

УДК 549.62 (470.55)

**ДИНГДАОХЕНГИТ-(СЕ) С ОБУХОВСКОГО УВАЛА, ЮЖНЫЙ УРАЛ:  
ПЕРВАЯ НАХОДКА В РОССИИ****А.В. Касаткин<sup>1</sup>, С.Г. Епанчинцев<sup>2</sup>, Ф. Нестола<sup>3</sup>**<sup>1</sup> Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, г. Москва, [anatoly.kasatkin@gmail.com](mailto:anatoly.kasatkin@gmail.com)<sup>2</sup> Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс<sup>3</sup> Департамент наук о Земле, Университет Падуи, г. Падуя, Италия**DINGDAOHENGITE-(CE) FROM OBUKHOVSKIY UVAL, SOUTH URALS:  
FIRST FIND IN RUSSIA****A.V. Kasatkin<sup>1</sup>, S.G. Epanchintsev<sup>2</sup>, F. Nestola<sup>3</sup>**<sup>1</sup> Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, [anatoly.kasatkin@gmail.com](mailto:anatoly.kasatkin@gmail.com)<sup>2</sup> Institute of Mineralogy UB RAS, Miass<sup>3</sup> Department of Geosciences, University of Padua, Padua, Italy

Дингдаохенгит-(Ce), чрезвычайно редкий минерал из группы чевкинита, достоверно установлен в виде черных зерен до 2 мм в сиенит-пегматитах Обуховского увала, Южный Урал (первая находка в России). Эмпирическая формула, с предполагаемым распределением катионов по октаэдрическим позициям:  $(\text{Ce}_{1.91}\text{La}_{1.10}\text{Pr}_{0.14}\text{Nd}_{0.13}\text{Ca}_{0.61}\text{Th}_{0.10})_{\Sigma 3.99}\text{Fe}^{2+}_{1.00}(\text{Ti}_{1.07}\text{Mg}_{0.53}\text{Fe}^{2+}_{0.22}\text{Al}_{0.18})_{\Sigma 2.00}(\text{Ti}_{1.75}\text{Nb}_{0.25})_{\Sigma 2.00}\text{Si}_4\text{O}_{22}$ . Ввиду метамиктного состояния минерала его рентгеновские характеристики получены на прокаленном материале. Параметры моноклинной элементарной ячейки:  $a = 13.522(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.705(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.019(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.72(1)^\circ$ ,  $V = 835.3(1) \text{ \AA}^3$ .

Илл. 2. Табл. 2. Библ. 2.

*Ключевые слова:* дингдаохенгит-(Ce), группа чевкинита, Обуховский увал, Южный Урал, первая находка в России.

Dingdaohengite-(Ce), an extremely rare mineral species of the chevkinite group, was found as black grains to 2 mm in syenitic pegmatites of Obukhovskiy Uval, South Urals (first find in Russia). Its empirical formula with suggested distribution of cations at octahedral sites:  $(\text{Ce}_{1.91}\text{La}_{1.10}\text{Pr}_{0.14}\text{Nd}_{0.13}\text{Ca}_{0.61}\text{Th}_{0.10})_{\Sigma 3.99}\text{Fe}^{2+}_{1.00}(\text{Ti}_{1.07}\text{Mg}_{0.53}\text{Fe}^{2+}_{0.22}\text{Al}_{0.18})_{\Sigma 2.00}(\text{Ti}_{1.75}\text{Nb}_{0.25})_{\Sigma 2.00}\text{Si}_4\text{O}_{22}$ . Due to the metamict state of the mineral, its X-ray diffraction data were obtained on annealed material. The mineral is monoclinic:  $a = 13.522(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.705(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.019(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.72(1)^\circ$ ,  $V = 835.3(1) \text{ \AA}^3$ .

Figures 2. Tables 2. References 2.

*Key words:* dingdaohengite-(Ce), chevkinite group, Obukhovskiy Uval, South Urals, first find in Russia.

Группа чевкинита объединяет моноклинные оксосиликаты с диортогруппами  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , имеющие общую кристаллохимическую формулу  $\text{A}_2\text{B}_2\text{M}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ , где А и В – крупные катионы  $\text{REE}^{3+}$ , Sr и Ca, имеющие координационные числа от 8 до 10, а М – октаэдрически координированные более мелкие катионы **Ti**, **Fe<sup>2+</sup>**, **Fe<sup>3+</sup>**, **Zr**, **Cr<sup>3+</sup>**, **Mg**,

**Mn<sup>2+</sup>**, Nb и Al (жирным шрифтом выделены видообразующие компоненты) (Чуканов и др., 2011).

В этой группе выделяются два структурных типа – перрьерита и собственно чевкинита, отличия между которыми заключаются в количестве кристаллографически неэквивалентных октаэдрических позиций, что связано с разными способами

упорядочения М-катионов, и в метрике элементарных ячеек, что отражается на порошковых рентгенограммах. В структуре перрьеритового типа имеются три независимых М-позиции, в двух из которых (М2 и М3) у всех известных к настоящему времени представителей доминирует Ti, а в позиции М1 – двухвалентные ( $Fe^{2+}$ ) или четырехвалентные (Ti, Zr) катионы. В структуре собственно чевкинитового типа неэквивалентных М-позиций уже четыре: позиции М2, М3 и М4 заселены в основном тоже Ti, хотя в некоторых случаях в них могут преобладать  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  или  $Cr^{3+}$ , тогда как в позиции М1 доминируют различные двух- или трехвалентные катионы ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , Mg,  $Fe^{3+}$ ). Элементарные ячейки минералов перрьеритового и чевкинитового типов отличаются величиной угла  $\beta$ : она составляет  $113\text{--}114^\circ$  у первых и  $100\text{--}101^\circ$  у вторых.

Дингдаохенгит-(Ce)  $Ce_4Fe^{2+}Ti_2Ti_2(Si_2O_7)_2O_8$ , относящийся к структурному типу собственно чевкинита, был впервые найден и описан на месторождении железа и редких земель Баян Обо, расположенном в автономном районе Внутренняя Монголия, Китай (Xu et al., 2008). Дингдаохенгит-(Ce) является диморфом перрьерита-(Ce), а от остальных минералов структурного типа чевкинита отличается по химическому составу и способу упорядочения М-катионов: в позиции М1 у дингдаохенгита-(Ce) доминирует  $Fe^{2+}$ , а в М2 – Ti.

Нами достоверный дингдаохенгит-(Ce) установлен в образцах, собранных осенью 2014 года одним из авторов (С. Епанчинцевым) на Обуховском увале, приблизительно в 0.5 км восточнее станции Бурлак железной дороги Кыштым – Карабаш, Карабашский горный округ, Челябинская область, Южный Урал. В геологическом отношении копи Обуховского увала находятся в южной части Увильдинской полосы щелочных пород, в середине Ильменогорско-Вишневогорского щелочного комплекса. В 1950-х годах на Обуховском увале В.Н. Авдониным с коллегами проводились исследовательские работы, в ходе которых было пройдено множество разведочных канав, вскрывших на большой площади сиенит-пегматитовые жилы. В одной из таких, ныне полностью заросших и заплывших канав и были найдены образцы с дингдаохенгитом-(Ce).

Минерал находится в сиенитовом пегматите. Он образует в микроклине и альбите редкие изометричные зерна (рис. 1) до 2 мм черного цвета с сильным смоляным блеском, коричневой чертой и раковистым изломом. Уральский дингдаохенгит-

(Ce) в зернах непрозрачен, а в очень тонких осколках просвечивает коричнево-черным цветом. В изученных зернах дингдаохенгит-(Ce) часто оказывается переходным по составу к чевкиниту-(Ce) и сростается с гидроксикальциопирохлором и уранпирохлором. Также в данной ассоциации установлены La-доминантный аналог чевкинита-(Ce), минералы ряда эшинит-(Ce) – ниобозшинит-(Ce), монацит-(Ce), торит, рутил, геденбергит и поздний опал.

Исследование уральского дингдаохенгита-(Ce) выполнено в лабораториях Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (г. Москва) и Департамента наук о Земле Университета г. Падуя, Италия.

Найденный нами минерал оказался метамиктным и, как результат, полностью рентгеноаморфным, что в целом весьма типично для членов группы чевкинита, поэтому его рентгеновские характеристики были получены на прокаленном материале. Для восстановления кристаллической структуры минерала его зерна размером до 0.1 мм были подвергнуты нагреванию в течение трех часов при температуре  $900^\circ\text{C}$ ; следующие два часа они медленно остывали до температуры  $500^\circ\text{C}$ , после чего были вынуты из печи и через 15 минут изучены методом монокристаллической рентгеновской дифрактометрии. Рентгенодифракционные данные получены на монокристалльном дифрактометре Agilent Supernova с детектором Pilatus 200K Dectris, на  $Mo\ K\alpha$  – излучении, при ускоряющем напряжении  $50\text{ кВ}$  и токе  $0.8\text{ мА}$ . Съемка проводилась по методу Гандольфи, расстояние образец–детектор  $68\text{ мм}$ , время экспозиции  $60\text{ мин}$ .

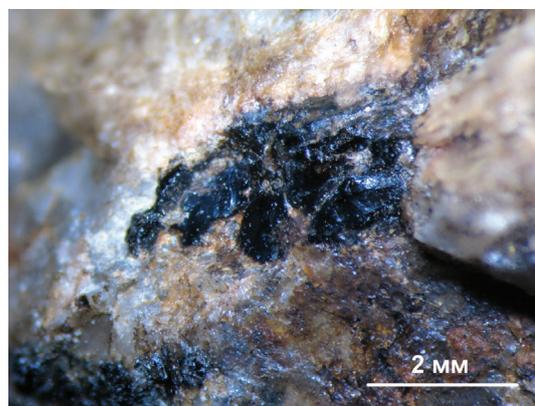


Рис. 1. Зерна черного дингдаохенгита-(Ce) в полевошпате.

Fig. 1. Black dingdaohengite-(Ce) in feldspar matrix.

Рефлексы полученной порошкограммы хорошо индицируются в моноклинной элементарной ячейке чевкинитового, но не перреритового типа. Рассчитанные по порошковым данным параметры ячейки:  $a = 13.522(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.705(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.019(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.72(1)^\circ$ ,  $V = 835.3(1) \text{ \AA}^3$ .

Также минерал исследован методами сканирующей электронной микроскопии (CamScan 4D с энергодисперсионным спектрометром Oxford Link ISIS) и волново-дисперсионного электронно-зондового анализа (Camebax SX-50). Количественные анализы выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока электронного зонда 20 нА, времени накопления импульсов на пике 10 с, на фоне – 5 с; диаметр электронного зонда на поверхности образца – 2 мкм.

Данные по химическому составу дингдаохенгита-(Ce) приведены в таблице 1. Распределение октаэдрически координированных катионов по М-позициям и отнесение данных составов к дингдаохенгиту-(Ce) осуществлялось по аналогии со структурно изученным образцом из Баян Обо (Xu et al., 2008). При расчете эмпирических формул сначала заполнялись позиции М3 и М4 – титаном и ниобием или только титаном (ан. 5) и позиция М1 – двухвалентным железом, а при  $\text{Fe}^{2+} < 1$  а.ф. (ан. 1) еще и частью магния. Оставшиеся катионы – Ti,  $\text{Fe}^{2+}$ , Al, Mg – помещались в смешанную позицию М2. Доминирование в последней титана над остальными катионами явилось основанием для отнесения конкретного химического состава к дингдаохенгиту-(Ce). Все формулы рассчитаны на 4 атома Si и 22 атома O; все железо по балансу зарядов соответствует  $\text{Fe}^{2+}$ .

Отметим, что химический состав зерен изучался как до, так и после их нагревания и восстановления кристаллической структуры минерала. Отожженные и изученные методом монокристаллической рентгеновской дифрактометрии зерна существенно деформировались и приобрели пористость, хорошо видимую на РЭМ-фотографиях (рис. 2), однако химический состав их при этом практически не изменился, что говорит в пользу тождественности исходной и восстановленной структур уральского дингдаохенгита-(Ce).

Как отмечалось выше, в найденных образцах с Обуховского увала дингдаохенгит-(Ce) образует ряд твердых растворов с чевкинитом-(Ce); в последнем больше железа, и расчет формул показывает, что оно доминирует над титаном и другими катионами в смешанно-заселенной позиции М2.

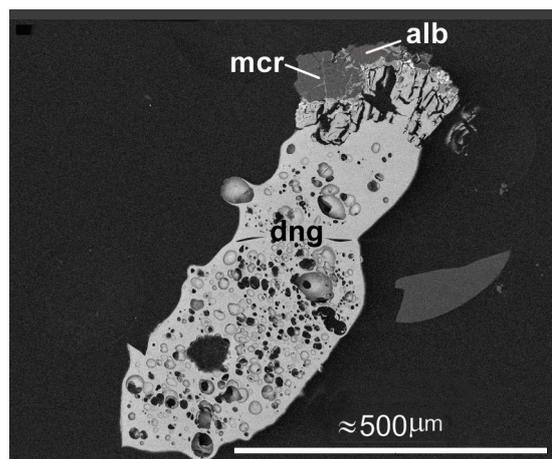


Рис. 2. Морфология зерна дингдаохенгита-(Ce) после его нагревания и изучения методом монокристаллической рентгеновской дифрактометрии (фото в отраженных электронах). Обозначения: dng – дингдаохенгит-(Ce), mcr – микроклин, alb – альбит.

Fig. 2. BSE image of dindaohengite-(Ce) grain after heating and single-crystal X-ray diffraction study. Abbreviations: dng – dindaohengite-(Ce), mcr – microcline, alb – albite.

Статистика наших электронно-зондовых анализов показывает, что чевкинит-(Ce) здесь гораздо более распространен: из двух десятков изученных зерен, дингдаохенгит-(Ce) обнаружен только в трех, тогда как в остальных участках, отвечающие ему по составу, не отмечены.

Редкость дингдаохенгита-(Ce) по сравнению с чевкинитом на Обуховском увале коррелирует с относительной распространенностью этих двух минеральных видов в целом.

Помимо первой находки в Китае, дингдаохенгит-(Ce) был в 2013 году достоверно установлен одним из авторов настоящей статьи (А. Касаткиным) в образцах с горы Малога, район Зомба, Малави. Нашу нынешнюю находку, таким образом, можно считать первой в России и третьей в мире.

Сравнительные характеристики дингдаохенгита-(Ce) из трех разных мест его нахождения приведены в таблице 2.

Отметим некоторые отличия в химическом составе российского дингдаохенгита-(Ce) от зарубежного материала. В последнем практически нет (Китай) или совсем нет (Малави) тория, который и «отвечает» за метамиктное состояние минерала. В силу этого, образцы из Китая и Малави – кристаллические, и их рентгеновские характеристики

Таблица 1

## Химический состав дингдаохенгита-(Ce) с Обуховского увала

Table 1

## Chemical composition of dingdaohengite-(Ce) from Obukhovskiy Uval

№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	средн.1-7
Компонент	Мас. %							
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.26	12.00	15.57	17.13	12.84	15.39	14.91	14.73
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.17	28.56	25.01	24.25	26.96	23.84	25.26	25.72
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50	2.88	2.35	2.06	2.94	1.06	1.80	1.94
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	1.16	-	1.04	8.58	0.82	0.86	1.83
CaO	4.13	2.65	3.50	2.48	-	3.77	2.97	2.79
ThO <sub>2</sub>	2.38	1.61	1.68	1.89	-	3.44	3.77	2.11
FeO	5.22	7.81	6.07	7.67	10.18	6.08	7.13	7.17
MgO	1.95	1.25	2.46	1.34	0.50	2.78	2.00	1.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.94	0.03	-	0.86	-	1.06	2.26	0.74
TiO <sub>2</sub>	21.95	19.99	21.15	19.75	18.41	14.32	13.60	18.45
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.12	1.46	1.49	1.27	-	7.15	6.72	2.74
SiO <sub>2</sub>	20.53	19.47	20.08	19.75	18.60	19.67	19.81	19.70
<b>Сумма</b>	<b>100.51</b>	<b>98.87</b>	<b>99.36</b>	<b>99.49</b>	<b>99.01</b>	<b>99.38</b>	<b>101.09</b>	<b>99.67</b>
Коэффициенты формул, расчет на Si <sub>4</sub> O <sub>22</sub>								
La	1.10	0.91	1.14	1.28	1.02	1.15	1.11	1.10
Ce	1.87	2.15	1.82	1.80	2.12	1.77	1.87	1.91
Pr	0.04	0.22	0.17	0.15	0.23	0.08	0.13	0.14
Nd	0.03	0.09	-	0.08	0.66	0.06	0.06	0.13
Ca	0.86	0.58	0.75	0.54	-	0.82	0.64	0.61
Th	0.11	0.08	0.08	0.09	-	0.16	0.17	0.10
<b>ΣA</b>	<b>4.01</b>	<b>4.03</b>	<b>3.96</b>	<b>3.94</b>	<b>4.03</b>	<b>4.04</b>	<b>3.98</b>	<b>3.99</b>
Fe <sup>2+</sup>	0.85	1.34	1.01	1.30	1.83	1.03	1.20	1.22
Mg	0.57	0.38	0.73	0.40	0.16	0.84	0.60	0.53
Al	0.22	0.01	-	0.21	-	0.25	0.54	0.18
Ti	3.21	3.09	3.17	3.01	2.98	2.19	2.06	2.82
Nb	0.10	0.14	0.13	0.12	-	0.66	0.61	0.25
<b>ΣM</b>	<b>4.95</b>	<b>4.96</b>	<b>5.04</b>	<b>5.04</b>	<b>4.97</b>	<b>4.97</b>	<b>5.01</b>	<b>5.00</b>
Si	4	4	4	4	4	4	4	4
O	22	22	22	22	22	22	22	22

Эмпирические формулы с учетом распределения октаэдрически координированных катионов по M-позициям

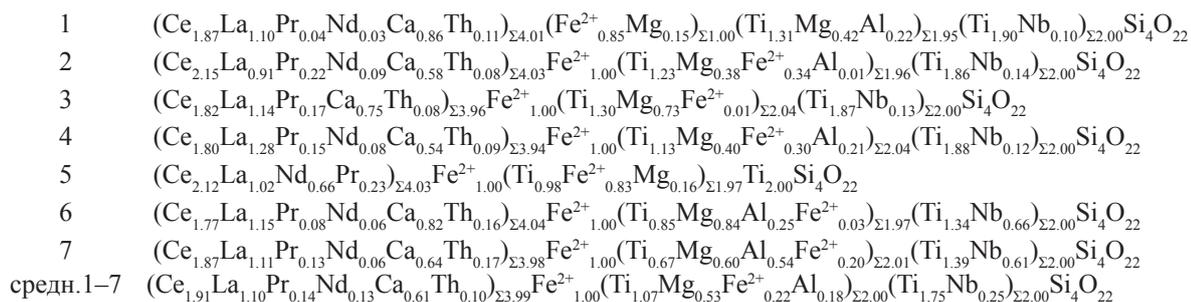


Таблица 2

Сравнительные данные для дингдаохенгита-(Се) из Баян Обо, Китай, г. Малоза, Малави и Обуховского увала, Южный Урал, Россия

Table 2

Comparative data for dingdaohengite-(Ce) from Bayan Obo, China, Mount Malosa, Malawi and Obukhovskiy Uval, S. Urals, Russia

Характеристика	Баян Обо, Китай	Малоза, Малави	Обуховский увал, Ю. Урал
Эмпирическая формула	$(\text{Ce}_{2.13}\text{La}_{1.49}\text{Ca}_{0.48}\text{Th}_{0.01})_{\Sigma 4.11}$ $(\text{Ti}_{2.84}\text{Fe}^{2+}_{1.47}\text{Mg}_{0.41}\text{Fe}^{3+}_{0.26}\text{Nb}_{0.04})_{\Sigma 5.03}$ $\text{Al}_{0.01}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$	$(\text{Ce}_{2.11}\text{La}_{1.01}\text{Nd}_{0.66}\text{Pr}_{0.22}\text{Sm}_{0.02})_{\Sigma 4.02}$ $(\text{Ti}_{2.81}\text{Fe}^{2+}_{1.33}\text{Mg}_{0.42}\text{Fe}^{3+}_{0.40})_{\Sigma 4.96}$ $(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$	$(\text{Ce}_{1.91}\text{La}_{1.10}\text{Pr}_{0.14}\text{Nd}_{0.13}\text{Ca}_{0.61})_{\Sigma 3.99}$ $\text{Th}_{0.10}(\text{Ti}_{2.82}\text{Fe}^{2+}_{1.22})_{\Sigma 5.00}$ $\text{Mg}_{0.53}\text{Al}_{0.18}\text{Nb}_{0.25}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$
$a, \text{Å}$	13.4656(15)	13.432(2)	13.522(1)
$b, \text{Å}$	5.7356(6)	5.7507(8)	5.705(6)
$c, \text{Å}$	11.0977(12)	11.073(1)	11.019(1)
$\beta, ^\circ$	100.636(2)	100.82(1)	100.72(1)
$V, \text{Å}^3$	842.39(46)	840.2(3)	835.3(1)
Морфология и физические свойства	Короткопризматические и толстотаблитчатые кристаллы черного цвета до 1.5 см, просвечивающие, с полуметаллическим до металлического блеском, коричневой чертой и раковистым изломом	Пластинчатые кристаллы темно-коричневого цвета до 4 мм, непрозрачные, с полуметаллическим блеском, коричневой чертой и раковистым изломом	Зерна черного цвета до 2 мм, непрозрачные, с сильным смоляным блеском, коричневой чертой и раковистым изломом
Источник	Xu et al., 2008	Настоящая работа	Настоящая работа

были получены обычным путем, без нагревания материала. Уральский дингдаохенгит-(Се) является самым маложелезистым (7.2 мас. % FeO против 10.0 мас. % и 10.2 мас. % оксида общего железа, измеренного как FeO, соответственно для образцов из Китая и Малави). При этом, в отличие от образцов из Баян Обо и Малозы, всё железо в уральском дингдаохенгит-(Се) скорее всего находится в двухвалентном состоянии. В его составе фиксируются существенные примеси высоковалентных катионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$ , не оставляющие места для  $\text{Fe}^{3+}$ .

### Благодарности

Авторы выражают искреннюю признательность И.В. Пекову за замечания, высказанные при подготовке настоящей статьи.

### Литература

- Чуканов Н.В., Бласс Г., Пеков И.В., Белаковский Д.И., Ван К.В., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Перрьерит-(La)  $(\text{La,Ce,Ca})_4\text{Fe}^{2+}(\text{Ti,Fe})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$  – новый минеральный вид из вулканического района Айфель, Германия // Записки РМО. 2011. № 6. С. 34–44.
- Xu J., Yang G., Li G., Wu Z., Shen G. Dingdaohengite-(Ce) from the Bayan Obo REE-Nb-Fe Mine, China: Both a true polymorph of perrierite-(Ce) and a titanite analog at the C1 site of chevkinite subgroup // American Mineralogist. 2008. V. 93. P. 740–744.

Поступила в редакцию 20 апреля 2015 г.