

УДК 549.66.08 (477)

В.С. Мельников, Е.Е. Гречановская

ПСЕВДОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ БРИТОЛИТА АЗОВСКОГО ЦИРКОНИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ: РОЛЬ МЕТАМИКТНОСТИ И МЕТАСОМАТОЗА

Бритолит — главный рудообразующий минерал Азовского цирконий-редкоземельного месторождения (Восточное Приазовье). Исследование его с помощью метода рентгенофазового анализа показало, что он — гетерогенное образование. Состав бритолита радикально изменился под действием радиоактивного излучения и углекислого метасоматоза. Новообразованные фазы в бритолите — бастнезит, флюорит и аморфный фосфат редкоземельных элементов, состав его соответствует рабдофаниту (Ce, REE)[PO₄]_{0,5}H₂O. Эти фазы образуют псевдоморфозу по бритолиту. Наличие в составе псевдоморфоз карбоната свидетельствует о том, что распад бритолита — не изохимический процесс. Бастнезит установлен во всех разновидностях метамиктного бритолита. Перекристаллизация метамиктного бритолита в смесь бастнезита, рабдофанита (монацита), флюорита и кварца происходит соответственно реакции: (REE, Ca)[SiO₄, PO₄]₃F + H₂CO₃ > REE[CO₃]F + REE[PO₄] + CaF₂ + SiO₂. Рентгенофазовый анализ продуктов прокаливания (450—920 °С) бритолита позволяет оценить степень метамиктизации структуры. Установлено, что в рудных зонах Азовского месторождения присутствуют разные по степени деструкции типы бритолита. Метамиктизация бритолита и перекристаллизация при автосоматическом действии флюида сопровождаются перераспределением лантаноидов. Нанокристаллический размер продуктов распада бритолита обеспечивает их высокую реакционную способность, что облегчает извлечение REE из руды.

E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com

Введение. Бритолит (Na, Ca, REE)₅[(Si, P) × O₄]₃ (F, OH) — это структурный аналог апатита. Два типа позиций атомов кальция в структуре апатита (Ca(I) и Ca(II)) с координацией (6O + 3O) и (6O + F) могут быть частично или полностью заполнены атомами Ca, Na, Sr, Ba, Mn, Pb, V, REE и U. Ионы с валентностью +1 и +2 преимущественно размещаются в семикратных позициях M(I), с валентностью +3 и +4 — в девятикратных позициях M(II).

Состав природного бритолита определяется в основном гетеровалентным изоморфизмом по схеме Si⁴⁺ + REE³⁺ > P⁵⁺ + Ca²⁺. Кристаллохимическая формула (Ca_{10-x}TR_x) × [P_{6-x}Si_xO₂₄](F, OH)₂ — самая простая. Она отображает содержание гексагональной (P63/m) элементарной ячейки с параметрами $a = 0,94-0,97$, $c = 0,67-0,70$ нм. Наличие в бритолите Th (до 12 % ThO₂) объясняется замещением кальция торием по схеме Th⁴⁺ +

+ 2Si⁴⁺ > Ca²⁺ + 2P⁵⁺. Таким образом, при замещении одного атома кальция торием для компенсации избыточного положительного заряда необходимо замещение двух атомов фосфора двумя атомами кремния.

Бритолит-(Ce) (La + Ce + Pr + Nd) встречается достаточно часто, тогда как абакумулит — бритолит, обогащенный тяжелыми лантаноидами (HREE) — редкий минерал. Возможно, причиной тому служат низкое кларковое содержание тяжелых лантаноидов и специфические условия их образования. Промежуточные члены ряда бритолит-(Ce) — бритолит-(Y) в природе не встречены.

Несмотря на кристаллохимическое подобие фтора и гидроксила, среди природных бритолитов более распространен флюобритолит.

Бритолит установлен в мариуполитах Октябрьского массива, метасоматитах Южно-Кальчикского массива, карбонатитах Черниговской зоны, сиените Ястребецкого штока [1—4]. В Азовском месторождении брито-

лит — рудообразующий минерал, главный концентрат редкоземельных элементов (REE) и иттрия [5]. Оритит, второстепенный минерал, содержащий редкоземельные элементы, встречается преимущественно в тесном сростании с бритолином.

В отличие от находок бритолита, описанных в литературе [1, 3, 4], бритолит Азовского цирконий-редкоземельного месторождения имеет магматическое происхождение [5]. Он кристаллизовался одним из первых и сингенетичен с цирконом. Высокая температура образования и достаточно широкий температурный интервал кристаллизации бритолита обусловили его относительно длительную кристаллизационную историю. Кристаллохимические особенности минерала — гетеровалентный изоморфизм, примеси радиоактивных Th и U, дефектность структуры, служат причиной неустойчивости бритолита при изменении *PT*-параметров среды. Предыдущими исследованиями установлено [5], что в результате метамиктного распада бритолит Азовского месторождения в большинстве случаев становится рентгеноаморфным. Если и встречаются кристаллические разновидности бритолита, то значения параметров его элементарной ячейки оказываются намного выше, чем у природного неметамиктного или синтетического бритолита. Это свидетельствует о необычном структурном состоянии минерала.

В результате применения рентгенофазового и микронзондового методов анализа установлено, что состав бритолита Азовского месторождения не соответствует индивидуализируемой минеральной фазе. Он представляет собой смесь нескольких фаз: бритолит + бастнезит + монацит + рабдофанит + церианит (очень редко), часть которых существует в метамиктном (рентгеноаморфном) состоянии [6]. Содержание собственно бритолита в смеси колеблется от нуля до десяти и более процентов. Бритолит из рудной зоны месторождения представлен полифазными псевдоморфозами по кристаллам гексагонального габитуса или выделениями произвольной формы.

Гетерогенность бритолита связана не только с существованием кристаллической и аморфной фаз, но также с присутствием других фаз. Часть из них образовалась из магматического расплава, другие возникли как результат изменения самого бритолита. Известно, что

степень кристалличности бритолита зависит от содержания тория. По преобладанию метамиктной или кристаллической фаз выделяют два типа бритолита: рентгеноаморфный и кристаллический. В рудных горизонтах Азовского месторождения их соотношение колеблется в широких пределах, к тому же разные типы бритолита сосуществуют в интервале в несколько десятков метров в пределах одного горизонта.

В связи с вышесказанным, возможно выделение структурно-химических типов бритолита по таким параметрам: уровень трансформации (количество неизмененного бритолита); фазовый состав псевдоморфоз; степень кристалличности новообразованных фаз.

Цель данной работы — определить фазовый состав псевдоморфоз, установить, как он зависит от первичного состава бритолита и восстановить условия образования псевдоморфоз по бритолину.

Материал и методы исследования. Монофракции бритолита отобраны из мест его максимальной концентрации в Азовском месторождении (керна скв. 19, 67, 52Т, 80 и 81), а также из концентрата технологической пробы РЗК-15. Во фракциях преобладают зерна кирпично-красной окраски с матовым блеском. Реже встречается фракция прозрачных светло-красных до оранжевых зерен с сильным стекляннным блеском, близким к алмазному. Зёрна желтого или светло-коричневого цвета разной прозрачности встречаются очень редко. Рентгеновский анализ монофракций бритолита выявил определенные различия их фазового состава.

Размер кристаллов колеблется в широких пределах — от микроскопического (<0,05 мм) до 10—15 мм. Меньшие по размеру кристаллы сильно разрушены. Бритолит в виде включений в цирконе имеет ограниченную форму.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CuK α излучение). Обзорная дифрактограмма записывалась со скоростью 1—2 град/мин. Если на дифрактограмме присутствовали рефлексии кристаллической фазы и их количество было достаточным для расчёта параметров элементарной ячейки, их сканировали со скоростью 0,25 град/мин. В качестве эталонов использованы кремний и германий. В том случае, когда материал оказывался рентгеноаморфным (метамиктным), проводили его термическую

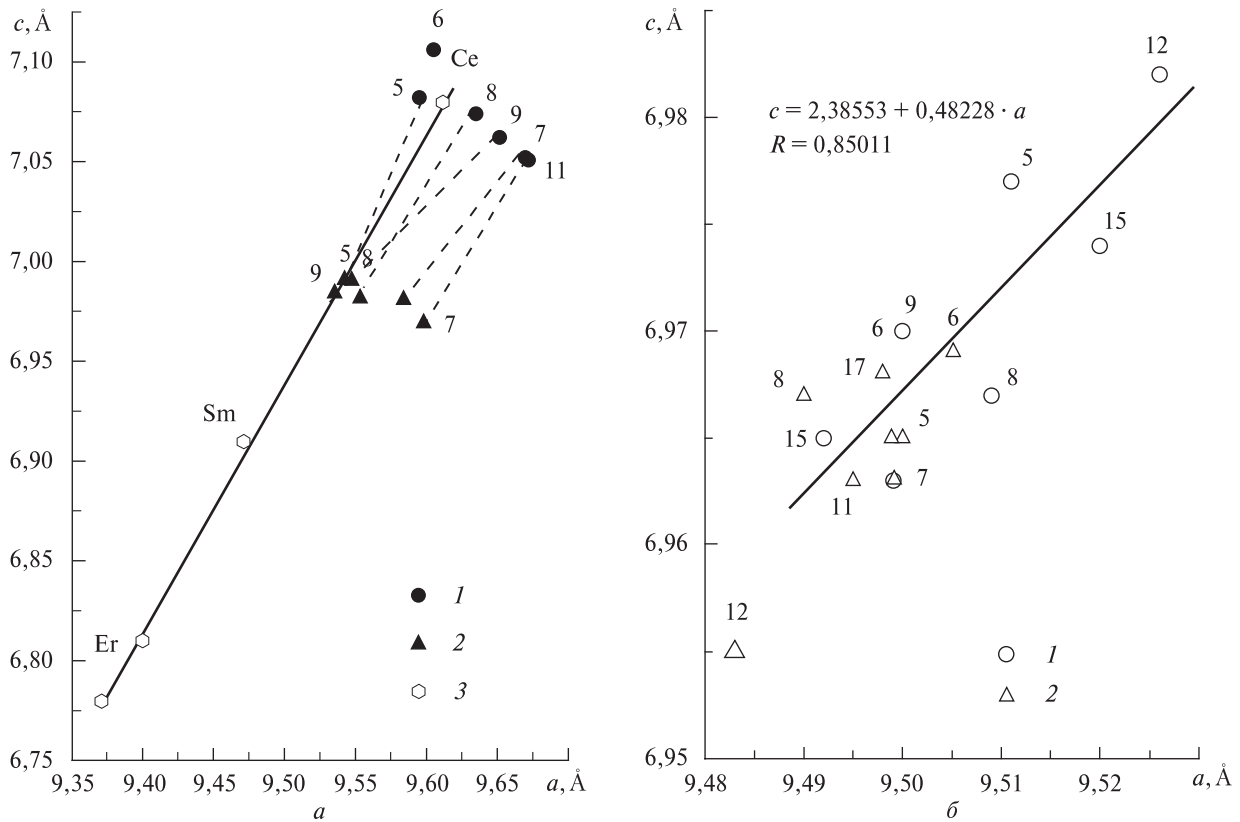


Рис. 1. Дискриминационная $a - c$ диаграмма для природного и прокаленного бритолитов: a : 1 — природный, 2 — прогретый при 450 °С, 3 — эталонный; b — прогретый при: 1 — 650, 2 — 920 °С

Fig. 1. Discriminant $a - c$ diagram for natural and calcined britholites: a : 1 — natural britholite, 2 — heated at 450 °С, 3 — standard; b — heated at: 1 — 650, 2 — 920 °С

обработку. Непосредственно на рентгеновской кювете образец нагревался в муфельной печи в течение 1–2 ч. Температура прокаливания образцов — 450, 650 и 920 °С. Однако в некоторых случаях прокаливание осуществлялось ещё при температуре 350, 500 и 700 °С. После каждой термообработки записывали дифрактограмму со скоростью 2 град/мин и при наличии достаточного количества рефлексов сканировали их со скоростью 0,5–0,25 град/мин, после чего рассчитывали параметры элементарной ячейки.

Для исследования были отобраны образцы псевдоморфоз с разным содержанием кристаллического бритолита и бастнезита (скв. 67, 75, 80, 81 и редкоземельный концентрат РЗК-15). Содержание бритолита было достаточным для того, чтобы получить 10–12 рефлексов и вычислить параметры решетки с точностью 0,005–0,01 Å.

Монофракции бритолита оказались неоднородными по составу. В них были встречены зерна и кристаллы, которые по цвету и про-

зрачности отличались от основной массы зерен. Их рентгеновская диагностика проведена в камере для монокристаллов РКВ-86. Рентгенограммы регистрировали в режимах лауэграмм, дебаеграмм и колебаний.

Результаты исследований. Важную информацию о метамиктном состоянии и составе нанокристаллических фаз в псевдоморфозах по бритолиту даёт рентгенофазовый анализ продуктов его перекристаллизации при разной температуре (таблица).

Бритолит. На всех дифрактограммах рефлекссы показывают значительное уширение вследствие чрезвычайной дисперсности материала (наночастицы). На рис. 1, a , b показана дискриминационная $a - c$ диаграмма для природных (частично метамиктных) и прокаленных при 450, 650 и 920 °С бритолитов. Из диаграммы видно, что исходный (частично кристаллический) бритолит и продукты его нагревания чётко разделяются (рис. 1, a , b). Значения a и c кристаллического бритолита значительно превышают параметры эталон-

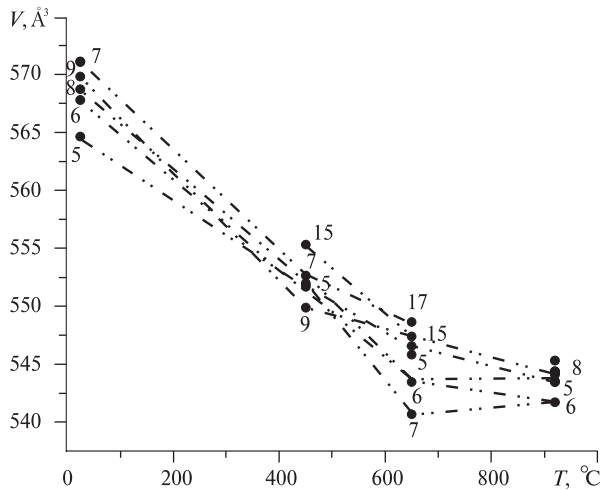


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки (V , Å^3) бритолита от температуры нагрева (точки взяты из таблицы)

Fig. 2. Dependence of britholite unit cell volume (V , Å^3) on the temperature of heating (points on the graph are taken from Table)

ного бритолита-(Ce): $a = 9,480$, $c = 6,960$ Å (рис. 1, а), причём вариация значений параметра a намного выше, чем c ($\Delta a = 0,10$, $\Delta c = 0,06$ Å). В целом намечается прямая зависимость между a и c . Нагревание при 450 $^{\circ}\text{C}$ значительно сжимает структуру бритолита, в результате значения a и c приближаются к эталонным. Точки на диаграмме $a - c$ попадают в поле точек природного бритолита, расположенных более компактно. Последующее прокаливание при 650 и 920 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, б) еще больше сжимает структуру по осям a и c , к тому же сжатие структуры по c в среднем в два раза больше. Между параметрами a и c суще-

ствует линейная зависимость с коэффициентом корреляции $R = 0,85$.

Эффект сжатия выразительно проявляется на диаграмме зависимости объема элементарной ячейки (V) от температуры (рис. 2). При 920 $^{\circ}\text{C}$ параметры a , c и V попадают в поле кристаллического бритолита Ce-Nd-Sm состава (рис. 3).

Тот факт, что после прокаливания при температуре 920 $^{\circ}\text{C}$ бритолиты из разных скважин Азовского месторождения имеют почти одинаковые значения параметров элементарной ячейки, свидетельствует о постоянстве состава конечного продукта прокаливания.

Сложность процессов, происходящих при нагревании псевдоморфоз по бритолилу, обусловлена его полифазным составом — ассоциацией бастнезита, аморфной фазы и реликтов кристаллического бритолита. Можно допустить, что повышение температуры может сопровождаться такими процессами: "перекристаллизацией" нанокристаллического бритолита и сжатием элементарной ячейки; разложением бастнезита с образованием фазы со структурой флюорита (цирианита — $(\text{Ce}^{4+}, \text{TR}^{3+}, \text{Th})\text{O}_{2-x}$); образованием новых кристаллических фаз (бритолита, фосфатов и оксидов REE) из рентгеноаморфного материала (таблица). Довольно часто рентгеновские рефлексы вторичных фаз (бастнезита, монацита) заметно уширены. Это свидетельствует об очень малом размере кристаллитов. Возможно, это служит причиной низкой температуры разложения бастнезита, которая на $200-300$ $^{\circ}\text{C}$ ниже по сравнению с его синтетическими и гидротермальными аналогами.

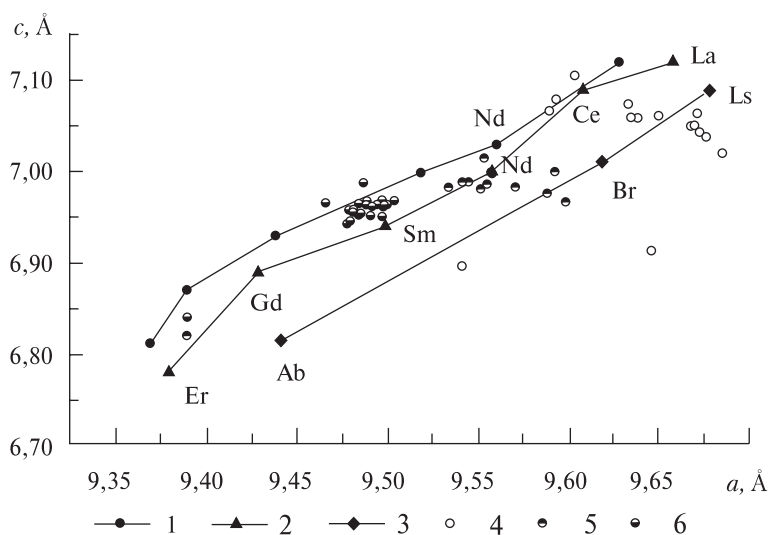


Рис. 3. Дискриминационная $a - c$ диаграмма бритолитов Азовского месторождения. 1, 2 — эталон (1 — оксидбритолилит, 2 — гидроксилбритолилит), 3 — природные серии (Ab — абукумалит, Br — бритолилит, Ls — лессингит), 4 — 6 — бритолиты Азовского месторождения (4 — природный, 5 — прогретый при 450 $^{\circ}\text{C}$, 6 — прогретый при 920 $^{\circ}\text{C}$)

Fig. 3. Discriminant $a - c$ diagram of britholites of Azov deposit. 1, 2 — etalon (1 — oxibritholite, 2 — hydroxylbritholite), 3 — natural series (Ab — abukumalite, Br — britholite, Ls — lessingite), 4 — 6 — britholites of Azov deposit (4 — natural, 5 — heated at 450 $^{\circ}\text{C}$, 6 — heated at 920 $^{\circ}\text{C}$)

Термоустойчивость и фазообразование в бритолитах Азовского месторождения при нагревании

Thermal stability and phase formation in britholites of the Azov deposit under heating

Номер п/п	Скважина, глубина	Исходный минерал	Температура прокаливания, °С		
			450	650	920
1	Скв. 81, гл. 209 м (обр. № 1)	Бастнезит: $a = 7,086(2)$, $c = 9,766(6)$, $V = 424,696$	Церианит: $a = 5,541$; бритолит; монацит; циркон	Церианит: $a = 5,503$; бритолит	Церианит: $a = 5,488$; бритолит — в малом количестве; циркон: $a = 6,579$, $c = 6,01$, $V = 260,148$
2	Скв. 81, гл. 209 м (середина прожилка) (обр. № 2)	Бастнезит: $a = 7,111$, $c = 9,817$, $V = 429,925$; синхизит	—	Церианит: $a = 5,503$	Церианит: $a = 5,463$
3	Скв. 81, гл. 209 м (обр. № 3)	Бастнезит: $a = 7,118$, $c = 9,803$, $V = 4130,1$	Церианит: $a = 5,546$; гематит	Церианит: $a = 5,528$; гематит	—
4	Скв. 81, гл. 209 м (обр. № 3)	Бастнезит	Церианит: $a = 5,557$; гематит	Церианит: $a = 5,54$; бритолит-(Ce); гематит	Церианит: $a = 5,456$; бритолит-(Ce); гематит
5	Скв. 81, гл. 214 м бритолит + бастнезит (мало)	Брилолит: $a = 9,595$, $c = 7,082$, $V = 564,64$	Брилолит: $a = 9,543$, $c = 6,990$, $V = 551,99$; церианит: $a = 5,489$	Брилолит: $a = 9,511$, $c = 6,977$, $V = 546,565$; церианит: $a = 5,465$	Брилолит: $a = 9,500$, $c = 6,965$, $V = 544,387$, $c/a = 0,733$; церианит: $a = 5,465$
6	Скв. 81, гл. 214 м брилолит темно-красный + бастнезит (мало)	Брилолит: $a = 9,605$, $c = 7,106$, $V = 567,772$	—	Брилолит: $a = 9,492$, $c = 6,965$, $V = 543,447$; церианит: $a = 5,489$	Брилолит: $a = 9,505$, $c = 6,969$, $V = 545,322$; церианит: $a = 5,483$
7	Скв. 1372 (обр. № 1) брилолит + бастнезит	Брилолит: $a = 9,670$, $c = 7,052$, $V = 571,078$	Брилолит: $a = 9,584$, $c = 6,981$, $V = 555,318$	Брилолит: $a = 9,469$, $c = 6,963$, $V = 540,674$	Брилолит: $a = 9,499$, $c = 6,963$, $V = 544,105$
8	Скв. 1372 (обр. № 2) брилолит	Брилолит: $a = 9,635$, $c = 7,074$, $V = 568,733$	Брилолит: $a = 9,546$, $c = 6,990$, $V = 551,68$; церианит: $a = 5,42$	Брилолит: $a = 9,509$, $c = 6,970$, $V = 545,812$	Брилолит: $a = 9,49$, $c = 6,967$, $V = 543,438$
9	Скв. 80, гл. 130,8 м кристалл брилолита	Брилолит: $a = 9,652$, $c = 7,062$, $V = 569,806$	Брилолит: $a = 9,553$, $c = 6,982$, $V = 551,8$	—	Брилолит: $a = 9,499$, $c = 6,965$, $V = 544,278$
10	Скв. 80, гл. 130,8 м брилолит + бастнезит		Брилолит (исх.): $a = 9,628$, $c = 7,058$, $V = 566,610$; бастнезит: $a = 7,118$, $c = 9,730$, $V = 426,887$		
11	Скв. 67, гл. 176,1 м брилолит вишне́вый	Брилолит: $a = 9,658$, $c = 6,997$, $V = 565,3$	—	—	Брилолит: $a = 9,485$, $c = 6,954$, $V = 541,80$
12	Скв. 67, гл. 176 м брилолит вишне́вый	Слабые линии на рентгенограмме	—	—	Брилолит: $a = 9,481$, $c = 6,958$, $V = 541,65$
13	Скв. 67, гл. 162 м брилолит коричневый	То же	—	—	Брилолит: $a = 9,486$, $c = 6,955$, $V = 541,993$
14	Скв. 67, гл. 163 м брилолит + бастнезит	" "	—	—	Брилолит: $a = 9,492$, $c = 6,953$, $V = 542,523$

Номер п/п	Скважина, глубина	Исходный минерал	Температура прокаливания, °С		
			450	650	920
15	Скв. 75, гл. 65,8 м брилолит + бастнезит	Брилолит: $a = 9,671$, $c = 7,051$, $V = 571,116$	Брилолит: $a = 9,535$, $c = 6,984$, $V = 549,891$	—	Брилолит: $a = 9,498$, $c = 6,968$, $V = 544,381$
16	РЗК-15 (технологическая проба) брилолит красный (обр. № 1)	Слабые линии на рентгенограмме	—	Брилолит: $a = 9,526$, $c = 6,982$, $V = 548,644$; церианит — очень мало	Брилолит: $a = 9,483$, $c = 6,955$, $V = 541,719$; церианит — очень мало
17	РЗК-15 (технологическая проба) брилолит тёмно-красный (обр. № 2) + бастнезит	То же	Монацит; церианит: $a = 5,552$	Монацит; церианит: $a = 5,515$; брилолит	Монацит; церианит: $a = 5,481$; брилолит
18	РЗК-15 (технологическая проба) брилолит тёмно-красный (обр. № 3) + бастнезит	Бастнезит: $a = 7,066$, $c = 9,702$, $V = 419,554$	Монацит; церианит: $a = 5,519$	Монацит; церианит: $a = 5,519$; брилолит	Монацит; церианит: $a = 5,519$; брилолит
19	РЗК-15 (технологическая проба) брилолит (обр. № 4)	Слабые линии на рентгенограмме	Брилолит: $a = 9,557$, $c = 6,987$, $V = 552,632$	Брилолит: $a = 9,520$, $c = 6,974$, $V = 547,396$	Брилолит: $a = 9,495$, $c = 6,963$, $V = 543,536$
20	РЗК-15 (технологическая проба) брилолит тёмно-красный (обр. № 5) + бастнезит	Бастнезит: $a = 7,071$, $c = 9,737$, $V = 421,327$; брилолит	Монацит; церианит: $a = 5,541$; брилолит	Монацит; церианит: $a = 5,535$; брилолит	Монацит; церианит: $a = 5,487$; брилолит
21	РЗК-15 (технологическая проба) брилолит (обр. № 6) + бастнезит, циркон	Бастнезит: $a = 7,071$, $c = 9,725$, $V = 421,115$; брилолит; циркон	Брилолит: $a = 9,600$, $c = 6,968$, $V = 556,12$; монацит; церианит: $a = 5,547$; циркон	Брилолит: $a = 9,50$, $c = 6,97$, $V = 554,886$; церианит: $a = 5,46$; монацит	Брилолит; церианит: $a = 5,427$; монацит
22	Скв. 1372 брилолит	Брилолит: $a = 9,670$, $c = 7,052$, $V = 571,078$	Брилолит: $a = 9,617$, $c = 6,995$, $V = 560,27$	Брилолит: $a = 9,495$, $c = 6,964$, $V = 543,79$	Брилолит: $a = 9,484$, $c = 6,958$, $V = 542,466$

Примечание. a , c приведены в Å, V — в Å³.

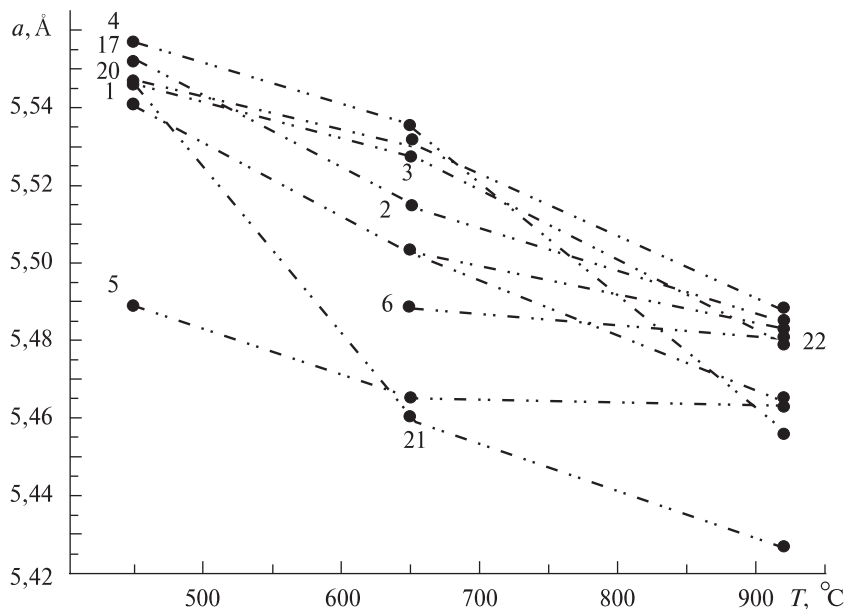
Из зависимости $V(T)$ следует, что трансформация расширенной структуры брилолита в сжатую заканчивается в целом до 650 °С. Параллельно происходит разрушение бастнезита и кристаллизация церианита. Поскольку распад бастнезита — это реакция дегидратации и дефлюоризации, вода и фтор могут быть катализаторами перекристаллизации брилолита. Но взаимосвязаны ли эти процессы, остается пока не ясным.

Увеличение параметров решетки может быть частично вызвано нанокристаллическим состоянием вещества (размерный эффект). Од-

нако в данном случае этот эффект слишком велик и, возможно, имеет другие причины. Самая вероятная версия основывается на том, что структуры с тетраэдрами SiO₄ и PO₄ имеют разную стойкость к облучению [10]. Таким образом, степень устойчивости структуры брилолита зависит не только от количества тория, но и от кристаллохимического фактора. Фосфорсодержащие брилолиты (как и апатит) могут сохраняться после облучения, образуя кристаллическую часть псевдоморфоз. Поскольку разрушение структуры брилолита происходит в присутствии воды, можно ожи-

Рис. 4. Зависимость параметра a кубической флюоритоподобной фазы (церианита) от температуры прокаливания (точки взяты из таблицы)

Fig. 4. Dependence of a cell parameter of cubic fluorite-type structure (cerianite) on the calcination temperature (points on the graph are taken from Table)



дать, что под действием радиоактивного облучения будет происходить гидролиз тетраэдров SiO_4 и трансформация их в тетраэдры большего размера — $\text{SiO}_3(\text{OH})$. Такая ситуация предусматривается в метамиктном цирконе [10]. Уменьшение общего положительного заряда структуры может компенсироваться частичной миграцией за её пределы высокозарядных катионов с малым радиусом, например иттрия и тяжёлых лантаноидов [7, 8]. Если дефицит катионов в аморфной части не критический, то при нагревании структура может перейти в кристаллическое состояние. Присутствие неразрушенного бритолиита ускоряет этот процесс, поскольку нанокристаллы выступают как зародыши кристаллизации. В случае необратимого разрушения структуры аморфный материал перекристаллизовывается в смесь оксидов.

Бастнезит. Продукт термического распада бастнезитовых псевдоморфоз — это преимущественно фаза со структурой флюорита — церианит. Рентгеновское исследование чистого F-бастнезита (тонкие прожилки в циркон-бритолиитовой руде) показало, что единственной фазой в интервале 450–920 °C остается церианит (таблица). Параметр a кубической ячейки уменьшается с повышением температуры: до 450 °C $a = 5,54\text{--}5,56$; до 650 °C $a = 5,50\text{--}5,54$ и до 920 °C $a = 5,45\text{--}5,49$ Å (рис. 4). Повышенный параметр церианита, полученного при 920 °C после распада бастнезита, можно объяснить кислородной нестехиометрией, которая вызвана присутствием в

структуре трёхвалентных лантаноидов, а заниженную почти на 100 °C температуру распада бастнезита — нанокристаллическим строением исходного материала. С повышением температуры прокаливания параметр a церианитовой структуры уменьшается, приближаясь к значению $a = 5,50\text{--}5,46$ Å.

Монацит. При нагревании структура монацита не испытывает существенных изменений, кроме незначительного изменения параметров элементарной ячейки. Как показано на рис. 5, значение параметра $S = a \cdot c \cdot \sin \beta$ растёт с температурой. Это несколько неожиданно, поскольку такое поведение противоположно тому, что наблюдается при раскристаллизации бритолиита и церианита. Это означает,

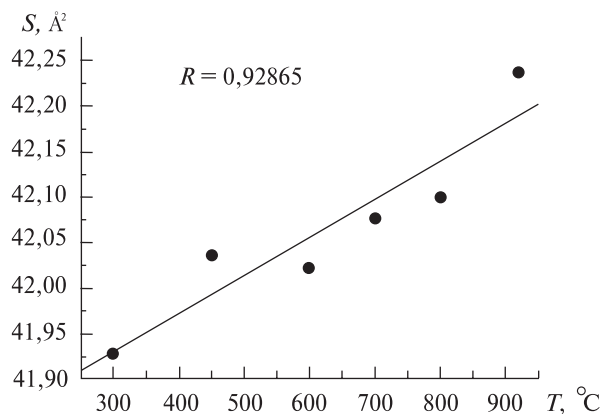


Рис. 5. Зависимость параметра $S = a \cdot c \cdot \sin \beta$ (Å²) в структуре монацита от температуры прокаливания
Fig. 5. Dependence of monazite cell parameter $S = a \cdot c \cdot \sin \beta$ (Å²) on the calcination temperature

что исходное кристаллическое состояние монацита отличается от состояния частично метамиктного и метамиктного бритолита.

Обсуждение. Не возникает сомнения, что в Азовском месторождении гетерогенное состояние бритолита возникло под воздействием двух факторов: 1 — взаимодействия первичных кристаллов с окружающей средой (магматическим расплавом, галоидным расплавом-раствором, углекислотным раствором) и 2 — наличием в его составе радиоактивных тория и урана. Эти процессы происходили в широком интервале значений температуры и были растянуты во времени. Важнейшим внутренним фактором образования микрогетерогенной структуры бритолита следует считать радиоактивность. Поскольку содержание ThO_2 не превышало в среднем 1 %, действие радиоактивности было растянуто во времени и метамиктное состояние возникло намного позже, уже после образования продуктов автотасоматоза. Можно предположить, что все вторичные фазы сначала были кристаллическими, за исключением аморфного рабдофанита $(\text{Ce}, \text{TR})[\text{PO}_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Рабдофанит — это неустойчивая фаза и со временем он превращается в минерал со структурой монацита. Именно эта кристаллическая фаза постоянно присутствует в измененном бритолите.

Большинство продуктов превращения бритолита состоит из компонентов, которые присутствуют в исходном минерале. Но в целом распад бритолита — не изохимический процесс. Об этом свидетельствует наличие в составе псевдоморфоз карбоната. Чрезвычайная распространенность сидерита на Азовском месторождении служит признаком интенсивного углекислотного метасоматоза. Поэтому во всех образцах исходного (метамиктного или частично метамиктного) бритолита всегда присутствует бастнезит — редкоземельный карбонат. Как показали микроскопические исследования, распад бритолита происходил еще до образования микрожилков сидерита и связан с инфильтрацией ранних галоидно-углекислых растворов. Учитывая преимущественно карбонатный состав псевдоморфоз, процесс превращения бритолита можно представить в виде реакции: $(\text{REE}, \text{Ca})_3[\text{SiO}_4, \text{PO}_4]_3\text{F} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{REE}[\text{CO}_3]\text{F} + \text{REE}[\text{PO}_4] + \text{CaF}_2 + \text{SiO}_2$. Продуктами изменения служат кристаллические редкоземельный карбонат (бастнезит), флюорит, редкоземельный фосфат (монацит)

и кварц. Поскольку фтор — необходимый компонент бастнезита, а соотношение REE : F в бритолите близко к 3 : 1, образование флюорита в ходе образования псевдоморфоз проблематично. Более того, для связи всех редкоземельных элементов в бастнезите необходим привнос фтора или образование гидроксил-бастнезита. Альтернативой монациту может быть образованием REE-апатита за счет бритолита.

Таким образом, существует несколько вариантов изменения бритолита: более общий, когда распаду подвергается фосфористый бритолит, и когда изменяется максимально кремнистый бритолит. В первом случае главными вторичными фазами будут бастнезит и монацит (рабдофанит), во втором — только бастнезит.

Поскольку под действием метасоматических растворов первичный бритолит полностью или частично замещается другими минералами, можно допустить, что между новообразованными фазами происходит перераспределение лантаноидов. Об этом свидетельствует наличие бритолита с разным составом редкоземельных элементов. Первичный бритолит имеет существенно Ce-La состав, тогда как "желтая" генерация обогащена лантаноидами с большой (Er-Lu) и средней массой (Sm-No), а также иттрием [4]. Можно допустить, что жёлтый бритолит образовался из красного путём катионного обмена. Это возможно, как и то, что в процессе трансформации бритолита будут сохранены не только тетраэдры $[\text{PO}_4]^{3-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$, но и апатитовая структура в целом. Однако для такого процесса необходимо присутствие в растворе REE и иттрия, которые могут обмениваться с катионами первичного бритолита. Причём в процессе обмена из структуры бритолита "уходят" преимущественно лёгкие лантаноиды. Поскольку прямых доказательств такого процесса нет, можно допустить, что образование Y-бритолита происходило путём непосредственной кристаллизации его из гидротерм за счет материала первичного бритолита. Это согласуется с "инертностью" кремния и фосфора, а также с активностью лантаноидов в метасоматическом процессе. На активную миграцию лёгких лантаноидов из метамиктного бритолита указано в работе [8].

"Критической" фазой в процессе перераспределения REE может быть монацит, ко-

торый имеет селективную способность к "поглощению" легких лантаноидов. Кристаллизация монацита (возможно, благодаря рабдофаниту) связана с лантаноидами цериевой группы, в результате чего флюид обогащается иттрием и тяжелыми лантаноидами. Последние входят в структуру бастнезита, который кристаллизовался позже.

Роль радиоактивности и метасоматоза. Рентгеноаморфные фазы возникают как продукты гидротермального изменения и метамиктного распада бритолиита. Влияние каждого фактора на гетерогенизацию первичного бритолиита определить тяжело. Облучение кристаллов бритолиита началось сразу после их образования. Оно происходило во время охлаждения интрузии при температуре образования постмагматического флюида. Этот интервал времени неизвестен. Учитывая размеры Азовского штока и начальную температуру расплава (не менее 1200 °С), время, необходимое для консолидации магматического расплава, превышает 0,5 млн лет. Содержание урана и тория в бритолиите Азовского цирконий-редкоземельного месторождения равно 0,9–1,2 % ThO_2 и 0,1–0,3 % UO_2 . Можно предположить, что до взаимодействия с углекислотным флюидом бритолиит был "активирован" альфа-облучением урана и тория. После гидротермального превращения бритолиита в смесь бастнезита, монацита и реликтов бритолиита произошло перераспределение урана и тория между новообразованными фазами. Освобожденные уран и торий вошли в структуру монацита, а бастнезит остался "чистым". Действительно, в бастнезите установлено самое низкое содержание этих элементов [6]. Известно, что структура фосфатов (монацит) по сравнению со структурой силикатов (бритолиит и циркон) была намного более стойкой к облучению [10]. Этим объясняется тот факт, что основной метамиктной фазой в псевдоморфозах по кристаллическому бритолииту был аморфный бритолиит. Сложнее объяснить совместное присутствие метамиктного и кристаллического бритолиита. Здесь возможно несколько версий: радиоактивные элементы в бритолиите с самого начала были распределены неравномерно (зонально), или в структуре неравномерно был распределен фосфор, а также, что гидротермальным изменением была охвачена только часть кристалла. Зональная структура (иногда с зонами метамиктного

циртолиита) наблюдается в сингенетичном с бритолиитом цирконе [6]. Нет доказательств того, что зональность не могла возникнуть в бритолиите, который рос в том же расплаве и в то же время. Но, как показывают результаты микроскопического исследования, распределение кристаллической и измененной фаз в бритолиите не всегда такое же, как и в зональном бритолиите. Структурная неоднородность бритолиита может быть вызвана также изоморфным фосфором. Эффект, конечно, противоположен действию радиации. Это наиболее вероятно, поскольку колебание значения содержания фосфора в бритолиите подтверждается аналитическими определениями, тогда как вариация содержания тория незначительна. Однако присутствие в продуктах изменения монацита — следствие превращения фосфористого бритолиита, которое не относится к метамиктному процессу. Таким образом, роль фосфора в стабилизации структуры бритолиита остается неясной. Так же, как и роль флюида при гидротермальном изменении бритолиита. Поэтому пока не известно, по какой именно реакционной схеме происходит взаимодействие флюида с бритолиитом. Необоснованно считать, что нанокристаллический материал, который раскристаллизовывается в бритолиит, образовался под действием растворов.

Радиоактивность — это не главный или единственный фактор разрушения структуры бритолиита. Постмагматический флюид, насыщенный углекислотой, оказался чрезвычайно активным агентом трансформации бритолиита. Продолжительность автотермических процессов зависит от скорости охлаждения интрузии, а эффективность — от состава флюида. Общим результатом влияния альфа-облучения и дейтерического флюида на структуру бритолиита оказывается образование новых фаз, в том числе аморфных. Процесс трансформации бритолиита, как правило, завершается образованием псевдоморфоз.

Выводы. Приведенные результаты свидетельствуют, что "средний" бритолиит Азовского месторождения не соответствует по составу индивидуализируемой минеральной фазе, а оказывается смесью фаз, часть которых существует в аморфном состоянии. Как показали рентгенофазовое и электроннозондовое исследования [6], а также оптические наблюдения, псевдоморфозы по бритолииту состоят преимущественно из двух фаз — криптокрис-

таллического бастнезита и фосфатов REE (главным образом монацита). Кроме того, в незначительном количестве присутствуют кварц и флюорит. В случае неполного замещения наблюдается первичный (в данном случае реликтовый) кристаллический или метамиктный бритолиит. Форма выделений новообразованных фаз детально не изучена. За исключением зональных кристаллов, определенной закономерности не существует. Преобладают пятнистые неправильной формы выделения бастнезита или его смесь с монацитом. Время "симплектитового роста" [5] совсем не подходит для таких образований. Их использование основывается больше на гипотетической, чем на фактической морфологии сростков.

Сложно определить, какой из факторов преобладает в процессе разрушения бритолита — химический (автометасоматоз) или физический (альфа-радиоактивность). Последний действует с момента образования минерала, а эффективность его действия зависит как от концентрации тория, так и от химического состава бритолита и времени. Следует отметить, что, в отличие от фосфатов (апатита, монацита), метамиктизации бритолита способствует наличие в структуре SiO_4 -тетраэдров, легко поддающихся гидролизу [10]. Содержание тория в бритолите Азовского месторождения не превышает 1,2 % Th_2O_3 , длительность облучения сравнима с возрастом интрузии (1810 млн лет) [5].

1. Вальтер А.А., Еременко Г.К. Акцесорні фосфати нефелінових сіенітів Приазов'я // Мінералогія і геохімія південно-східної частини УРСР. — К. : Вид-во АН УРСР, 1963. — С. 14—27.
2. Кривдик С.Г., Легкова Г.В., Егорова Л.Н. Бритолиит как продукт распада в редкоземельном апатите // Минерал. журн. — 1990. — 12, № 4. — С. 92—97.
3. Марченко Е.Я., Кривонос В.П., Раздорозный В.Ф., Каторгин Н.В. Первые находки иттрийсодержащих бритолиита, бастнезита и иттробастнезита в сиенит-пегматитах, гранитах и метасоматитах Украинского щита // Докл. АН УССР. — 1991. — № 9. — С. 129—132.
4. Марченко Е.Я., Пожарицкая Л.К., Нечелюстов Г.Н., Стрекозов С.Н. Топохимические особенности иттрийсодержащих редкоземельных фосфатов Приазовья (Украинский щит) // Минерал. журн. — 1995. — 17, № 6. — С. 3—16.
5. Мельников В.С., Возняк Д.К., Гречановская Е.Е. и др. Азовское цирконий-редкоземельное месторождение : минералогические и генетические особенности // Там же. — 2000. — 22, № 1. — С. 42—61.
6. Мельников В.С., Гречановська О.Є., Груба В.В. та ін. Гетерогенність бритоліту Азовського родовища (Східне Приазов'я) // Там же. — 2007. — 29, № 3. — С. 14—24.
7. Arden K.M., Halden N.N. Crystallization and alteration history britholite in rare-earth-element-enriched pegmatitic segregations associated with Eden Lake complex, Manitoba, Canada // Can. Miner. — 1999. — 37. — P. 1239—1253.
8. Harlov D.E., Forster H.-J. Fluid induced nucleation (Y + REE)-phosphate minerals within apatite : Nature and experiment. Pt 11. Flourapatite // Amer. Miner. — 2003. — 88. — P. 1209—1229.
9. Ito I. Silicate apatites and oxyapatites // Ibid. — 1968. — 53. — P. 890—907.
10. Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C. A comparison radiation effects in crystalline ABO_4 - type phosphates and silicates // Miner. Mag. — 2000. — 64(2). — P. 185—194.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев

Поступила 10.06.2010

РЕЗЮМЕ. Бритоліт — головний рудоутворювальний мінерал Азовського цирконій-рідкісноземельного родовища (Східне Приазов'я). Дослідження його за допомогою методу рентгенофазового аналізу показало, що він є гетерогенним утворенням. Склад бритоліту суттєво змінений під впливом радіоактивного опромінення і вуглекислого метасоматозу. Новоутвореними фазами у бритоліті є бастнезит, флюорит і аморфний фосфат рідкісноземельних елементів, склад його відповідає рабдофаніту $(\text{Ce, REE})[\text{PO}_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Ці фази псевдоморфно заміщують бритоліт. Наявність у складі псевдоморфоз карбонату свідчить про те, що розпад не був ізохімічним процесом. Бастнезит встановлений у всіх різновидах метаміктного бритоліту. Перекристалізація метаміктного бритоліту в суміш бастнезиту, рабдофаніту (монациту), флюориту і кварцу відбувається відповідно до реакції: $(\text{REE, Ca})[\text{SiO}_4, \text{PO}_4]_3\text{F} + \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{REE}[\text{CO}_3]\text{F} + \text{REE}[\text{PO}_4] + \text{CaF}_2 + \text{SiO}_2$. Рентгенофазовий аналіз продуктів прожарювання (450—920 °C) бритоліту дозволяє оцінити ступінь метаміктизації структури. Встановлено, що у рудних зонах Азовського родовища присутні різні за ступенем деструкції типи бритоліту. Метаміктизація бритоліту і перекристалізація внаслідок автоматоматичної дії флюїду супроводжуються перерозподілом лантанодів. Нанокристалічний розмір продуктів розпаду бритоліту забезпечує їх високу реакційну здатність, що полегшує вилучення REE з руди.

SUMMARY. Magmatic britholite is the main rare-earth mineral of the Azov deposit. The X-ray study and electron microprobe analysis have established that the britholite represents a mixture of several phases: primary britholite-(Ce), bastnaesite, monazite as REE minerals, and secondary britholite-(Y), quartz, fluorite as newly-formed minerals. *SEM* showed nanocrystalline sizes of bastnaesite and monazite. The most part of primary britholite exists in a metamict (amorphous) state. The lanthanides content in britholite-(Ce) is equal to 38–54 % and that of yttrium to 2.5–3.5 % Y_2O_3 . The phosphorous content varies from 2 to 16 % P_2O_5 . The best inverse correlation of P_2O_5 and SiO_2 contents agrees with the substitution according to the equation $REE + Si \rightarrow Ca + P$. It is important that primary britholite contains up to 1.2 % ThO_2 and 0.15 % UO_2 .

Two factors affected the formation of britholite pseudomorphs: radioactive emanation of thorium and CO_2 -bearing fluid. During metasomatic replacement redistribution of lanthanides and yttrium took place. Yttrium content in secondary britholite increased sometimes up to 28 % Y_2O_3 . A monazite phase concentrated light REE and thorium (up to 5–7 wt. % ThO_2) but preserved its crystalline state. Taking into account the content of pseudomorphs, an equation for the replacement reaction can be written as follows: $REE_{3-x}Ca_{2+x}[Si_{3-x}P_xO_{12}]F + \{(3 - 2x)CO_3^{2-} + 2(1 - x)F^{-}\} = (3 - 2x) REECO_3F + xREEPO_4 + \{(2 + x)Ca^{2+} + (3 - x)Si^{4+}\}$ (fluid contents is in braces). It can be seen from this equation that the carbon dioxide-fluorine-water fluid is necessary for the transformation of britholite into bastnaesite.