) до 0,81 а. ф. о. (зерно 3, рис. 2, *b*; табл. 1). Таким чином, позиція A2 майже повністю зайнята REE. І тільки незначна її частина зайнята Ca,

вміст якого коливається в межах 0,1—0,2 а. ф. о. і домішкою стронцію Sr в кількості 0,17 а. ф. о. (зерно 4, табл. 1). Аланіт-2 пізньої генерації має мінливий склад. Вміст  $\text{REE}_2\text{O}_3$  в зерні 4 (рис. 2, *c*) змінюється поступово від 17 до 19,6 %. У ньому вміст REE в позиції A2 значно нижчий, ніж у аланіті-1 (табл. 1) і варіює від 0,52 до 0,73 а. ф. о., а вміст Ca — в межах 0,27—0,3 а. ф. о. Домішка Sr в позиції A2 присутня в значній кількості — 0,46—0,52 а. ф. о. Варто відзначити майже мономінеральний склад зерна 4, вміст бритоліту в якому незначний. Всі досліджувані зразки не містять торію.

Дослідження вихідного зразка аланіту з Азовського Zr-REE родовища (рис. 2, *d*; табл. 1) показало, що, на відміну від "анадольського" аланіту, він містить  $\text{ThO}_2$  — 0,36 %. Вміст REE та Y в позиції A2 складає 0,82 а. ф. о. Увагу привертає гетерогенність бритоліту в досліджуваному зразку, який містить псевдоморфозу монациту. Це підтверджується більш ранніми

Таблиця 1. Хімічний склад та коефіцієнти кристалохімічних формул (атоми на формульну одиницю, а.ф.о.) аланіту Анадольського рудопрояву та Азовського Zr-REE родовища  
 Table 1. Chemical compositions and coefficients of crystallochemical formulas (atoms per formula unit, apfu) of alantite from "orthite dyke" of Anadol deposit and Azov Zr-REE deposit

Компонент	Анадольський рудопрояв												Азовське Zr-REE родовище	
	зр. ОРТД-2/1						аланітовий концентрат						св. 1372	
	зерно 1		зерно 2		зерно 3		зерно 4		зерно 4		Aln	Brit		
SiO <sub>2</sub>	22,08	30,92	21,06	22,1	30,09	22,02	21,87	30,07	30,13	30,18	30,54	30,44	23,23	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	18,12	0,07	0,0	15,7	0,0	—	16,2	15,18	16,53	16,17	16,24	—	
FeO	0,75	12,4	—	0,18	14,5	0,11	—	13,43	13,6	11,41	11,33	14,27	0,34	
CaO	9,42	11,88	9,1	9,5	13,75	9,62	9,02	12,02	13,85	13,63	11,31	14,11	9,68	
MgO	0,43	0,72	0,45	0,4	0,26	0,22	0,42	0,21	0,15	0,4	0,39	0,0	—	
MnO	0,54	1,84	0,28	0,28	1,66	0,14	0,13	1,73	1,37	1,5	1,51	0,31	0,28	
SrO	2,11	4,20	3,56	2,95	1,36	2,72	2,39	0,0	6,84	6,34	3,09	0,02	—	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,07	5,65	15,83	11,39	7,75	12,85	13,45	9,3	5,06	6,04	8,3	6,53	15,01	
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,73	12,3	33,63	32,96	9,3	31,38	33,64	11,82	10,38	9,72	11,54	10,39	27,38	
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,99	2,77	10,16	12,06	2,8	9,64	11,07	2,28	1,14	2,52	3,07	2,18	10,86	
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	2,3	2,3	0,2	5,34	4,65	0,0	0,5	1,31	1,5	0,22	4,0	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,63	0,0	0,26	0,65	0,07	0,85	0,0	0,0	0,0	0,0	0,14	3,45	3,1	
ThO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,36	0,5	
Сума	97,87	97,8	96,7	94,77	97,44	94,89	96,75	98,76	98,2	99,2	98,89	98,52	94,38	
ΣREE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,42	20,72	62,18	59,36	20,12	60,06	62,81	23,4	17,08	19,59	24,55	22,77	60,35	
<i>Кристалохімічні коефіцієнти</i>														
Si <sup>4+</sup>	3,01	2,81	2,95	3,02	2,82	3,04	3,04	2,86	2,78	2,85	2,91	2,83	2,95	
Al <sup>3+</sup>	0,02	1,94	0,01	0	1,73	0	—	1,81	1,65	1,84	1,82	1,78	0	
Fe <sup>2+</sup>	0,09	0,94	—	0,02	1,19	0,01	0,01	1,07	1,13	0,90	0,90	1,11	0,03	
Ca <sup>2+</sup>	1,37	1,16	1,37	1,39	1,38	1,34	1,34	1,27	1,27	1,08	1,15	1,41	1,61	
Mg <sup>2+</sup>	0,09	0,1	0,09	0,08	0,04	0,09	0,09	0,03	0,01	0,06	0,05	—	0	
Mn <sup>2+</sup>	0,06	0,14	0,03	0,03	0,13	0,02	0,02	0,14	0,11	0,12	0,10	0,02	0,04	
Sr <sup>2+</sup>	0,17	0,22	0,29	0,23	0,07	0,19	0,19	—	0,52	0,46	0,17	0,001	0	
La <sup>3+</sup>	0,86	0,198	0,82	0,73	0,27	0,69	0,69	0,32	0,17	0,21	0,29	0,22	0,86	
Ce <sup>3+</sup>	1,68	0,41	1,73	1,65	0,32	13,71	1,71	0,41	0,28	0,34	0,4	0,35	1,56	
Nd <sup>3+</sup>	0,53	0,09	0,51	0,59	0,09	0,55	0,55	0,08	0,04	0,08	0,1	0,07	0,6	
Pr <sup>3+</sup>	—	—	0,12	0,11	0,01	0,23	0,23	0,0	0,02	0,04	0,05	0,01	0,02	
Y <sup>3+</sup>	0,045	—	0,02	0,05	0,003	—	—	—	—	—	0,008	0,17	0,26	
Th <sup>4+</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,008	0,018	
Сума катіонів	7,925	8,0	7,94	7,9	8,0	7,89	7,87	7,99	7,98	7,98	7,95	7,98	7,95	

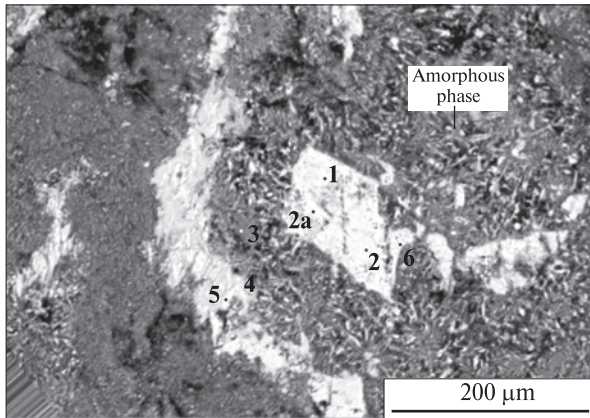


Рис. 3. BSE-зображення проби аланіту, відпаленої за 1050 °С (точки 1, 2, 2а, 5, 6 — фаза із структурою бри-толіту, збагаченого киснем; точка 3 — "оксиаланіт")

Fig. 3. BSE-image of allanite grains annealed at 1050 °C (dots 1, 2, 2a, 5, 6 — phase with the structure of the oxygen-enriched britholite; dot 3 — "oxyallanite")

Таблиця 2. Хімічний склад та кристалохімічні коефіцієнти прожареного аланіту ("оксиаланіт") (т. 3) та фази із структурою бритоліту (точки 1, 2, 2а, 6) за даними електронно-зондового мікроаналізу (мас. %) Table 2. Chemical composition and crystal chemical coefficients of annealed allanite (point 3) and phase with the structure of the oxygen-enriched britholite (points 1, 2, 2a, 6) by electron probe microanalysis data (mass percent)

Компонент	Номер точки				
	1	2	2a	3	6
SiO <sub>2</sub>	21,68	21,52	21,14	30,42	21,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	0,13	0,04	16,85	0,04
FeO	0,7	0,27	0,5	9,11	0,35
MnO	0,8	0,88	0,6	2,94	0,43
MgO	0,32	0,9	0,26	2,02	0,4
CaO	5,58	4,92	5,64	7,54	5,49
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,15	31,87	34,26	15,24	32,52
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,06	15,78	16,21	6,32	17,39
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,81	10,43	7,94	4,95	9,59
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,91	9,46	7,26	2,19	8,45
Сума	98,31	96,16	93,85	97,58	96,03
ΣREE	68,93	67,54	65,67	28,7	67,95
<i>Кристалохімічні коефіцієнти</i>					
Si <sup>4+</sup>	2,95	2,98	2,99	2,97	2,99
Al <sup>3+</sup>	0,05	0,02	0,01	1,94	0,01
Fe <sup>2+</sup>	0,09	0,03	0,06	0,74	0,04
Mn <sup>2+</sup>	0,1	0,11	0,076	0,24	0,05
Mg <sup>2+</sup>	0,07	0,19	0,058	0,29	0,09
Ca <sup>2+</sup>	0,82	0,76	0,9	0,79	0,86
Ce <sup>3+</sup>	1,84	1,69	1,87	0,54	1,74
La <sup>3+</sup>	0,9	0,84	0,89	0,23	0,94
Nd <sup>3+</sup>	0,45	0,54	0,42	0,17	0,5
Pr <sup>3+</sup>	0,41	0,5	0,39	0,08	0,45
Сума катіонів	7,68	7,66	7,66	7,99	7,67

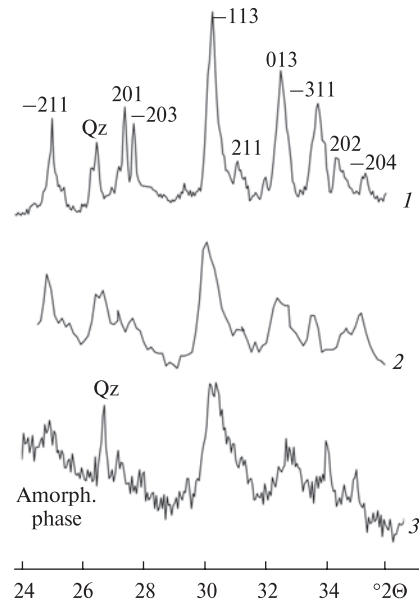


Рис. 4. Рентгенограми вихідних зразків аланіту (1 — "ортитова дайка" Анадольського рудопроаяву, 2 — Азовське Zr-REE родовище, 3 — Ільменські гори (Урал, Росія). Умовні позн.: Q — кварц

Fig. 4. X-ray diffraction of initial allanite samples (1 — "orthite dyke" of Anadol deposit, 2 — Azov Zr-REE deposit, 3 — Ilmen Mountains (Ural, Russia). Legend: Q — quartz

дослідженнями псевдоморфних змін у бри-толіті [7].

Дослідження зерен аланіту, прожарених за температури 1050 °С, показало, що в цій пробі переважає фаза зі структурою бритоліту, збагаченого киснем, у незначній кількості також присутні "оксиаланіт" і аморфна фаза (рис. 3). Склад окремих фаз відпаленої проби (у ваг. %) наведено в табл. 2. Зерна аланіту після відпалювання перетворились на фаза зі структурою бритоліту, збагаченого киснем, сумарна кількість ΣREE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в якому складає близько 65–69 %.

У всіх трьох досліджених пробах прожарено-го аланіту склад фаз зі структурою бритолі-ту подібний. Розрахунок кристалохімічних ко-ефіцієнтів виконано за катіонами. Оскільки фаза зі структурою бритоліту, збагаченого кис-нем, є катіондефіцитною, то розрахунок про-водився на 4,67 катіонів замість 5.

*Рентгенівське дослідження.* Аналіз рентгено-грам за уширенням дифракційних ліній вихід-них зразків аланіту з "ортитової дайки" Ана-дольського рудопроаяву, Азовського Zr-REE родовища та Ільменських гір дав змогу вияви-ти, що вони відрізняються за своєю кристаліч-ністю (рис. 4, табл. 3). Напівширина рефлексу

Таблиця 3. Структурні характеристики вихідних та прогрітих до температур 800, 900, 1000 та 1050 °C зразків аланіту з Анадольського рудопрояву та Азовського Zr-REE родовища

Table 3. Structural characteristics of the initial allanite samples of "orthite dyke" of Anadol ore occurrence and Azov Zr-REE deposit and allanite samples heated up at temperature 800, 900, 1000 and 1050 °C

ПЕК, HKL	Вихідний зразок			Температура прогріву, °C											
				800			900			1000			1050		
	20	B, °20	I, імп/с	20	B, °20	I, імп/с	20	B, °20	I, імп/с	20	B, °20	I, імп/с	20	B, °20	I, імп/с
Анадольський рудопрояв															
Ї13	30,7	0,187	100	30,28	0,25	100	30,14	0,15	67	30,09	0,26	30	—	—	—
300	33,03	0,2	33	32,75	0,25	50	32,65	0,15	30	—	—	—	—	—	—
—311	34,22	0,15	34	33,5	0,15	27	33,4	0,15	20	—	—	—	—	—	—
202	35	0,175	20	34,86	0,15	14	34,6	0,18	13	—	—	—	—	—	—
a, нм	0,8942 (1)			0,8915(1)			0,8891(2)			—	—	—	—	—	—
b, нм	0,5779 (6)			0,5688(2)			0,5669(6)			—	—	—	—	—	—
c, нм	1,0147 (4)			1,0382(6)			1,0389			—	—	—	—	—	—
β, °	114°65′			115°27′			115°64′			—	—	—	—	—	—
V, нм <sup>3</sup>	0,4766			0,4761			0,4721			—	—	—	—	—	—
Новоутворені фази															
<i>Церіаніт</i>															
111	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28,5	0,15	100	28,48	0,11	100
a, нм	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,542(3)			—	—	—
V, нм <sup>3</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1592			—	—	—
<i>Гематит</i>															
104	—	—	—	—	—	—	—	—	—	33,1	0,17	62	33,03	0,15	60
110	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35,58	0,15	53	35,51	0,14	51
<i>Фаза із структурою бритоїліту, збагаченого киснем</i>															
211	—	—	—	—	—	—	31,5	0,22	83	31,3	0,18	98	31,29	0,127	—
112	—	—	—	—	—	—	31,8	0,15	—	—	—	—	31,62	0,15	—
300	—	—	—	—	—	—	32,7	0,2	72	32,4	0,17	39	—	—	—
a, нм	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9543(4)			0,9549(4)		
c, нм	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,7111(7)			7,11(7)		
V, нм <sup>3</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5608			0,5615		
<i>Анортит</i>															
040	—	—	—	—	—	—	27,8	0,225	64	27,8	0,25	56	—	—	—
Азовське Zr-REE родовище															
Ї13	30,4	0,31	100	30,15	0,237	100	30,05	0,3	67	—	—	—	—	—	—
300	32,78	0,275	59	32,5	0,237	65	32,46	0,25	68	—	—	—	—	—	—
311	33,99	0,275	43	33,37	0,25	57	33,36	0,3	53	—	—	—	—	—	—
202	34,92	0,25	35	34,42	0,237	53	34,35	0,25	35	—	—	—	—	—	—
—204	35,48	0,25	45	35,15	0,225	33	35,09	0,25	35	—	—	—	—	—	—
a, нм	0,8969 (1)			0,8942 (6)			0,8935 (2)			—	—	—	—	—	—
b, нм	0,5793(6)			0,5694 (2)			0,5675 (13)			—	—	—	—	—	—
c, нм	1,0169 (4)			1,0397 (6)			1,0410			—	—	—	—	—	—
β, °	115°39′			116°14′			116°25′			—	—	—	—	—	—
V, нм <sup>3</sup>	0,4773			0,4752			0,4734			—	—	—	—	—	—
Новоутворені фази															
<i>Церіаніт</i>															
111	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28,44	0,25	100	28,47	0,175	100
<i>Гематит</i>															
104	—	—	—	—	—	—	33,07	0,25	78	33,12	0,15	52	33,03	0,15	60
110	—	—	—	—	—	—	35,64	0,25	35	35,63	0,15	30	35,6	0,22	51



ПЕК, HKL	Вихідний зразок			Температура прогріву, °C													
				800			900			1000			1050				
	2θ	B, °2θ	I, імп/с	2θ	B, °2θ	I, імп/с	2θ	B, °2θ	I, імп/с	2θ	B, °2θ	I, імп/с	2θ	B, °2θ	I, імп/с		
<i>Фаза із структурою бритоліту, збагаченого киснем</i>																	
211	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	31,39	0,165	63
300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	32,5	0,125	15
<i>Анортит</i>																	
040	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	27,85	0,225	85	27,8	0,225	42
<i>Ільменські гори</i>																	
113	30,5	0,275	100	30,3	0,25	100	30,2	0,2	67	—	—	—	—	—	—	—	—
300	32,9	0,275	57	32,76	0,2	77	32,6	0,22	47	—	—	—	—	—	—	—	—
311	34,0	0,25	45	33,5	0,2	76	33,48	0,225	55	—	—	—	—	—	—	—	—
202	34,75	0,25	34	34,54	0,2	44	34,45	0,2	23	—	—	—	—	—	—	—	—
-204	35,6	0,25	24	35,28	0,22	43	35,25	0,2	24	—	—	—	—	—	—	—	—
a, нм	—			0,8971(1)			0,8935(3)			—			—				
b, нм	—			0,5672(9)			0,5669(6)			—			—				
c, нм	—			1,0373(6)			1,04			—			—				
β, °	—			115°02′			114°86′			—			—				
V, нм <sup>3</sup>	—			0,4787			0,4779			—			—				
<i>Церіаніт CeO<sub>2</sub></i>																	
111	—	—	—	28,49	0,4	44	28,45	0,4	59	28,45	0,225	100	28,46	0,137	100	—	—
<i>Гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>																	
104	—	—	—	—	—	—	33,1	0,25	48	33,1	0,225	65	33,1	0,175	47	—	—
<i>Фаза із структурою бритоліту, збагаченого киснем</i>																	
211	—	—	—	—	—	—	—	—	—	31,27	0,15	29	31,25	0,175	40	—	—
300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	32,38	0,15	10	—	—
<i>Анортит</i>																	
040	—	—	—	27,9	0,25	85	27,95	0,2	84	27,9	0,15	51	27,95	0,25	100	—	—

Примітка. HKL — індекси кристалографічної площини в кристалічній ґратці (індекси Міллера),  $2\theta_{hkl}$  — кут, що відповідає положенню піка на рентгенограми для рефлексу hkl, B — напівширина дифракційного рефлексу hkl, I — інтенсивність рефлексу hkl.

Note. HKL — crystallographic plane indexes in the crystal lattice (Miller's indices),  $2\theta_{hkl}$  — angle corresponding to the peak position on the X-ray diffraction pattern hkl, B — half-width of the diffraction reflex hkl, I — intensity of the reflex hkl.

$B_{113}$  змінюється в них від 0,187 у "анадольського" аланіту, до 0,31 у "азовського" і 0,275 — "ільменського". На рентгенограмах зразків "азовського" та "ільменського" аланіту треба відмітити присутність аморфної фази, на що вказує широке "гало" та високий фон в області кутів 20—28° 2θ (рис. 4, криві 2, 3), порівняно з вузькими інтенсивними дифракційними рефлексами "анадольського" аланіту (рис. 4, крива 1), які виникають під час дифракції на аморфних неупорядкованих структурах. Дуже низька кристалічність є наслідком присутності в його складі ThO<sub>2</sub> (табл. 1). Розрахунок ПЕК "азовського" аланіту показав вищі його зна-

чення, ніж у "анадольського" (рис. 5, крива 2; табл. 3).

Збільшення температури під час термічної обробки "анадольського" аланіту до 900 °C показало поступове стискання його елементарної комірки (рис. 5, крива 1; табл. 3). Відбувається значне зменшення параметра b ( $\Delta b = 0,0091$  нм), порівняно з параметром a ( $\Delta a = 0,0027$  нм), за суттєвого збільшення параметра c ( $\Delta c = 0,0235$  нм) (рис. 5, крива 1; a—d), що спричиняє деформацію (стискання) октаєдрів M3 в його структурі. Такі зміни супроводжуються уширенням його дифракційних ліній ( $B_{113} = 0,25$ ) та зміщенням відповідних реф-

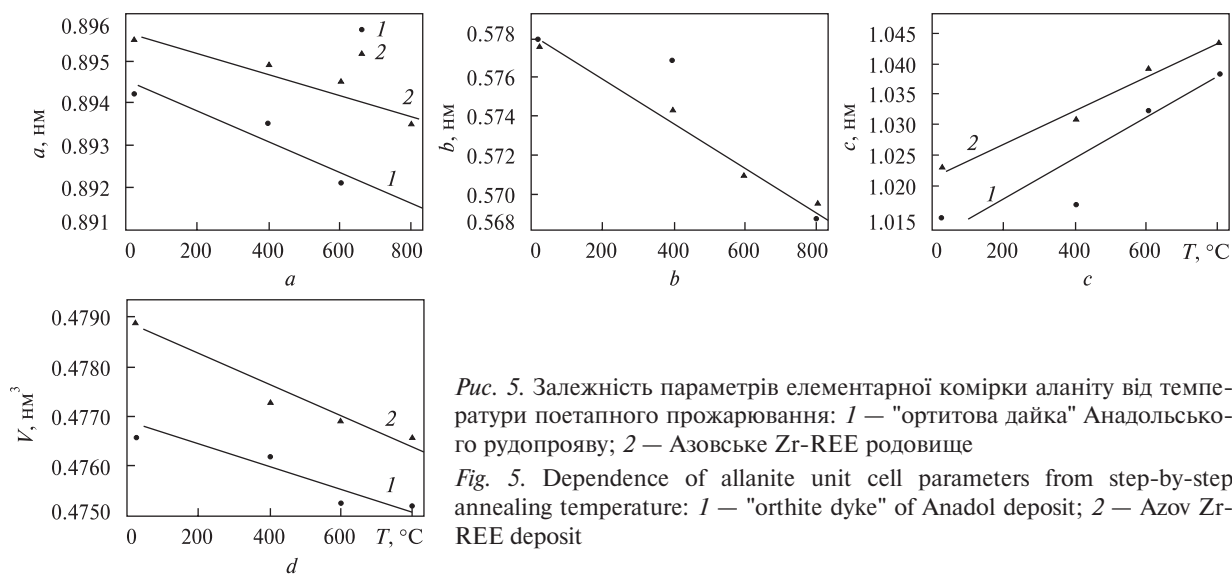


Рис. 5. Залежність параметрів елементарної комірки аланіту від температури поетапного прожарювання: 1 — "ортитова дайка" Анадольського рудопрояву; 2 — Азовське Zr-REE родовище

Fig. 5. Dependence of allanite unit cell parameters from step-by-step annealing temperature: 1 — "orthite dyke" of Anadol deposit; 2 — Azov Zr-REE deposit

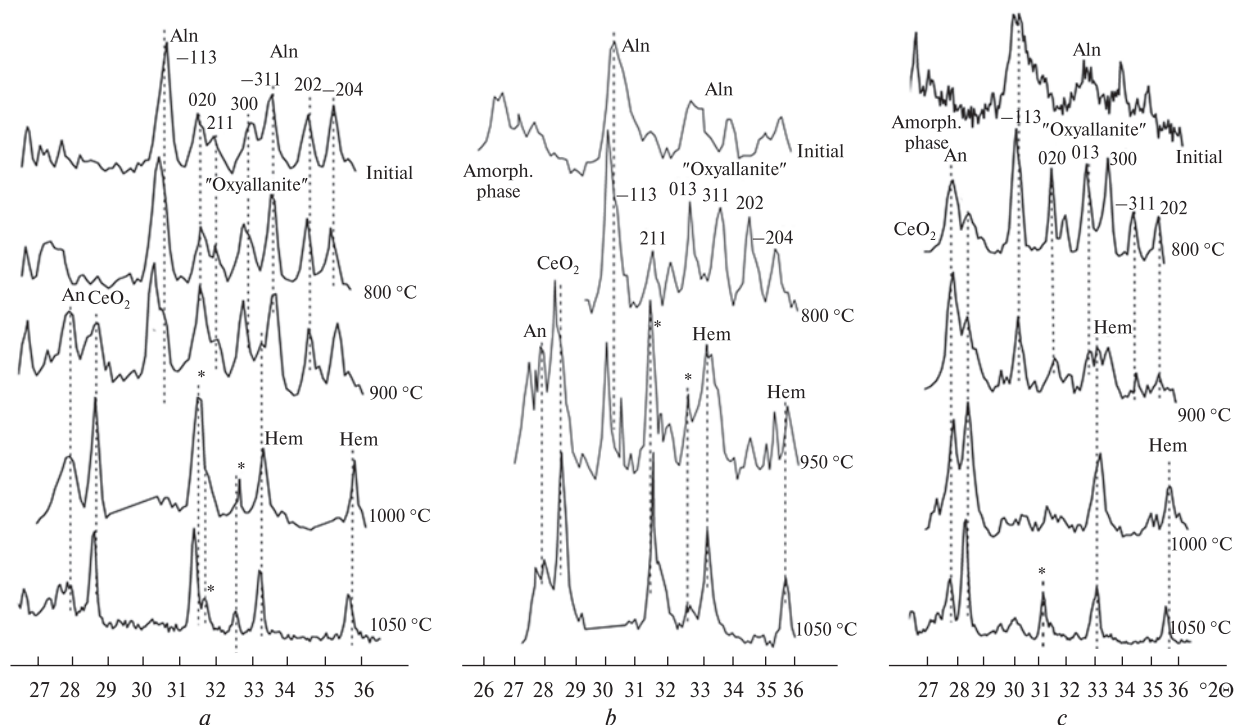


Рис. 6. Рентгенограми вихідних зразків аланіту та прогрітих до температур 800, 900 (950), 1000 і 1050 °C (a — "ортитова дайка" Анадольського рудопрояву, b — Азовське Zr-REE родовище, c — Ільменські гори. Умовні позн.: Aln — аланіт, An — анортит, Hem — гематит, CeO<sub>2</sub> — цераніт; \* — фаза із структурою бритоліту, збагаченого киснем La<sub>9,31</sub>[Si<sub>1,04</sub>O<sub>4</sub>]<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)

Fig. 6. X-ray diffraction of initial allanite samples and annealed at temperature 800, 900 (950), 1000 and 1050 °C (a — "orthite dyke" of Anadol deposit, b — Azov Zr-REE deposit, c — Ilmen Mountains (Ural, Russia). Legend: Aln — allanite, An — anorthite, Hem — hematite, CeO<sub>2</sub> — cerianite; \* — phase with the structure of the oxygen-enriched britholite La<sub>9,31</sub>[Si<sub>1,04</sub>O<sub>4</sub>]<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)

лексів у бік менших кутів на рентгенограмі (табл. 3).

Оскільки основу структури аланіту складають здвоєні колонки октаєдрів M1, M2 і M3, витягнуті вздовж осі b (див. рис. 1), параметр b

тісно корелює з іонним радіусом катіонів, що входять до октаєдричних позицій структури. Зменшення параметра b є наслідком поступового окиснення заліза Fe<sup>2+</sup> ( $r_i = 0,078$  нм) → Fe<sup>3+</sup> ( $r_i = 0,062$  нм) [2] в октаєдричній пози-

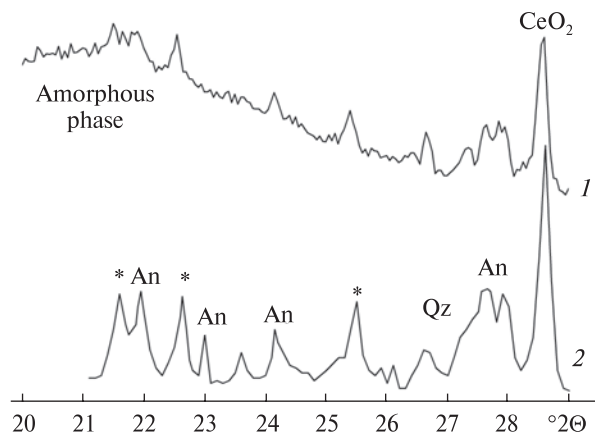


Рис. 7. Рентгенограма аланіту Анадольського рудопрояву, прогрітого за температури 1050 °С (час прогріву: 1 — 2 год, 2 — доба). Умовні позн.: CeO<sub>2</sub> — церіаніт, An — анортит, Qz — кварц, \* — фаза із структурою бритоліту, збагаченого киснем La<sub>9,31</sub>[Si<sub>1,04</sub>O<sub>4</sub>]<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

ції МЗ (рис. 1). Дослідження термостійкості епідоту, аланіту та (REE)-п'ємонтиту показало [15], що окиснення заліза в них починається за температури 600 °С і закінчується за 700–725 °С. За даними мессбауерівської спектроскопії, все залізо в октаедричних позиціях структури аланіту з масиву Пейкома (*Pacoima Canyon, Los Angeles County, California*) [17], переходить у тривалентний стан уже за нагрівання його до температури 700 °С [17]. Повне окиснення заліза і мангану, яке відбувається за умови досягнення температури 725 °С, за даними [15], є результатом депротонізації структури, за схемою [13]:



Як видно з рис. 5, у процесі відпалювання аланіту, в результаті суттєвого послаблення зв'язків протона Н<sup>+</sup> з октаедричними ланцюжками (атомами О в М2) М2 та М1 + М3, витягнутими уздовж осі с структури аланіту [15] (рис. 5, с, крива 1, див. рис. 1), відбувається значне зростання параметра с як в "анадольському", так і в "азовському" аланітах.

Вище температури 800 °С відбувається значне стиснення елементарної комірки аланіту (рис. 5, d) і він у результаті депротонізації структури [15] переходить в "оксиаланіт", що зумовлює зміщення відповідних рефлексів на

дифрактограмі у бік менших кутів (рис. 6, a). За температури вище 900 °С відбувається частковий розпад структури аланіту з утворенням церіаніту, гематиту, кварцу і анортиту (рис. 6, a). Після двогодинного прожарювання за 1050 °С на рентгенограмах фіксується зростання інтенсивності ліній церіаніту і гематиту. Значну частку відпаленої за 1050 °С проби складає нова фаза зі структурою бритоліту, збагаченого киснем (рис. 6, a), що має високий ступінь кристалічності. Уширення найбільш інтенсивного її рефлексу B<sub>211</sub> становить 0,127, що відповідає дуже високому значенню областей когерентного розсіювання (ОКР), і, відповідно високому ступеню його кристалічності. За значеннями структурних параметрів вона близька до оксибритоліту-(La), аніонна частина якого складена тільки киснем (La<sub>9,31</sub>[Si<sub>1,04</sub>O<sub>4</sub>]<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, a = 0,969 нм, c = 0,712 нм [20, 22]), але її ПЕК вищі за ПЕК бритоліту-(Ce) (Ca, Ce, La, Nd)<sub>10</sub> × [Si, P]<sub>6</sub>O<sub>24</sub>(OH, F)<sub>2</sub>, a = 0,955 нм, c = 0,699 нм [23]). Варто зазначити високу кристалічність новоутворених фаз церіаніту і гематиту (табл. 3).

Після прогріву за температури 1050 °С, на рентгенограмі, окрім новоутворених фаз, фіксується аморфна фаза, яка зникає після прогрівання зразка за цієї температури протягом доби (рис. 7).

Термічне дослідження "азовського" аланіту, як і "анадольського", теж виявляє поступове стиснення елементарної комірки (рис. 5, крива 1; табл. 3). Відбувається значне зменшення параметра b (Δb = 0,0081 нм) в його структурі, порівняно з параметром a (Δa = 0,002 нм) та об'ємом його елементарної комірки V (ΔV = 0,002 нм<sup>3</sup>) за суттєвого збільшення параметра c (Δc = 0,02) (рис. 5, крива 2, a—d).

Після відпалювання напівметаміктних зразків "азовського" та "ільменського" аланіту за температури 1050 °С, за даними рентгенівського аналізу, також утворюється аналогічна дослідженій нами фаза зі структурою бритоліту, збагаченого киснем (рис. 4, b, c, табл. 3), що має високий ступінь кристалічності. Уширення його найбільш інтенсивного рефлексу B<sub>211</sub> дорівнює 0,165 і 0,175, відповідно. На рентгенограмах прожарених зразків "азовського" та "ільменського" аланіту, як і "анадольського", фіксуються новоутворені фази — церіаніт, кварц, гематит і анортит (рис. 4, b, c; табл. 3). Варто зазначити, що фаза церіаніту у всіх прожарених зразках аланіту з'являється вже за температури 800 °С, а гематит — за 900 °С і вище (табл. 3).

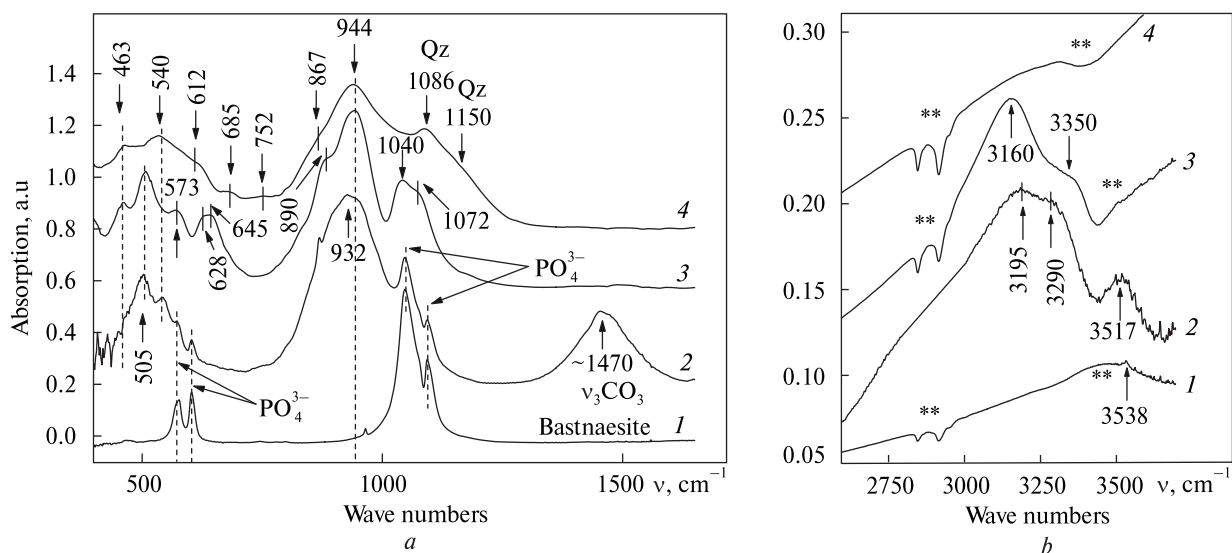


Рис. 8. ІЧ-спектри природного кристалічного (3) та відпаленого за 1050 °C (4) аланіту, бритоліту (2), Анадольський рудопроєв, Приазов'я, і апатиту (1) в діапазонах 400–1650  $\text{cm}^{-1}$  валентних і деформаційних коливань аніонів  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  і  $\text{CO}_3^{2-}$  (a) та 2500–3800  $\text{cm}^{-1}$  валентних коливань  $\nu_{\text{OH}}$  гідроксильних груп і води (b). Qz — смуги поглинання домішки кварцу, \*\* — паразитні смуги поглинання коливань зв'язків C–H та гігроскопічної води в KBr

Fig. 8. The IR-spectra of natural crystalline (3) and annealed at 1050 °C (4) allanite, britholite (2) from Anadol deposit, Azov region, and apatite (1) in 400–1650  $\text{cm}^{-1}$  range of stretching and bending vibrations of  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  anions (a) and 2500–3800  $\text{cm}^{-1}$  range of  $\nu_{\text{OH}}$  stretching vibrations of hydroxyl groups and water (b). Qz — quartz absorption bands, \*\* — parasitic absorption bands of C–H bonds and hygroscopic water in KBr

На рентгенограмі вихідного зразка аланіту не було зафіксовано дифракційних ліній кристалічного бритоліту, характерного для Анадольського рудопроєву, який, як показали дослідження хімічного складу вихідного зразка аланіту, присутній у вигляді мікрочлуків.

**ІЧ-спектроскопія.** ІЧ-спектри природного і відпаленого зразків андольського аланіту за 1050 °C було досліджено нами раніше [4] і показано, що спектри природного і відпаленого зразків за 1050 °C суттєво відмінні, особливо в діапазонах деформаційних коливань  $\nu_4$  тетраедрів  $\text{SiO}_4^{4-}$  та валентних коливань  $\nu_{\text{OH}}$  гідроксильних груп ОН. В ІЧ-спектрі природного зразка аланіту (рис. 8, крива 3) зафіксовані смуги поглинання коливань тетраедрів  $\text{SiO}_4^{4-}$  ( $T_1$ – $T_2$ ) — деформаційних  $\nu_4$  з частотами 463, 506, 573  $\text{cm}^{-1}$  і валентних  $\nu_3$  та  $\nu_1$  з частотами коливань 935 та 1040, плечем 1072  $\text{cm}^{-1}$  та слабким максимумом (плечем) 890  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно, а також лібраційних і валентних коливань ОН-груп 628, 645 і 3170, 3360  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно, які відповідають спектрам кристалічного аланіту [19] з незначною домішкою бастанезиту (смуги поглинання близько 1470  $\text{cm}^{-1}$ ). Чіткі смуги поглинання валентних коливань ОН-груп, ізольованих тетраедрів  $\text{SiO}_4^{4-}$  та діор-

тосилікатних груп  $\text{Si}_2\text{O}_7$  та їхнє спектральне положення, зокрема, відсутність низькочастотного зсуву смуги 1040  $\text{cm}^{-1}$ , свідчать про достатньо високий ступінь кристалічності структури аланіту [19], що є опосередкованим підтвердженням відсутності в структурі домішок Th, властивих, наприклад, метамікним аланітам з Міасу (Урал, Росія) [11]. Як було показано [4], ІЧ-спектр відпаленого аланіту дуже подібний до ІЧ-спектра синтезованого силікату лантану  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$  зі структурою апатиту [18]. Після відпалювання смуги поглинання коливань зв'язків Si–O у спектрі стають дещо ширшими, змінюється їхнє спектральне положення, погіршується розділення смуг  $\nu_3$  і  $\nu_4$  на окремі компоненти, а також не фіксується поглинання в області  $\nu_{\text{OH}}$  (рис. 8, a і b, крива 4). Зазначені зміни в спектрі поглинання відпаленого зразка свідчать про втрату ним ОН-груп [20] та певні структурні зміни в оточенні тетраедрів  $\text{SiO}_4$ . Зокрема, ІЧ-спектр відпаленого зразка дуже подібний за спектральними характеристиками смуг поглинання до спектра кристалічного бритоліту, що не містить U та Th [8] (рис. 7, крива 2, Анадольський рудопроєв, Приазов'я). Слабкі смуги 606, 878 та 1047 і 1094  $\text{cm}^{-1}$  у спектрі бритоліту (рис. 8, крива 2)



подібні за частотою до смуг поглинання, відповідно, деформаційного і валентних коливань  $\text{PO}_4^{3-}$  у спектрі апатиту (рис. 8, крива 1). Це дає підстави віднести їх до коливань незначної кількості іонів  $\text{PO}_4^{3-}$ , що ізоморфно заміщують  $\text{SiO}_4^{4-}$  у структурі бритоїліту. У спектрі відпаленого аланіту ці смуги відсутні так само, як і смуги поглинання іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  домішки бастнезиту в області  $\sim 1460 \text{ см}^{-1}$ , що зафіксовані в спектрах зразків бритоїліту.

Як відмічено у [3], кристалічна фаза, утворена в результаті відпалювання аланіту, має дещо нижчий ступінь кристалічності структури, ніж використаний для порівняння зразок кристалічного бритоїліту, про що свідчать розширені, порівняно зі спектром останнього, характеристичні смуги поглинання власних коливань зв'язків Si—O тетраедрів  $\text{SiO}_4^{4-}$  в її спектрі.

**Висновки.** Дослідження хімічного складу зразків аланіту з епідот-амфібол-аланітових метасоматитів та "аланітового концентрату" з "ортитової дайки" Анадольського рудопрояву показало гетерогенність усіх його зерен, що певною мірою зумовлює деяку мінливість їхнього складу. Вони містять включення бритоїліту двох генерацій, сумарна кількість оксидів рідкісноземельних елементів та ітрію  $\Sigma \text{REE}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$  в яких змінюється від 59 до 62 %. У метасоматитах аланіт представлений пізньою генерацією — аланітом-2, тоді як у "аланітовому концентраті" присутні обидві генерації.

Вивчення складу аланіту з Азовського Zr-REE родовища показало, що він містить 0,36 %  $\text{ThO}_2$ , що впливає на кристалічність його структури.

Дослідження продуктів відпалювання проби аланіту ("аланітовий концентрат") з "ортитової дайки" Анадольського рудопрояву за допомогою методів рентгенівського аналізу, електронно-зондового мікроаналізу та ІЧ-спектроскопії показали, що в результаті двогодинного відпалювання за  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  у пробі зберігається лише незначна частина аланіту ("оксиаланіту"). Низька інтенсивність його дифракційних ліній та значне їх розширення, а також розширення смуг валентних коливань зв'язків Si—O тетраедрів  $\text{SiO}_4^{4-}$  в ІЧ-спектрах свідчать про дефектність структури новоутвореної унаслідок відпалювання фази.

Підвищення температури відпалювання вище  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  призводить до зниження стабільності структури "анадольського", "азовського" й "ільменського" зразків аланіту та поступового її руйнування. Значне зменшення параметра  $b$  ( $\Delta b =$

$= 0,0091 \text{ нм}$ ) у структурі "анадольського" аланіту, порівняно з параметром  $a$  ( $\Delta a = 0,0027 \text{ нм}$ ) за суттєвого збільшення параметра  $c$  ( $\Delta c = 0,0235 \text{ нм}$ ) зумовлює значну деформацію всіх структурних поліедрів. Зазначені структурні деформації, що виникають під час відпалювання аланіту з "ортитової дайки" у температурному діапазоні  $400\text{—}800 \text{ }^\circ\text{C}$ , імовірно викликані поступовим окисненням заліза, що призводить до утворення "оксиаланіту" і руйнування структури аланіту-2. Подальше нагрівання призводить до часткової аморфізації структури аланіту з утворенням кристалічної фази зі структурою бритоїліту, збагаченого киснем, яка за значеннями структурних параметрів подібна до бритоїліту-(La), аніонна частина якого складена тільки киснем ( $\text{La}_{9,31}[\text{Si}_{1,04}\text{O}_4]_6\text{O}_2$ ). При цьому збільшується вміст церіаніту, гематиту і анортиту та зростає їхня кристалічність. У ході нагрівання зразка "анадольського" аланіту за температури  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом доби аморфна фаза зникає. Присутність аморфної фази після високотемпературного нагрівання підтверджується результатами електронно-зондового мікроаналізу.

Дослідження показали, що утворення нових фаз, які виникають за високотемпературної обробки зразків висококристалічного аланіту з "ортитової дайки" Анадольського рудопрояву та напівметаміктних зразків аланіту з Азовського Zr-REE родовища та Ільменських гір, відбувається незалежно від ступеня кристалічності зразка, а незначна варіабельність температури їхнього утворення та співвідношення відповідних фаз залежить від особливостей хімічного складу вихідних зразків аланіту.

За даними ІЧ-спектроскопії, новоутворена за високотемпературного відпалювання фаза подібна як до бритоїліту, від якого вона відрізняється, головним чином, складом X-аніонів у каналах структури, на що вказує відсутність в ІЧ-спектрі смуг поглинання OH-груп, так і до силікату лантану  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$  зі структурою апатиту, синтезованого механічним методом. Обидва мінерали належать до структурної групи апатиту. В ІЧ-спектрах досліджуваної нової фази, принаймні на рівні чутливості методу, не зафіксовано присутності гідроксилів та ізоморфних домішок фосфору, вуглецю чи сірки, характерних для більшості мінералів цієї групи. Найвірогідніше, що структурні позиції X в новоутвореній фазі зі структурою бритоїліту, збагаченого киснем, частково заселені ато-

мами кисню, а певна їхня частина лишається вакантною, що зумовлено необхідністю балансу зарядів.

Виконане дослідження показало, що термічна обробка аланітової руди, в результаті

якої виділяються оксид церію та фаза зі структурою бритоліту з підвищеним до 63 % вмістом рідкісноземельних елементів, може бути застосована для збагачення руди з метою розділення цих фаз.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Бельський В.М., Кульчицька Г.О., Возняк Д.К., Гречановська О.Є. Хімічний склад аланіту як індикатор флюїдного режиму формування Анадольської "дайки" (Приазовський мегаблок Українського щита) // Мінерал. журн. — 2013. — 35, № 1. — С. 50—59.
2. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации // Вест. Моск. гос. ун-та. Сер. Химия. — 2008. — 49, № 6. — С. 363—388.
3. Гречановська О., Ільченко К., Канунікова Л., Курило С. Структурні перетворення в аланіті андольського типу в процесі відпалювання (за даними рентгенівських, мікроаналітичних та ІЧ-спектроскопічних досліджень) // Мінерал. зб. — 2015. — № 65, вип. 1. — С. 102—109.
4. Лазаренко Є.К., Винар О.М. Мінералогічний словник. — К.: Наук. думка, 1975. — 772 с.
5. Марченко Е.Я. Ортитовые метасоматиты — новый тип редкоземельного оруденения // Минерал. журн. — 1994. — 16, № 5/6. — С. 84—89.
6. Мельников В.С., Возняк Д.К., Гречановская Е.Е., Гурский Д.С., Кульчицкая А.А., Стрекозов С.Н. Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности // Минерал. журн. — 2000. — 22, № 1. — С. 42—61.
7. Мельников В.С., Гречановська О.Є., Груба В.В., Кульчицька Г.О., Стрекозов С.М., Хоменко В.М. Гетерогенність бритоліту Азовського родовища (Східне Приазов'я) // Мінерал. журн. — 2007. — 29, № 3. — С. 14—24.
8. Мельников В.С., Гречановська О.Є., Юшин О.О., Вишневіський О.А., Стрекозов С.М. Мінеральні асоціації "ортитової дайки" та умови утворення Анадольського рідкісноземельного рудопрояву Приазов'я // Мінерал. зб. — 2012. — № 62, вип. 2. — С. 128—140.
9. Кривдик С.Г., Седова Е.В. Тавловское (Анадольское) редкоземельное рудопоявление Восточного Приазовья // Науч. тр. ДонНТУ. Сер. гор.-геол. — 2008. — № 7 (135). — С. 151—154.
10. Панов Б.С., Ивантишин О.М., Кривонос В.П., Полуновский Р.М. Новое проявление акцессорной ортитовой минерализации в Приазовье // Докл. АН УССР. — 1991. — № 4. — С. 97—101.
11. Херлбат К.С., Клейн К. Минералогия по системе Дэна / Под ред. А.С. Поваренных; Пер. с англ. О.А. Красильщиковой, М.М. Мамаенко, В.Е. Тепикина. — М.: Недра, 1982. — С. 151—154.
12. Хоменко В.М., Реде Д., Косоруков О.О., Стрекозов С.М. Бритоліт, церит та бастнезит Анадольського рудопрояву (Східне Приазов'я) // Мінерал. журн. — 2013. — 35, № 3. — С. 11—26.
13. Armbruster T., Bonazzi P., Akasaka M., Bermanec V., Chopin C., Gierè R., Heuss-Assbichler S., Liebscher A., Menchetti S., Pan Y., Pasero M. Recommended nomenclature of epidote — groupe minerals // Eur. Journ. Miner. — 2006. — 18, № 5. — P. 551—567.
14. Bèchado E., Julien I., Iwata T., Masson O., Thomas O., Champion F., Fukuda K. Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte // J. European Ceramic Soc. — 2008. — 28. — P. 2717—2724.
15. Bonazzi P., Menchetti S. Structural variations induced by heat treatment in allanite and REE-bearing piemontite // Amer. Miner. — 1994. — 79. — P. 1176—1183.
16. Dollase W.A. Refinement of the crystal structure of epidote, allanite and hancockite // Amer. Miner. — 1971. — 56. — P. 447—464.
17. Dollase W.A. Mössbauer spectra and iron distribution in the epidote-group minerals // Zeitschrift für Kristallogr. — 1973. — 138. — P. 41—63.
18. Fuentes A.F., Rodrigues-Reyna E., Martinez-González L.G., Maczka M., Hanuza J., Amador U. Room-temperature synthesis of apatite-type lanthanum silicates by mechanically milling constituent oxides // Solid State Ionics. — 2006. — 177. — P. 1869—1873. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.032>
19. Hoshino M., Kimata M., Nishida N., Kyono A., Shimizu M., Takizawa S. The chemistry of allanite from Daibosatsu Pass, Yamanashi, Japan // Mineral. Mag. — 2005. — 69, № 4. — P. 403—423.
20. Ito J. Silicate apatites and oxyapatites // Amer. Miner. — 1968. — 53, № 3. — P. 890—906.
21. Kartashov P.M., Ferraris G., Ivaldi G., Sokolova E.V., McCammon C.A. Ferriallanite — (Ce), CaCeFe<sup>3+</sup>AlFe<sup>2+</sup>(SiO<sub>4</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)O(OH), a new member of the epidote group: description, X-ray and Mössbauer study // Can. Miner. — 2002. — 40. — P. 1641—1648.
22. Oberti R., Ottolini L., Della Ventura G., Parodi G.C. On the symmetry and crystal chemistry of britholite: new structural and microanalytical data // Amer. Miner. — 2001. — 86. — P. 1066—1075.
23. (2003), International Centre for Diffraction Data PCPDFWIN, v. 2.4, PDF-2, JCPDS-ICDD. — [Електрон. ресурс]. — Режим доступу: <http://www.icdd.com/resources/pdj/pdj18-2.htm> (Дата звернення 13.10.2016).

Надійшла 29.11.2016

REFERENCES

1. Belskyi, V.M., Kulchytska, H.O., Voznyak, D.K. and Grechanovskaya, E.E. (2013), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 35, No. 1, Kyiv, UA, pp. 50-59.
2. Bugaenko, L.T., Ryabykh, S.M. and Bugaenko, A.L. (2008), *Bulletin of Moscow Univ., Ser. Chemistry*, Vol. 49, No. 6, Moscow, RU, pp. 363-388.
3. Grechanovskaya, E., Ilchenko, K., Kanunikova, L. and Kurylo, S. (2015), *Mineral. zb.*, No. 65, Vyp. 1, Lviv, UA, pp. 102-109.
4. Lazarenko, Ye.K. and Vynar, O.M. (1975), *Mineralogical dictionary*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 772 p.
5. Marchenko, E.Ya. (1994), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 16, No. 5-6, Kyiv, UA, pp. 84-89.
6. Melnikov, V.S., Voznyak, D.K., Grechanovskaya, E.E., Gursky, D.S., Kulchytska, H.O. and Strekozov S.N. (2000), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 22, No. 1, Kyiv, UA, pp. 42-61.
7. Melnikov, V.S., Grechanovskaya, E.E., Gruba, V.V., Kulchytska, H.O., Strekozov, S.N. and Khomenko, V.M. (2007), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 29, No. 3, Kyiv, UA, pp. 14-24.
8. Melnikov, V.S., Grechanovskaya, E.E., Yushyn, O.O., Vyshnevskiy, O.A. and Strekozov, S.N. (2012), *Mineral. zb.*, No. 62, Vyp. 2, Lviv, UA, pp. 128-140.
9. Kryvdik, S.G. and Sedova, E.V. (2008), *Nauch. tr. DonNTU, Ser. gor.-geol.*, No. 7 (135), Donetsk, UA, pp. 151-154.
10. Panov, B.S., Ivantishin, O.M., Krivonos, V.P. and Polunovsky, R.M. (1991), *Dokl. AS UkrSSR*, No. 4, Kyiv, UA, pp. 97-101.
11. Hurlbut, C.S. and Klein, C. (1982), *Mineralogiya po sisteme Dena*, in Povarennykh, A.S. (ed.), Nedra, Moscow, RU, pp. 151-154.
12. Khomenko, V.M., Rede, D., Kosorukov, O.O. and Strekozov, S.N. (2013), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 35, No. 3, Kyiv, UA, pp. 11-26.
13. Armbruster, T., Bonazzi, P., Akasaka, M., Bermanec, V., Chopin, C., Gierè, R., Heuss-Assbichler, S., Liebscher, A., Menchetti, S., Pan, Y. and Pasero, M. (2006), *Eur. Journ. Miner.*, Vol. 18, No. 5, pp. 551-567.
14. Bèchado, E., Julien, I., Iwata, T., Masson, O., Thomas, O., Champion, F. and Fukuda, K. (2008), *J. European Ceramic Soc.*, Vol. 28, pp. 2717-2724.
15. Bonazzi, P. and Menchetti, S. (1994), *Amer. Miner.*, Vol. 79, pp. 1176-1183.
16. Dollase, W.A. (1971), *Amer. Miner.*, Vol. 56, pp. 447-464.
17. Dollase, W.A. (1973), *Zeitschrift für Kristallogr.*, Vol. 138, pp. 41-63.
18. Fuentes, A.F., Rodrigues-Reyna, E., Martinez-González, L.G., Maczka, M., Hanuza, J. and Amador, U. (2006), *Solid State Ionics*, Vol. 177, pp. 1869-1873, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.032>
19. Hoshino, M., Kimata, M., Nishida, N., Kyono, A., Shimizu, M. and Takizawa, S. (2005), *Mineral. Mag.*, Vol. 69, No. 4, pp. 403-423.
20. Ito, J. (1968), *Amer. Miner.*, Vol. 53, No. 3, pp. 890-906.
21. Kartashov, P.M., Ferraris, G., Ivaldi, G., Sokolova, E.V. and McCammon, C.A. (2002), *Can. Miner.*, Vol. 40, pp. 1641-1648.
22. Oberti, R., Ottolini, L., Della Ventura, G. and Parodi, G.C. (2001), *Amer. Miner.*, Vol. 86, pp. 1066-1075.
23. (2003), *International Centre for Diffraction Data*, PCPDFWIN, v. 2.4, PDF-2, JCPDS-ICDD, available at: <http://www.icdd.com/resources/pdjpdpj18-2.htm> (Accessed 13 October 2016).

Received 29.11.2016

*Е.Е. Гречановская, Е.А. Ильченко,  
Л.И. Канунникова, С.И. Курило, И.Н. Герасимец*

Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П. Семеново НАН Украины  
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34  
E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ АЛЛАНИТА  
ИЗ "ОРТИТОВОЙ ДАЙКИ" АНАДОЛЬСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ

Алланит, редкоземельный аналог эпидота,  $\text{CaREEAl}_2\text{Fe}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$ , — главный рудный минерал-концентратор REE Анадольского рудопроявления редкоземельных элементов (REE) цериевой группы (Восточное Приазовье, Украинский щит), которое представляет собой рудное тело в форме жилы преимущественно эпидот-алланитового и кварц-флюорит-алланитового состава ("ортитовая дайка"). Алланит на Анадольском рудопроявлении представлен двумя разновидностями: алланит-1 и алланит-2, различающимися между собой морфологией кристаллов, параметрами элементарной ячейки и более высокой степенью окисленности железа в алланите-2. С помощью методов рентгеновского анализа, электронно-зондового микроанализа и ИК-спектроскопии исследован химический состав и термостойкость образцов алланита эпидот-амфибол-алланитовых метасоматитов и "алланитового концентрата" из "ортитовой дайки" и продукты поэтапного их отжига, образующиеся в результате частичного или полного разрушения его структуры. Исследование химического состава образцов алланита показало их гетерогенность. Они содержат включения бритолита двух генераций, суммарное количество оксидов редкоземельных элементов и иттрия  $\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$  в них меняется от 59 до 62 %. В метасоматитах алланит представлен поздней генерацией алланитом-2, а в "алланитовом концентрате" присутствуют обе генерации. В процессе отжига образца алланита в температурном диапазоне 400—800 °С, наблюдается значительное уменьшение

параметров  $a$ ,  $b$  и объема его элементарной ячейки  $V$  при существенном увеличении параметра  $c$ , что, вероятно, вызвано постепенным окислением железа и приводит к образованию "оксиалланита" и разрушению структуры алланита-2. Дальнейший нагрев при температуре 950–1050 °C приводит к частичной аморфизации структуры алланита с образованием кристаллической фазы, которая по значениям структурных параметров близка к бритолиту-(La)  $\text{La}_{9,31}[\text{Si}_{1,04}\text{O}_4]_6\text{O}_2$ , анионная часть которого сложена только кислородом и поэтому может быть названа фазой со структурой бритолита, обогащенного кислородом. Установлено, что образование новых фаз, появляющихся при высокотемпературном отжиге высококристаллического образца алланита из "ортитовой дай-ки" Анадольского рудопроявления и полуметамиктных образцов из Азовского Zr-REE месторождения и Ильменских гор (Урал), происходит независимо от степени их кристалличности, а незначительная варибельность температуры их образования и соотношения соответствующих фаз зависит лишь от особенностей химического состава исходных образцов. Проведенные исследования показали, что термическую обработку алланитовой руды, в результате которой выделяются оксид церия и фаза со структурой бритолита с повышенным до 63 % содержанием редкоземельных элементов, целесообразно использовать при обогащении руды для разделения этих фаз.

*Ключевые слова:* алланит, Анадольское рудопроявление, элементарная ячейка, инфракрасная спектроскопия, бритолит, церианит, гематит, кварц.

*E.E. Grechanovskaya, K.O. Ilchenko,  
L.I. Kanunikova, S.I. Kurylo, I.N. Herasimets*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy  
and Ore Formation of the NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142  
E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com

#### PHASE FORMATION PECULIARITIES IN ALLANITE FROM "ORTHITE DYKE" OF ANADOL DEPOSIT UNDER ANNEALING

REE-rich epidote group mineral allanite is the main mineral-concentrator of cerium group REE on Anadol ore occurrence (Eastern Azov, Ukrainian Shield). Its crystal chemical formula is  $\text{CaREEAl}_2\text{Fe}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$ . The Anadol occurrence of cerium group REE ores is represented by the vein ore body of epidote-allanite and quartz-fluorite-allanite composition ("orthite dyke"). Allanite from "orthite dyke" of Anadol occurrence forms two varieties: allanite-1 and allanite-2, which differ in crystal morphology, the unit cell parameters and degree of iron oxidation. The chemical composition of allanite samples from epidote-amphibole-allanite metasomatites and "allanite concentrate" from "orthite dyke" of Anadol occurrence and products of its step-by-step annealing, which are formed as a result of partial or complete destruction of its structure, are investigated by the methods of X-ray analysis, electron-probe microanalysis and infrared spectroscopy (IR). Investigation of the chemical composition of allanite samples showed their heterogeneity. They contain two types of the britholite inclusions, the total amount of rare earths and yttrium  $\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$  in which varies from 59 to 62 %. Allanite from metasomatites is represented by the late generation of allanite-2, but the "allanite concentrate" there are both generations. During the annealing of the allanite sample in the temperature range 400–800 °C one can observe a significant decrease in parameters  $a$ ,  $b$  and the volume of its elementary cell  $V$ , with increase of parameter  $c$ . This is the probably due to the gradual oxidation of iron and leads to the destruction of allanite-2 structure and formation of "oxyallanite". Further annealing in the temperature range 950–1050 °C leads to a partial amorphization of the allanite structure and formation of a crystalline phase which by the values of the structural parameters is close to the britholite-(La), the anionic part of which is composed only of oxygen —  $\text{La}_{9,31}[\text{Si}_{1,04}\text{O}_4]_6\text{O}_2$ . So the new phase can be called a phase with britholite structure, enriched with oxygen. At the same time the contents of cerianite and hematite and their crystallinity increases. When the "anadol" allanite sample is annealed at temperature 1050 °C during the day the amorphous phase disappears. By IR-data the newly formed high-temperature annealing phase is similar to britholite, from which it differs mainly by X-anions composition in the structure channels, as well as to the lanthanum silicate  $\text{La}_{9,60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,4}$  with apatite structure, synthesized by mechanical method. It is most probably that X structural positions in the newly formed phase with britholite structure are only partly occupied by oxygen atoms, and a certain part of them remains vacant, which is due to the need for a balance of charges. It is established that the formation of new phases that appear during high-temperature annealing of a highly crystalline allanite sample from the "orthite dyke" of Anadol occurrence and metamict samples from the Azov Zr-REE deposit and the Ilmen Mountains (Urals) occurs regardless of the degree of their crystallinity. But the insignificant variability of the temperature of their formation and the ratio of appropriate phases are dependent only on the features of the chemical composition of the initial samples. Our studies have shown that the thermal treatment of allanite ore, which resulting in formation of cerium oxide and a phase with britholite structure enriched with oxygen with rare earth content increased up to 63 % of the, can be used to separate these phases in the ore dressing process.

*Keywords:* allanite, "orthite dyke", Anadol occurrence, the unit cell parameters, infrared spectroscopy, britholite, cerianite, hematite, quartz.