

А. С. ПАВЛЕНКО, Л. П. ОРЛОВА, М. В. АХМАНОВА

## ЦЕРФОСФОРХАТТОНИТ — МИНЕРАЛ ГРУППЫ МОНАЦИТА

В известных силикатах и фосфатах тория и р.з.э. кристаллизующихся в структуре монацита, изоморфизм в катионной и особенно анионной частях весьма ограничен. Так, по литературным данным (Bowie, Horne, 1953) максимальное содержание  $\text{ThO}_2$  в монаците составляет 28,20 вес. % и  $\text{SiO}_2$  — 6,09%. В чералите  $(\text{TR}, \text{Th}, \text{Ca}, \text{U}) \cdot (\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$ , который рассматривается как промежуточный член в ряду монацит — синтетический  $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ , содержание  $\text{ThO}_2$  возрастает до 31,50% при содержании  $\text{SiO}_2$  — 2,1%. С другой стороны, в хаттоните (Hutton, 1951)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  составляет лишь 2,6%, а  $\text{P}_2\text{O}_5$  отмечен в виде следов.

В 1956 г. нами был обнаружен минерал примерно с равным содержанием монацитового и хаттонитового компонентов, в котором, как мы увидим далее, содержание  $\text{ThO}_2$  находится в простом стехиометрическом отношении к содержанию  $\text{SiO}_2$ . Минерал был встречен в юго-восточной Сибири в амазонитовом пегматите совместно с колумбитом, фергюсонитом и цирконом. Пегматит залегает в виде изометричного штока среди мраморов, слабо дифференцирован, сложен микроклином — амазонитом и кварцем с незначительной примесью мусковита. Структура породы пегматоидная и блоковая. Альбитизация отсутствует. Из вторичных процессов отмечена лишь слабая серицитизация по трещинкам в микроклине.

Минерал встречается в виде отдельных, хорошо образованных кристалликов размером от микроскопических до 2 см, в одном случае найдена друза. По внешнему облику копьевидные и клиновидные кристаллы минерала похожи на кристаллы монацита. Цвет минерала от светло-желтого до красно-бурого; блеск смолистый до матового; твердость немного выше 5; удельный вес 5,06 (микрорепрометрическое определение Р. Котиной).

Под микроскопом при одном николе минерал имеет желтоватую окраску, очень высокий рельеф и обнаруживает грубую неправильную трещиноватость. Правильные системы спайности отсутствуют. В скрещенных николях наблюдается чередование изотропизированных и анизотропных участков, образующих своего рода сеть (рис. 1). Анизотропные участки имеют невысокое двулучепреломление с  $n_g = 1,825$  и  $n_p = 1,821$ ; показатель изотропных колеблется в пределах 1,823—1,820;  $+2V = 20-21^\circ$ ; в коноскопе наблюдается слабая дисперсия  $r < v$  (такая же как у монацита и хаттонита).

Минерал достаточно интенсивно замещается редкоземельным фтор-карбонатом, который на основании оптических свойств ( $n_e = 1,770$ ;  $n_o = 1,670$ ) и дебаеграмм был идентифицирован как паразит. Паразит образует корочки на поверхности минерала и развивается по трещинкам

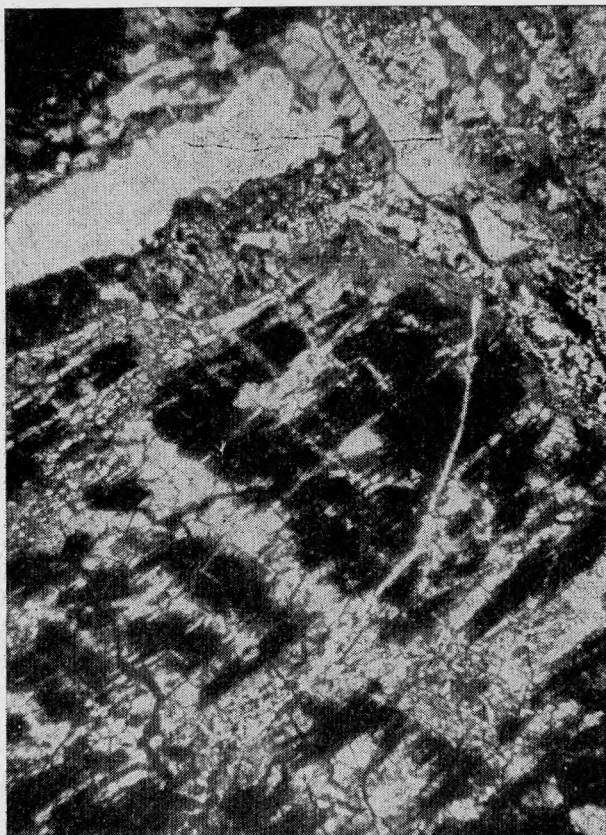


Рис. 1. Микрофотография церхаттонита.  $\times 30$ , николи скрещены

и в виде субмикроскопических выделений (см. рис. 1). Выделения паразита сопровождаются бурыми ореолами тонкодисперсных окислов железа. Кроме того в крупных кристаллах минерала обнаружены мелкие прожилки микроклина и серицита.

На дебаеграммах минерал дает отчетливую дифракционную картину, очень близкую к дебаеграммам монацита и хаттонита (табл. 1). Значения всех межплоскостных расстояний и, следовательно, параметры ячейки лежат в пределах, приводимых в литературе для различных монацитов, и наиболее сходны с дебаеграммами торийсодержащего монацита из Ратнапура и хаттонита.

Слабое влияние химического состава на структурные параметры в минералах группы монацита отмечалось многими исследователями, и в этом отношении наш минерал не составляет исключения. Действительно, как показывают данные табл. 2, параметры и объемы ячеек монацитов разного состава, а также чералита (Bowie, Horne, 1953) и хаттонита укладываются в значения для ряда  $\text{LaPO}_4\text{—NdPO}_4$  (Monney, Pabst, 1951). Изучение природных монацитов с колебаниями в содержании  $\text{ThO}_2$  от 2,00 до 7,33% и  $\text{SiO}_2$  — от 0,60 до 1,68% подтвердило зависимость структуры монацитов только от вариаций отношения  $\text{La} : (\text{Sm} + \text{Gd} + \text{U} + \text{Y})$  и независимость ее от содержания Th (Flinter, Butter, Harral, 1963). Объяснение этим фактам следует искать в соотношениях радиусов ионов в минералах

Таблица 1

## Дебаграммы минералов группы монацита и перфосфохаттонита

Гидротермальный хаттонит (Костерин, Зуев, 1962)		Монацит * (Семенов, 1963)		Монацит (Pabst, 1961)		Монацит (Михсев, 1957)		Перфосфохаттонит **		Хаттонит (Pabst, 1957)			
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d		
				4	5,19	4	5,23					3	5,23
				4	4,66	4	4,72			5	4,69	5	4,71
				6	4,17	6	4,17			4	4,19	6	4,23
				6	3,51	5	3,52	3	3,54	5	3,52	4	4,53
				8	3,29	7	3,31	5	3,31	6	3,28	6	3,29
4	3,07	3	3,14	10	3,10	10	3,09	10	3,11	10	3,09	8	3,09
				4	2,98	2	2,99	4	2,99	1	2,96	3	2,98
2	2,85			10	2,87	7	2,88	9	2,88	8	2,86	7	2,89
3	2,66	2	2,67	6	2,61	2	2,61	3	2,61	1	2,60	3	2,65
				6	2,44	3	2,45	3	2,45	1	2,44	1	2,44
				6	2,40			2	2,42				
				1	2,34			2	2,35				
		2	2,23	1	2,25			1	2,26	2	2,25		
				6	2,19	4	2,19	7	2,18	4	2,18	4	2,19
		2	2,14	8	2,14	6	2,13	8	2,15	4	2,13	2	2,15
								8	2,13			3	2,11
5	1,98	6	1,93	8	1,97	5	1,97	6	1,97	2	1,96	4	1,95
				3	1,95	1	1,96	3	1,94				
				6	1,90	2	1,90	3	1,90	3	1,89	3	1,89
				8	1,87	6	1,87	7	1,86	3	1,84	3	1,86
8	1,83	2	1,84	3	1,81	2	1,80	2	1,80	1	1,79	2	1,81
				6	1,77	4	1,76	5	1,76	1	1,76	2	1,78
				8	1,75	6	1,75	6	1,74	6	1,75	4	1,75
				6	1,67	4	1,69	7	1,69	2	1,69	2	1,69
				4	1,63	1	1,63	3	1,63				
				6	1,61	1	1,60	5	1,60	1	1,60	3	1,60
				6	1,54	4	1,54	4	1,54	1	1,53	3	1,55
				6	1,49			2	1,47	2	1,49		
				4	1,46			2	1,46	3	1,46	3	1,44

\* В таблице опущены линии со следующими d: 4,11; 2,53; 2,03; 2,02; 2,00; 1,83; 1,72; 1,71; 1,59.

\*\* В таблице опущены линии, отвечающие паразиту.

Таблица 2

## Параметры ячеек минералов группы монацита

Минерал	a	b	c	$\beta$	V, Å <sup>3</sup>
Монацит	6,79	7,04	6,47	104°4'	299
Монацит	6,76	7,00	6,42	103°10'	296
LaPO <sub>4</sub>	6,89	7,05	6,48	103°34'	306
CePO <sub>4</sub>	6,71	6,92	6,36	103°28'	287
Чералит	6,74	7,00	6,43	104°24'	293
Хаттонит	6,80	6,96	6,54	104°55'	299

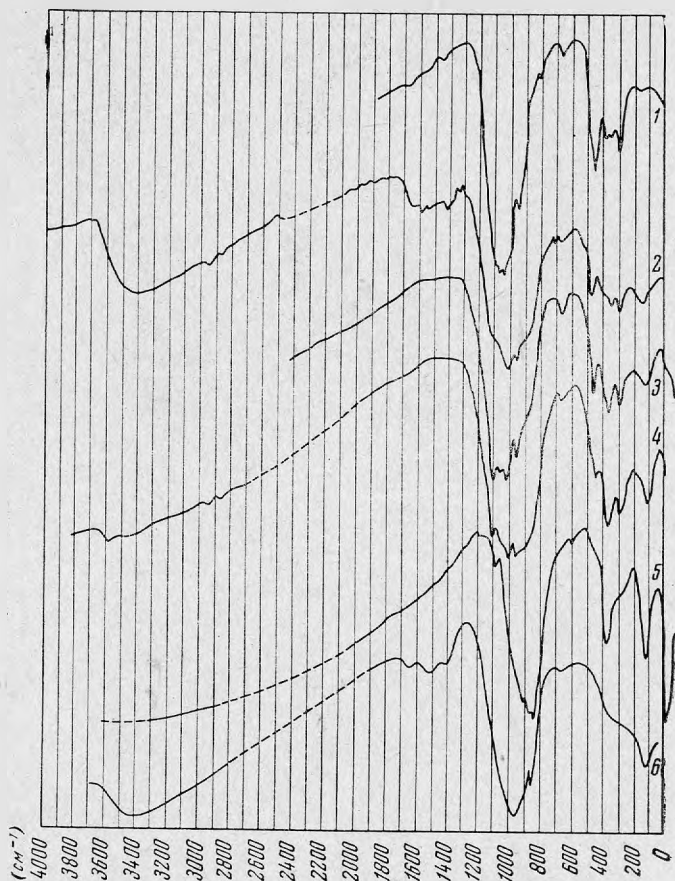


Рис. 2. ИК-спектры церхаттонита, монацита и торита  
 1 — монацит; 2 — церхаттонит; 3 — церхаттонит, прокаленный при 850° С;  
 4 — церхаттонит, прокаленный при 1000° С; 5 — торит, прокаленный  
 при 850° С; 6 — торит

группы монацита. Замещение  $\text{Ce}^{4+}(1,07\text{Å}) - \text{P}^{5+}(0,35\text{Å})$  на  $\text{Th}^{4+}(1,02\text{Å}) - \text{Si}^{4+}(0,37\text{Å})$ , очевидно, не будет изменять параметры и объем элементарной ячейки. Заметные изменения, как и следует ожидать, происходят лишь при изовалентных замещениях ионов с существенно различными радиусами (например,  $\text{La}^{3+} - 1,14\text{Å} \rightarrow \text{Nd}^{3+} - 1,04\text{Å}$ ). (Радиусы ионов даны по Аренсу.)

В ИК-спектре минерала (рис. 2, 2) проявлены полосы, характерные, с одной стороны, для спектра монацита (рис. 2, 1) и, с другой — торита (рис. 2, 6), особенно прокаленного до 850° С (рис. 2, 5). Последнее может быть связано с переходом торита при 715—950° С в моноклинную модификацию (Pabst, 1952). Полосы в областях 545, 625, 970 и 1100  $\text{см}^{-1}$  (табл. 3) по аналогии со спектром монацита могут быть связаны с валентными и деформационными колебаниями  $\text{PO}_4$ -тетраэдров. Полосы поглощения  $\text{SiO}_4$ -групп (1000, 880, 460  $\text{см}^{-1}$ ) выражены в спектре минерала довольно слабо, что вообще характерно для изотропизированных, метамиктных минералов (Ахманова, Леонова, 1963). При прокаливании минерала, так же как и в случае торита, полосы поглощения  $\text{SiO}_4$ -групп усиливаются, в то время как полосы  $\text{PO}_4$ -групп сохраняют прежнюю интенсивность

Таблица 3

## Частоты поглощения минералов в ИК-области

Минерал	№ кривой на рис. 2	Частоты поглощения, см <sup>-1</sup>								
		$\delta_1 (as) SiO_4$	$\delta_1 (as) PO_4$	$\delta_2 (as) PO_4$	$\nu_1 (s) SiO_4$	$\nu_2 (as) SiO_4$	$\nu_2 (as) PO_4$	*	$\delta H_2O$	$\nu (s), \nu (as) H_2O$
Церфосфорхаттонит	2	460 ср.	545 сл.	5650 сл. 625 сл.	880 пл.	965 сл. 1000 с.	1120 пл.	1390, 1420 сл.	1550— 1650 сл. ш. р.	2800— 3700 с. ш. р.
» , прокал. 850° С	3	450 ср.	545 сл.	585 ср. 625 сл.	870 пл.	970 сл. 1000	1110 сл.	1400 о. сл.	1650 о. сл.	3300—3600 о. сл. ш. р.
» , прокал. 1000° С	4									
Монацит	1	475 о. сл. ш.	545 ср.	565—585 сл. 625 с. рз.		970 сл. рз.	1080— 1100 о. с.			
Торит	6	460 ср.	580 пл.		870 сл.	970— 1000 о. с.		1400 ср.	1520— 1650 ср.	3000— 3600 о. сл.
Торит, прокал. 850° С	5	450 с.	540 пл.	585 с.	860 о. с.		1100 сл.*			

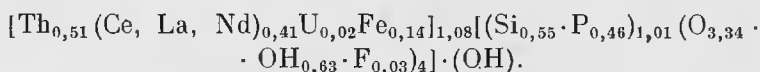
Обозначения:  $\nu$  — валентные колебания;  $\delta$  — деформационные колебания; (s) — симметричные колебания; (as) — асимметричные деформационные колебания; о. сл. — очень слабая; сл. — слабая; ср. — средняя; пл. — плечо; с. — сильная; о. с. — очень сильная; ш. — широкая; р. — размытая; рз. — резкая.

\* — Полосы поглощения  $CO_3^{2-}$ -иона в паразите.

(рис. 2,2, 4). Следовательно, большая устойчивость  $\text{PO}_4$ -групп по сравнению с группами  $\text{SiO}_4$  в торийсодержащих минералах проявляется не только в простых соединениях типа монацита и торита, но и в минерале с комплексным анионным составом.

После прокаливания в спектре минерала исчезают полосы воды в областях 1550—1650 и 2800—3700  $\text{см}^{-1}$ .

Химический состав минерала представлен в табл. 4. Содержания индивидуальных р.з.э. рассчитаны по данным рентгеноспектрального анализа, выполненного Н. В. Туранской. В анализированном материале содержится 1,59%  $\text{CO}_2$ , что обусловлено неотделимой примесью тонкодисперсного паразита. При расчете формулы минерала вычли 119 молей  $\text{CaO}$ , по 238 молей  $\text{TR}_2\text{O}_3$  и F и 119 + 238 молей  $\text{CO}_2$ , соответствующих составу паразита. Последовательность расчета приводится в табл. 4. Простые стехиометрические отношения компонентов получаются при расчете формулы минерала на 5, а не на 4 атома кислорода, что связано с достаточно высоким содержанием воды ( $\text{H}_2\text{O}^+ = 4,43$ ). Формула минерала имеет вид:



Состояние воды в минерале требует специального изучения, однако по ряду соображений ее скорее следует рассматривать как воду, захваченную при частичном метамиктном распаде минерала. В первую очередь об этом говорит полная идентичность дебаеграммы минерала дебаеграммам безводных монацита и хаттонита. В ИК-спектрах минерала имеются полосы поглощения, характерные для  $\text{H}_2\text{O}$ -групп (1550—1650 и 2800—3700  $\text{см}^{-1}$ ), которые резко ослабляются при прокаливании, и отсутствуют полосы  $\text{OH}$ -групп. Наличие в гидротермальном метамиктном хаттоните (Костерин, Зуев, 1962) 11,9%  $\text{H}_2\text{O}$ , выделяющейся при 200°С, позволяет предполагать аналогичную природу воды и в нашем минерале. Валентности катионов в формуле минерала (в сумме 8,27) могут быть с достаточным приближением скомпенсированы одним кислородом без привлечения гидроксильной воды. Ульянов (1963), проводивший исследование искусственных церортофосфатов, указывает, что соединения типа  $9\text{CePO}_4\cdot\text{Ce}(\text{OH})_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $9\text{CePO}_4\cdot\text{Ce}(\text{OH})_3$  являются полуаморфными, а водосодержащие фосфаты  $\text{CePO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CePO}_4\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , так же как и  $\text{CePO}_4$ , — кристаллическими. Все это позволяет принять для описываемого минерала формулу типа  $\text{ABX}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , предложенную И. Д. Борнеман-Старынкевич:



Упрощенная безводная формула, предложенная Е. И. Семеновым (1963, стр. 117) на основании знакомства с материалами данной статьи до ее опубликования, имеет вид:



По рекомендации Э. М. Бонштедт-Куплетской минерал рационально назвать церфосфорхаттонитом.

Установление церфосфорхаттонита с почти равными содержаниями монацитового и хаттонитового компонентов ставит вопрос о существовании непрерывного изоморфного ряда между этими минералами. В пользу существования подобного ряда говорит тот факт, что составы природных монацитов и чералита описываются компонентами  $4\text{CePO}_4\text{—}4\text{ThSiO}_4\text{—}2\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ , предложенными С. Х. Бове и Дж. Е. Хорном (Bowie,

Таблица 4

## Химический состав и расчет формулы церфосфорхаттонита

Компоненты	Вес. %	Молекулярный вес	Молекулярное количество ( $\times 10^4$ )	Атомное количество ( $\times 10^4$ )	Атомное количество за вычетом паразита	Атомное количество кислорода	Число атомов кислорода, рассчитанное на 5	Атомные количества
ThO <sub>2</sub>	40,56	264	1536	1536	1536	3075	1,02	0,51
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,85	328	360	720	1486	1248	0,62	0,41
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,51	326	138	276				
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,47	330	44	88				
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,64	337	167	334				
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,19	349	34	68				
CaO	0,67	56	119	119				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,35	160	209	418	418	627	0,21	0,14
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1,63	842	19	57	57	152	0,05	0,02
PbO	0,34	223	15	15	15	15	0,005	0,005
(Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	442	2	4	4	10	0,003	0,001
SiO <sub>2</sub>	10,05	60	1672	1672	1672	3344	1,10	0,55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,00	142	704	1408	1408	3520	1,16	0,46
CO <sub>2</sub>	1,59	44	361	361	(14)	—	—	—
F	0,67	19	352	—	—	114	0,03	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	4,43	18	2461	4922	4922	2461	0,81	1,63
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	(2,03)	18	(1127)	—	—	—	—	—
— O = F <sub>2</sub>	100,09 0,28 99,81					15190 57 15133	5,0184 0,0188 4,996	

Ногне, 1953). В то же время, имеются составы торийсодержащих монацитов, а также гидротермального редкоземельного хаттонита (Костерин, Зуев, 1962), которые не могут быть получены с помощью указанных компонентов. Простое стехиометрическое отношение компонентов  $\text{CePO}_4$  и  $\text{ThSiO}_4$  (1 : 1) в церфосфорхаттоните позволило предположить Е. И. Семёнову (1963) существование в нем упорядоченности, подобной упорядоченности двойных солей. Таким образом, вопрос о кристаллохимической природе церфосфорхаттонита и изоморфизме в моноклинных редкоземельно-ториевых силикофосфатах требует дальнейшего изучения. К сожалению, структурная идентичность хаттонита и монацита не позволяет использовать при решении этого вопроса обычные методы рентгеноструктурного исследования природных объектов. Поскольку монацит и хаттонит легко синтезируются (Fronde! и др., 1954), то немалую роль здесь могут сыграть экспериментальные исследования.

Нахождение церфосфорхаттонита в слабодифференцированном незамещенном пегматите однозначно определяет его происхождение. Парагенезис церфосфорхаттонита с колумбитом, фергусонитом и цирконом указывает, что его выделение произошло на ранней, высокотемпературной стадии пегматитового процесса. Спектр р.з.э. в церфосфорхаттоните

Таблица 5  
Состав р.з.э. в минералах (в % от  $\Sigma\text{TR}$  в минерале)

Минерал	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Y
Церфосфорхаттонит . . . . .	48	48	6	23	5	—	—	—	—	—
Монацит из гранита . . . . .	24	43	6	22	5	—	—	—	—	—
Монацит из гранитного пегматита . .	27	40	5	19	4	3	2	—	—	—
Монацит из альбитизированного пегматитового шлора в граносените . .	39	46	3	10	1	—	—	—	—	—
Торит из альбитов, связанных с нефелиновыми сиенитами . . . . .	15	22	3	12	3	4	5	3	3	30
Торит из альбитизированных гранитов	—	—	—	1	1	4	14	3	7	70

(табл. 5) ближе всего к спектрам монацитов из гранитов и высокотемпературных пегматитов и резко отличается от состава р.з.э. в низкотемпературных метасоматических монацитах и торитах (Павленко, Вайнштейн, Туранская, 1959). Знаменательно, что даже в торите из альбититов, связанных с нефелиновыми сиенитами, состав р.з.э. оказывается значительно более иттриевым. Косвенным свидетельством того, что церфосфорхаттонит образуется при высокой температуре, служит также установленный Пабстом (1952) переход торита в моноклинную модификацию при 715—950° С. Естественно предположить, что изоморфная смесь, или двойная соль изоструктурных хаттонита и монацита, должна быть устойчивой именно при высоких температурах. В более низкотемпературных условиях компоненты церфосфорхаттонита образуют два самостоятельных минерала — монацит и торит, парагенезис которых наблюдался в альбитизированных гранитах и пегматитах.

В низкотемпературных условиях церфосфорхаттонит, вероятно, мало устойчив, о чем свидетельствуют его изотропизация и интенсивное замещение паризитом даже в очень свежем, неизмененном пегматите. С этими процессами связан вынос из минерала радиогенного свинца, что наблюдается также и в изотропизированных торитах (Зыков, Ступникова,



Павленко, Тугаринов, Орлова, 1964). Поэтому возраст минерала не мог быть определен свинцово-урано-ториевым методом. По аналогии в геологическом положении и минералогическом составе пегматита, содержащего перфосфорхаттонит, с другими амазонитовыми пегматитами этого региона его возраст можно принять в 420—450 млн. лет.

В заключение считаем долгом выразить благодарность Е. И. Семенову за ценные консультации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- А х м а н о в а М. В., Л е о н о в а Л. Л. Исследование метамиктного распада силикатов с помощью ИК-спектроскопии. Минералы СССР.— Труды Минер. музея, вып. 14, 1963.
- З ы к о в С. И., С т у п н и к о в а Н. И., П а в л е н к о А. С., Т у г а р и н о в А. И., О р л о в а Л. П. Абсолютный возраст интрузий Восточно-Тувинского региона и Енисейского кряжа.— Геохимия, 1961, № 7.
- К о с т е р и н В. В., З у е в В. Н. Гидротермальный хаттонит.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1962, 91, № 1.
- М и х е е в В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957.
- П а в л е н к о А. С., В а й н ш т е й н Э. Е., Т у р а н с к а я Н. В. О некоторых закономерностях поведения редких земель и иттрия в магматических и постмагматических процессах.— Геохимия, 1959, № 4.
- С е м е н о в Е. И. Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, 1963.
- У л ь я н о в А. И. Изучение реакций образования церортофосфатов.— Редкоземельные элементы. Изд-во АН СССР, М., 1963.
- B o w i e S. H. U., H o r n e Y. E. T. Cheralite, a new mineral of the monazite group.— Mineral. Mag., 1953, 30, N 221.
- F l i n t e r V. H., B u t l e r I. R., H a r r a l G. M. A study of alluvial monazite from Malaya.— Am. miner., 1963, 38.
- F r o n d e l C., C o l l e t t e R. L., R o s s V., B e r m a n E. Synthesis of uranium minerals U. S. Atomic Energy Comm., RME—3101, 1954.
- P a b s t A. Huttonite, a new monoclinic thorium silicate.— Am. miner., 1951, 36, N 1—2.
- P a b s t A. The metamict state.— Am. miner., 1952, 37, N 3—4.
- P a b s t A., H u t t o n C. O. Occurrence, optical properties and chemical composition of huttonite.— Am. miner., 1951, 36, N 1—2.