

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

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В АЛАНІТІ АНАДОЛЬСЬКОГО ТИПУ В ПРОЦЕСІ ВІДПАЛЮВАННЯ (ЗА ДАНИМИ РЕНТГЕНІВСЬКИХ, МІКРОАНАЛІТИЧНИХ ТА ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ)

О. Гречановська, К. Ільченко, Л. Канунікова, С. Курило

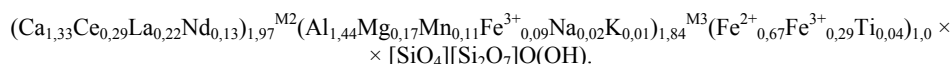
*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України,
просп. акад. Палладіна, 34, 03680 м. Київ-142, Україна
E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com*

Методами рентгенівського аналізу та ІЧ-спектроскопії досліджено структурні перетворення аланіту анадольського типу в разі термічної обробки. За даними параметрів елементарної комірки досліджувана проба аланіту складена переважно його більш ранньою і більш термостійкою модифікацією – аланітом-1, дуже незначна частка якого зберігається в пробі навіть після відпалювання за температури 1 050 °С. З'ясовано, що за температури 900 °С і вище відбувається руйнування структури частини аланіту, передусім більш пізнього аланіту-2, з утворенням нових фаз: церіаніту, гематиту і кварцу. У ході подальшого підвищення температури (вище 950 °С) утворюється ще одна нова фаза – оксисилікат РЗЕ зі структурою апатиту $\text{REE}_{4,67}[\text{SiO}_4]_3\text{O}_{0,9}$, хімічний склад якої уточнено методом електронно-зондового мікроаналізу. За даними ІЧ-спектроскопії, новоутворена під час високо-температурного відпалювання фаза відрізняється від бритоліту складом X-аніонів у каналах структури. Треба припустити, що структурні позиції X відпаленого взірця аланіту частково вакантні, решта заселена атомами кисню, що зумовлено необхідністю балансу зарядів у структурі досліджуваної фази. Групи ОН у досліджуваній фазі не виявлені.

Ключові слова: аланіт, церіаніт, гематит, кварц, бритоліт, оксисилікат РЗЕ, елементарна комірка, процес відпалювання, інфрачервона спектроскопія.

Анадольський, або Тавлівський, рудопрояр рідкісноземельних елементів (РЗЕ) церієвої групи (Східне Приазов'я) [1] – це рудне тіло в формі жили, переважно епідот-аланітового і кварц-флюорит-аланітового складу. Рудопрояр перетинає протерозойські гранітогнейси й мігматити анадольського комплексу (PR_2) і архейські діорито-гнейси та плагіоклазові мігматити токмацького комплексу (AR_3). Усі вмінні породи метасоматично змінені, а потужність польовошпатових та аланіт-кварц-епідотових метасоматитів становить 0,5–4,0 м.

Основним рудним мінералом-концентратом РЗЕ на Анадольському рудопрояві є аланіт, рідкісноземельний аналог епідоту, загальна кристалохімічна формула якого така: $\text{CaREEAl}_2\text{Fe}^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$. Його вміст у породі становить 70–90 %, а загальна сума оксидів рідкісних земель $(\text{Ce,La,Nd})_2\text{O}_3$ у мінералі – 18,82 мас. % [2]. Кристалохімічна формула аланіту так званого анадольського типу, розрахована на 12,5 атомів кисню, така:



Аланіт анадольського типу утворює таблитчасті та видовжено-призматичні кристали розміром 16 мм і трапляється у вигляді двох генетико-морфологічних різновидів, які відрізняються параметрами елементарної комірки (ПЕК), нм: $a = 0,8942$ (1), $b = 0,5779$ (6), $c = 1,0147$ (4), $\beta = 114^\circ 65'$ (аланіт-1) і $a = 0,8907$ (5), $b = 0,5763$ (7), $c = 1,0177$ (2), $\beta = 114^\circ 46'$ (аланіт-2) [2]. Рентгенівське дослідження понад 20 монофракцій аланіту засвідчило широку варіацію значень його ПЕК, нм: $a = 0,8907\text{--}0,8942$ ($\Delta a = 0,0035$); $b = 0,5747\text{--}0,5779$ ($\Delta b = 0,0032$); $c = 1,0147\text{--}1,0177$ ($\Delta c = 0,003$); $\beta = 114^\circ 46'\text{--}114^\circ 72'$.

Наша мета – дослідження структурних перетворень аланіту під час термічної обробки засобами рентгенівського аналізу, інфрачервоної спектроскопії та електронно-зондового мікроаналізу.

Рентгенодифракційний аналіз природного аланіту та продуктів його поетапного відпалювання виконували на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М (мідне випромінювання, $\text{Cu}_{K\alpha} = 0,154178$ нм, крок сканування – 0,05 град./с). Взірці сканували в інтервалі кутів $10\text{--}65^\circ 2\theta$. Результати діагностики порівнювали з еталонними взірцями банку даних PCPDFWIN (PDF-2) Міжнародного центру з дифракційних даних (ICDD) 2003 р. [4]. Розрахунок ПЕК виконували за методом найменших квадратів з використанням програми X-RAY.

ІЧ-спектри одержані на Фур'є-спектрометрі Nicolet 6700 у ЦККНП "СЕММА" Інституту надтвердих матеріалів НАН України, оператор В. Гаращенко. Роздільна здатність приладу – 4 см^{-1} , діаметр світлового променя – 50 мк, спектральний діапазон – $4000\text{--}350 \text{ см}^{-1}$, попередній розділювач з КВг, МСТ/А-детектор з охолодженням рідким азотом. Для накопичення сигналу використовували 100 сканувань. ІЧ-спектри природних і відпалених протягом двох годин за 1050°C взірців досліджували за кімнатної температури. Для досліджень використано стандартну методику таблеток з КВг (1 мг досліджуваного взірця на 150 мг КВг).

Мікроаналітичні дослідження хімічного складу фази, утвореної після відпалювання за 1050°C , виконано на рентгенівському хвильовому мікроаналізаторі JXA-733 (JEOL, Японія) за прискорювальної напруги 20 кВ, струму 20 мА та діаметра зонда 1 мкм. Під час аналітичних досліджень додатково використано енерго-дисперсійний метод мікроаналізу.

Аланіт прогрівали в температурному проміжку $200\text{--}1050^\circ \text{C}$ по дві години з інтервалом 100°C . Поетапне відпалювання проби аланіту проводили в муфельній печі СНОЛ.

Рентгенівське дослідження прожарених взірців засвідчило, що структура аланіту до температури 900°C є термостійкою, вище від цієї температури відбувається частковий розпад структури аланіту з утворенням церіаніту, гематиту і кварцу (див. таблицю). У разі подальшого прогрівання за $T = 1050^\circ \text{C}$ у пробі зростає вміст церіаніту й гематиту внаслідок зменшення кількості аланіту і з'являється нова фаза, що має структуру апатиту (рис. 1). На рентгенограмі аланіту, відпаленого за 1050°C , найінтенсивнішими є лінії церіаніту й оксисилікату РЗЕ, що має структуру апатиту. Це свідчить про їхню найбільшу концентрацію в пробі. Інтенсивність рентгенівських ліній аланіту, кварцу і гематиту, відповідно до їхнього незначного вмісту в пробі, значно нижча.

У процесі відпалювання простежується поступове зростання параметра a аланіту за суттєвого зменшення параметра c і менш значного – b , що призводить до деформації елементарної комірки і зменшення її об'єму (див. таблицю). ПЕК аланіту на різних ета-

пах прожарювання близькі до аланіту-1 і значно вищі від аланіту-2, тому можна зробити висновок, що продукти поетапного відпалювання в температурному інтервалі 400–1 050 °С представлені аланітом-1.

Зміна параметрів елементарної комірки аланіту й мінеральних фаз, що утворилися під час його поетапного відпалювання

Мінерал	Параметри елементарної комірки				
	a, нм	b, нм	c, нм	β	V, нм ³
Еталон – alanite-(Ce)* [2]	0,8900	0,5750	1,0230	115°0'	0,4787
Аланіт-1	0,8942 (1)	0,5779 (6)	1,0147 (4)	114°65'	0,4766
Аланіт-2	0,8907 (5)	0,5763 (7)	1,0177 (2)	114°46'	0,4755
Аланіт, відпалений за:					
400 °С	0,8974 (2)	0,5756 (9)	1,0175 (1)	114°94'	0,4766
600 °С	0,8922 (1)	0,5737 (6)	1,0312 (2)	115°23'	0,4775
900 °С	0,8979 (4)	0,5764 (8)	1,0287 (15)	114°64'	0,4839
1 000 °С	0,8966 (20)	0,5779 (15)	1,0094 (16)	114°70'	0,4751
1 050 °С	0,9005 (5)	0,5768 (14)	1,0133 (13)	114°98'	0,4771
Церіаніт CeO ₂ **:					
еталон [2]	0,541				0,159
900 °С	0,5409 (8)				0,1583
1 000 °С	0,5420 (3)				0,1592
1 050 °С	0,5417 (3)				0,1589
La _{4,67} [SiO ₄] ₃ O□ _{0,9} ***	0,9550		0,7140		0,5639
1 000 °С	0,9543 (4)		0,7111 (7)		0,5608
1 050 °С	0,9549 (4)		0,7111 (7)		0,5615

Примітки. Кварц фіксують за T = 900, 1 000 та 1 050 °С, гематит – за 1 000 і 1 050 °С. Номери карток: * – 75-1019, ** – 43-1002, *** – 75-1145.

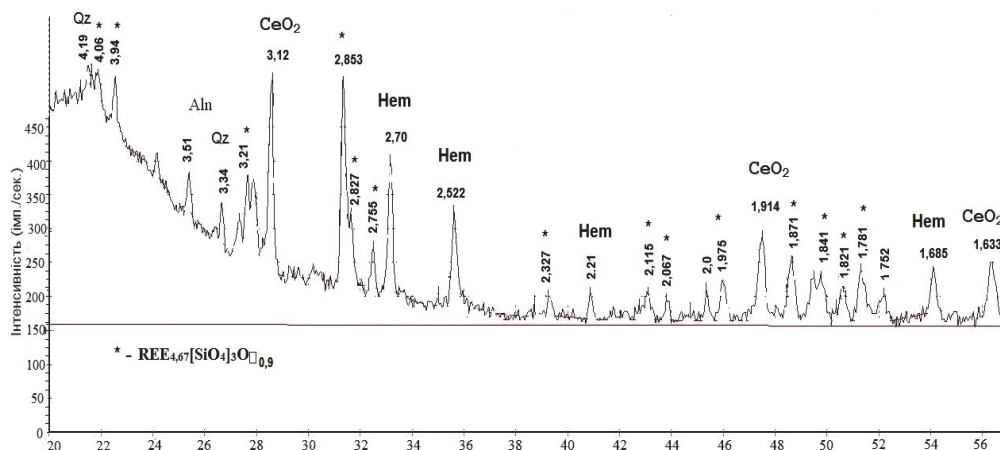


Рис. 1. Рентгенограма аланіту, відпаленого за температури 1 050 °С.
Мінерали: Qz – кварц, Aln – аланіт, Hem – гематит, CeO₂ – церіаніт.

За значеннями ПЕК новоутворена фаза близька до оксисилікату лантану $\text{La}_{4,67}[\text{SiO}_4]_3\text{O}$ (оксиапатит лантану) з параметрами $a = 0,9549$ (4) нм; $c = 7,11$ (7) нм; $V = 0,5615$ нм³, синтез якого відбувається за $T = 950\text{--}1\,260$ °С [3].

Електронно-зондовий мікроаналіз. Дослідження на зондовому рентгенівському мікроаналізаторі взірця аланіту, прожареного за температури 1 050 °С, засвідчило, що в цій пробі переважає оксисилікат РЗЕ зі структурою апатиту, а аланіт-1 наявний у дуже незначній кількості. Склад окремих фаз відпаленої проби такий, мас. %:

аланіт-1: $\text{SiO}_2 - 32,76$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 16,61$; $\text{TiO}_2 - 0,24$; $\text{FeO} - 8,56$; $\text{CaO} - 7,54$; $\text{MgO} - 1,10$; $\text{MnO} - 2,47$; $\text{La}_2\text{O}_3 - 6,80$; $\text{Ce}_2\text{O} - 11,22$; $\text{Nd}_2\text{O}_3 - 5,25$; сума – 94,06; $\Sigma\text{REE} - 23,27$ (точка 1); $\text{SiO}_2 - 33,47$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 16,74$; $\text{TiO}_2 - 0,17$; $\text{FeO} - 9,87$; $\text{CaO} - 11,45$; $\text{MgO} - 1,31$; $\text{MnO} - 2,32$; $\text{La}_2\text{O}_3 - 5,79$; $\text{Ce}_2\text{O} - 11,91$; $\text{Nd}_2\text{O}_3 - 3,24$; сума – 96,27; $\Sigma\text{REE} - 20,94$ (точка 2);

оксисилікат РЗЕ зі структурою апатиту: $\text{SiO}_2 - 18,45$; $\text{Ce}_2\text{O} - 31,5$; $\text{La}_2\text{O}_3 - 29,06$; $\text{Nd}_2\text{O}_3 - 10,68$; $\text{Pr}_2\text{O}_3 - 5,2$; $\text{Sm}_2\text{O}_3 - 2,5$; сума – 97,39; $\Sigma\text{REE} - 78,94$ (точка 3).

Кристалохімічні формули аланіту-1 (на 12,5 атома кисню) та оксисилікату РЗЕ зі структурою апатиту (на 13 атомів кисню) такі:

$^{\text{A}}(\text{Ca}_{0,78}\text{Ce}_{0,40}\text{La}_{0,24}\text{Nd}_{0,18}\text{Mn}_{0,20})_{1,80}^{\text{M}}(\text{Al}_{2,02}\text{Fe}^{2+}_{0,67}\text{Mg}_{0,15}\text{Ti}_{0,02})_{2,86}[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ – точка 1;

$^{\text{A}}(\text{Ca}_{1,16}\text{Ce}_{0,41}\text{La}_{0,20}\text{Nd}_{0,11})_{1,88}^{\text{M}}(\text{Al}_{1,86}\text{Fe}^{2+}_{0,78}\text{Mn}_{0,19}\text{Mg}_{0,18}\text{Ti}_{0,01})_{3,02}[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ – точка 2;

$(\text{Ce}_{1,87}\text{La}_{1,74}\text{Nd}_{0,62}\text{Pr}_{0,31}\text{Sm}_{0,14})_{4,67}[\text{SiO}_4]_3\text{O}_{0,9}$ – точка 3.

ІЧ-спектроскопія. Хоча ІЧ-спектри і природного, і відпаленого за 1 050 °С взірців є спектрами силікатів, вони суттєво відрізняються між собою, особливо в діапазонах деформаційних коливань ν_4 тетраедрів SiO_4^{4-} та валентних коливань ОН-груп $\nu_{\text{ОН}}$. На ІЧ-спектрі природного взірця аланіту (рис. 2, 1 та 3, 1) зафіксовано основні смуги поглинання коливань тетраедрів SiO_4^{4-} – деформаційних ν_4 з частотами 462, 506, 573 см⁻¹ та валентних ν_3 з частотами 935, 1 040 і плечем 1 072 см⁻¹, зі слабким максимумом (плечем) 890 см⁻¹ валентного коливання ν_1 , а також смуги поглинання лібраційного (628 см⁻¹) і валентних (3170, 3360 см⁻¹) коливань ОН-груп. За цими ознаками він відповідає спектру кристалічного аланіту (рис. 3, 2) [6] з незначною домішкою бастнезиту (смуги поглинання близько 1 470 см⁻¹). У спектрі відпаленого взірця (рис. 4, 2 та 5, 3) простежується розширення смуг поглинання SiO_4^{4-} , певний високочастотний їхній зсув, який супроводжується погіршенням розділення смуг ν_3 і ν_4 на окремі компоненти, та відсутність поглинання в ділянці $\nu_{\text{ОН}}$. Зазначені зміни в спектрі поглинання відпаленого взірця свідчать про втрату ним ОН-груп [3] та певні структурні зміни в оточенні йонів SiO_4^{4-} .

За характером спектральної кривої поглинання спектр подібний до спектрів мінералів групи апатиту, у яких заміна основного катіона PO_4^{3-} на SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} або VO_4^{3-} зумовлює зміну частоти смуг відповідних коливань зі збереженням їхньої кількості та співвідношення інтенсивностей. Зокрема, ІЧ-спектр відпаленого аланіту дуже близький за спектральними характеристиками смуг поглинання до спектра кристалічного бритоліту (рис. 4), який не містить урану й торію [2].

Слабкі смуги 606, 878 та 1 047 см⁻¹ у спектрі бритоліту близькі за частотою до смуг поглинання, відповідно, деформаційного і валентних коливань PO_4^{3-} в спектрі апатиту. Це дає підстави зачислити їх до коливань незначної кількості йонів PO_4^{3-} , що ізоморфно заміщують SiO_4^{4-} у структурі бритоліту. У спектрі відпаленого аланіту цих смуг нема так само, як і смуг поглинання в ділянці $\sim 1\,460$ см⁻¹ домішки бастнезиту, що простежуються в спектрах природних взірців.

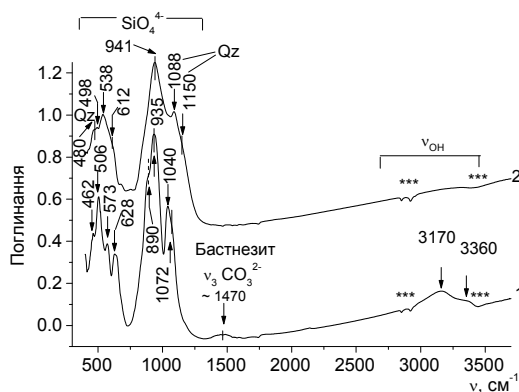


Рис. 2. ІЧ-спектри природного (1) і відпаленого (2) за 1050 °С взірців аланіту. *** – паразитні смуги поглинання гігроскопічної води в КВг та СН; Qz – смуги поглинання домішки кварцу.

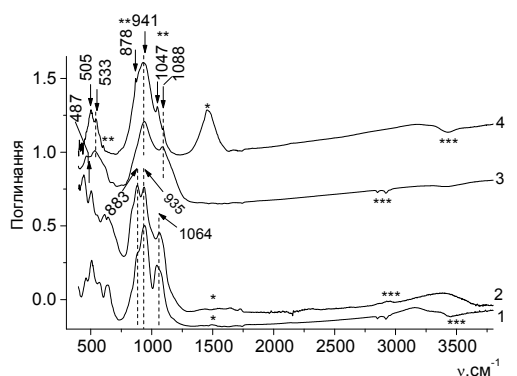


Рис. 3. ІЧ-спектри природного кристалічного аланіту (1) та відпаленого за 1050 °С (3), метаміктного аланіту, відпаленого 18 годин за 850 °С (Aquarius Range, Mohave County, Arizona, USA) (2) [3] та бритоліту (4), Анадольський рудопрояр, Приазов'я.

Зірочками позначено смуги поглинання: * – CO_3^{2-} у домішці бастнезиту; ** – ізоморфного PO_4^{3-} ; *** – гігроскопічної води в КВг та паразитних СН.

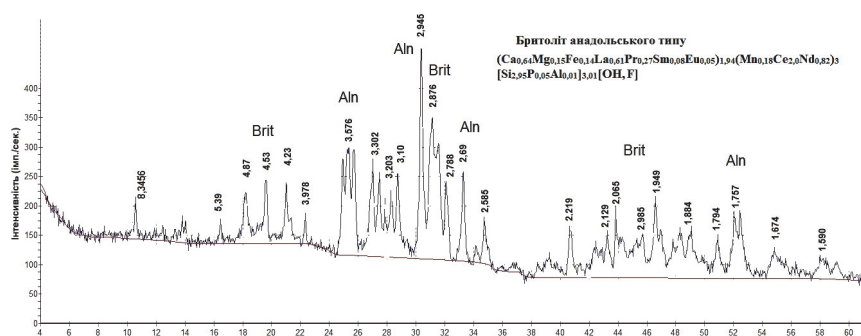


Рис. 4. Рентгенограма фракції аланітового концентрату, що містить фази кристалічного бритоліту (Brit), аланіту (Aln) і кварцу (Qz).

ІЧ-спектр силікату лантану $\text{La}_{0.60}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.4}$ зі структурою апатиту, синтезованого механічно способом тривалого (6–18 год) розтирання сумішей оксиду лантану та аморфного SiO_2 або кристобаліту, узятих у стехіометричних співвідношеннях [5], відрізняється від спектра відпаленого аланіту лише тим, що замість плеча з частотою $\sim 984 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3 аніона SiO_4^{4-}) у його спектрі простежується чітка смуга 1088 cm^{-1} . Фіксують також дуже невиразне плече $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ та подвоєння слабого максимуму $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ (див.

рис. 2, 2), яких нема в спектрах взірців, синтезованих у [5]. Зазначені відмінності зумовлені наявністю у пробі відпаленого аланіту незначної домішки (фази) кварцу, через яку слабшу смугу $\nu_3 \sim 984 \text{ см}^{-1}$ перекриває інтенсивніша смуга $1\ 088 \text{ см}^{-1}$ кварцу, маскуючи її. Наявність значно слабшої смуги SiO_2 , що не прореагував у процесі шестигодинного розтирання, з частотою $1\ 085 \text{ см}^{-1}$ зафіксована й у відповідному спектрі синтезованого таким способом силікату лантану [5].

Ширші, порівняно зі спектром бритоліту, характеристичні смуги поглинання власних коливань SiO_4^{4-} свідчать про дещо нижчий ступінь кристалічності структури фази, що утворюється внаслідок відпалювання аланіту, ніж у використаному для порівняння взірці кристалічного бритоліту.

Смуг поглинання CO_3^{2-} , SO_4^{4-} або інших молекулярних аніонів в ІЧ-спектрі відпаленого аланіту не зафіксовано, що унеможливорює наявність у його структурі ізоморфних заміщень аніонів, характерних для мінералів групи апатиту. Утворені під час відпалювання оксидні фази, які діагностують рентгенівськими дослідженнями в складі відпаленої проби аланіту, не мають власних смуг поглинання у спектральному діапазоні спектрометра і через це не проявляються в її ІЧ-спектрі.

Отже, аналіз продуктів відпалювання проби аланіту рентгенівським, електронно-зондовим та ІЧ-спектроскопічним методами засвідчив таке.

Структура морфологічної відміни аланіту-1 виявилась термостійкою. Незначна частина аланіту-1 зберігається і після двогодинного відпалювання за $1\ 050 \text{ }^\circ\text{C}$, тоді як аланіт-2 уже не фіксують. Частина аланіту в вихідній пробі за $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ розпадається на нові фази: церіаніт, гематит і кварц. Подальше підвищення температури ($950\text{--}1\ 050 \text{ }^\circ\text{C}$) призводить до зростання кількості гематиту й церіаніту за суттєвого зменшення кількості аланіту і до утворення нової силікатної фази РЗЕ. Комплексом методів з'ясовано, що за структурою, хімічним складом та ІЧ-спектром новоутворена фаза відповідає оксисилікату РЗЕ зі структурою апатиту. За даними ІЧ-спектроскопії, новоутворена в ході високотемпературного відпалювання фаза відрізняється від бритоліту, головню, складом X -аніонів у каналах структури, про що свідчить відсутність смуг поглинання ОН-груп, характерних для ІЧ-спектрів більшості природних мінералів групи апатиту, а також відсутність домішок ізоморфного фосфору. Оскільки в складі вихідної фази аланіту нема фтору і хлору, то можна припустити, що структурні позиції X відпаленого взірця аланіту частково вакантні, решта заселена атомами кисню, що зумовлено необхідністю балансу зарядів у структурі досліджуваної фази.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Кривдик С. Г. Тавловское (Анадольское) редкоземельное рудопроявление Восточного Приазовья / С. Г. Кривдик, Е. В. Седова // Наук. праці ДонНТУ. Сер. гірничо-геол. – 2008. – № 7 (135). – С. 151–154.
2. Мінеральні асоціації “ортитової дайки” та умови утворення Анадольського рідкісноземельного рудопрояву Приазов'я / В. Мельников, О. Гречановська, О. Юшин [та ін.] // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, вип. 2. – С. 128–140.
3. Ito J. Silicate apatites and oxapatites / J. Ito // Amer. Miner. – 1968. – Vol. 53, N 3. – P. 890–906.
4. PCPDFWIN, vol. 2, 4. – PDF-2 – JCPDS-ICDD. – 2003.

5. Room-temperature synthesis of apatite-type lanthanum silicates by mechanically milling constituent oxides / A. F. Fuentes, E. Rodrigues-Reyna, L. G. Martinez-Gonzalez [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2006. – P. 1869–1873.
6. RRUFF sample data base ID: R080044.1.

Стаття: надійшла до редакції 31.07.2015
прийнята до друку 04.09.2015

THE STRUCTURE TRANSFORMATIONS IN ANADOL ALANITE DURING ANNEALING PROCESS (BY X-RAY, INFRARED-SPECTROSCOPY AND ELECTRON PROBE MICROANALYSES DATA)

O. Grechanovska, K. Ilchenko, L. Kanunikova, S. Kurylo

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Av., 03680 Kyiv-142, Ukraine
E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com*

Anadol occurrence of cerium group REE ores is located in the eastern part of the Azov region. The main mineral-concentrator of REE in Anadol deposit is allanite – the REE epidote analogue. Its content in the rock is about 70–90 %, and total content of rare earths oxides (Ce,La,Nd)₂O₃ in the mineral is 18.82 wt. %.

The “anadol-type” allanite formed two morphologic-genetic types: 1) lamellar crystals of the older generation (allanite-1) and 2) elongated prismatic ones of the later generation (allanite-2), which differed by the unit cell parameters (UCP), nm: $a = 0.8942$ (1), $b = 0.5779$ (6), $c = 1.0147$ (4), $\beta = 114.65^\circ$ (allanite-1) and $a = 0.8907$ (5), $b = 0.5763$ (7), $c = 1.0177$ (2), $\beta = 114.46^\circ$ (allanite-2). The X-ray data of more than 20 allanite monofractions show a wide variations in UCP, nm: $a = 0.8907$ – 0.8942 , $b = 0.5747$ – 0.5779 , $c = 1.0147$ – 1.0177 , $\beta = 114.46$ – 114.72° (allanite-1) and $a = 0.8974$ (1), $b = 0.5760$ (6), $c = 1.0229$ (4), $\beta = 114.969^\circ$ (allanite-2). Such UCP variability connects with the different REE content in allanite structure. It varies from 24 % in allanite-1 to 15 % in allanite-2.

The structure changes of Anadol allanite under the step-by-step annealing were investigated by means of X-ray and infrared spectroscopy (IR). The formula of “anadol-type” allanite: $(\text{Ca}_{1.33}\text{Ce}_{0.29}\text{La}_{0.22}\text{Nd}_{0.13})_{1.97}^{\text{M}2}(\text{Al}_{1.44}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.11}\text{Fe}^{3+}_{0.09}\text{Na}_{0.02}\text{K}_{0.01})_{1.84}^{\text{M}3}(\text{Fe}^{2+}_{0.67}\text{Fe}^{3+}_{0.29}\text{Ti}_{0.04})_{1.0} \times [\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$, calculated for 12.5 oxygen atoms.

By the unit cell parameters data the investigated allanite sample consists mainly of its earlier and more heat-resistant modification allanite-1. Its very small amount is stored in the sample even after high-temperature annealing at 1050 °C. At the temperature 900 °C the structure collapse of some allanite grains takes place with formation of three new phases – cerianite, hematite and quartz. The allanite amount in the annealed sample considerably reduces. The further temperature increase (above 950 °C) results in formation of another new phase – REE oxysilicate with the apatite structure (oxyapatite) – $\text{REE}_{4.67}[\text{SiO}_4]_3\text{O}_{0.9}$.

We investigated the composition of this phase and specified by means of electron probe microanalysis. The crystal chemical formula of REE oxysilicate with the apatite structure, calculated for 13 oxygen atoms, is $(\text{Ce}_{1.87}\text{La}_{1.74}\text{Nd}_{0.62}\text{Pr}_{0.31}\text{Sm}_{0.14})_{4.67}[\text{SiO}_4]_3\text{O}_{0.9}$.

The IR-spectra studies have shown that the initial investigated phase is crystalline allanite with some bastnaesite impurity. By IR-data the new annealed phase is indeed REE oxysilicate with the apatite structure. It differs from britholite structure mainly by *X*-anions composition. *X*-sites in REE oxysilicate are occupied mainly by oxygen atoms. Since fluorine or chlorine in the initial allanite sample were absent and OH⁻-groups, PO₄³⁻, CO₃²⁻ or other molecular anions in REE oxysilicate structure were not found, thus some *X*-sites may be vacant to satisfy the requirement of the structure charge balance.

Key words: albanite, cerianite, hematite, quartz, britholite, oxysilicate REE, unite cell, annealing process, infrared spectroscopy.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В АЛЛАНИТЕ АНАДОЛЬСКОГО ТИПА В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА (ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКИХ, МИКРОАНАЛИТИЧЕСКИХ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ)

Е. Гречановская, Е. Ильченко, Л. Кануникова, С. Курило

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования имени Н. П. Семененко
НАН Украины, просп. акад. Палладина, 34, 03680 г. Киев-142, Украина
E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com*

Методами рентгеновского анализа и инфракрасной спектроскопии исследовано структурные изменения алланита анадольского типа при его прокаливании. По данным параметров элементарной ячейки большая часть исследуемой пробы алланита состоит из его более ранней и более термоустойчивой модификации – алланита-1, незначительное количество которого сохраняется в пробе даже после отжига при температуре 1050 °С. Показано, что при температуре 900 °С и выше происходит разрушение структуры части алланита, в первую очередь, более позднего алланита-2, с образованием новых фаз: церианита, гематита и кварца. При дальнейшем повышении температуры (выше 950 °С) происходит образование еще одной новой фазы – оксисилката REE со структурой апатита (REE_{4,67}[SiO₄]₃O□_{0,9}), химический состав которой уточнен методом электронно-зондового микроанализа. Результаты исследования отожженного при высоких температурах образца алланита методом ИК-спектроскопии показали, что новая фаза со структурой апатита, образованная при высокой температуре, отличается от бритолиита составом *X*-анионов в каналах его структуры. Можно предположить, что структурные позиции *X* отожженного образца алланита частично вакантны, остальные заселены атомами кислорода, что обусловлено необходимостью баланса зарядов в структуре исследуемой фазы. Группы OH в исследуемой фазе не выявлены.

Ключевые слова: алланит, церианит, гематит, кварц, бритолиит, оксисилкат REE, элементарная ячейка, процесс отжига, инфракрасная спектроскопия.