

УДК 549.752 (470.54)

© Д. чл. УАГН И.В.Пеков

**ВИСМУТОСОДЕРЖАЩИЙ БРАБАНТИТ ИЗ  
РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ПЕГМАТИТОВ ЛИПОВКИ, СРЕДНИЙ  
УРАЛ**

*Московский университет, Геологический факультет,  
Москва, Воробьевы горы*

**Введение.** Самоцветные копи Липовки в Режевском районе Среднего Урала приобрели мировую славу благодаря обилию великолепных кристаллов цветного турмалина-эльбаита, обнаруженных здесь на рубеже XIX-XX вв и связанных с жильными бесполостными гранитными пегматитами редкометалльного (литиевого) типа. Именно липовскому розовому таблитчатому бериллу, обогащенному редкими щелочами, В.И.Вернадский в 1908 г дал название воробьевит, прочно вошедшее в литературу. Во многих музеях мира хранятся богатые старые коллекции из этих жил, включающие, помимо турмалина и берилла, также лепидолит, петалит, топаз, апатит и ряд других минералов. На фоне такой широкой известности весьма удивительна очень низкая степень минералогической изученности литиевых пегматитов Липовки.

Летом 2001 г автором в одной из таких пегматитовых жил с цветным турмалином был обнаружен минерал, оказавшийся висмутосодержащей разновидностью брабантита - редкого кальций-ториевого фосфата из группы монацита.

Брабантит  $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ , или  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ , описан как новый минеральный вид в 1980 г из мощной зональной жилы гранитного пегматита в окрестностях фермы Брабант в южной части гор Эронго, район Карибиб, Намибия. Пегматит сложен K-Na-полевым шпатом, альбитом, кварцем, мусковитом, турмалином, содержит топаз, апатит, амблигонит, торит, уранинит и брабантит. Последний образует в зоне микрокристаллического мусковита массивные агрегаты от серовато-красновато-коричневого цвета, достигающие 1.5 см в поперечнике (Rose, 1980). Немного ранее аналогичный минерал был описан из Синцзяня, Китай, под названием "lingaitkuang", что на китайском языке означает "минерал Ca, Th и P". Здесь он найден в виде бледно-желтых до коричневатозеленых зерен размерами 0.2-0.3 мм в редкометалльных гранитных пегматитах с Hf-цирконом, сподуменом, ман-

ганоколумбитом и альбитом (Wang, 1978). Однако, китайский минерал не рассматривался Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА, и, следовательно, приоритет закрепился за названием брабантит (Fleischer et al., 1981). В Айбенштоке, Рудные горы, Германия, этот минерал выступает в качестве аксессуара высокоглиноземистых гранитов, образуя вместе с родственным ему чералитом-(Ce)  $(\text{LREE,Ca,Th})\text{PO}_4$  зональные зерна размерами до первых десятков микрон (Foerster, 1998). В каолинизированных гранит-пегматитах и окружающих гранито-гнейсах брабантит найден в Куттанкули, Керала, Индия, где ассоциирует с чералитом-(Ce) и хаттонитом. Упомянется этот минерал также в Корделл Крик, Техас, США (Anthony et al., 2000).

Для России описываемая здесь липовская находка брабантита, по всей вероятности, является первой.

**Условия нахождения и морфология.** На Липовке брабантит встречен в частично выветрелой пегматитовой жиле мощностью до первых десятков см, секущей серпентиниты и залегающую в них гранит-аплитовую дайку. В основном объеме жилы гранитный пегматит имеет типичный облик и пегматоидную, местами графическую структуру. Он сложен желтоватым калиевым полевым шпатом (часто каолинизированным) и дымчатым кварцем; в качестве второстепенных и аксессуарных минералов присутствуют биотит, мусковит, шерл, красный гранат спессартин-альмандинового ряда и голубовато-зеленоватый берилл. Спорадически (обычно в раздувах) встречаются участки до 20-30 см в поперечнике, обогащенные кварцем, альбитом и содержащие богатую редкометалльную минерализацию. Кристаллы шерла здесь обрастают малиново-розовыми и зеленовато-желтыми эпитакаческими "рубашками" эльбаита; в кварц врастают светлорозовые, а в крупные пластины мусковита - зеленые кристаллы этого литиевого турмалина. Обычны гнезда мелколистоватого яркосиреневого лепидолита, встречаются "обсосанные" розоватые индивиды берилла-воробьевита. Здесь же автором обнаружены разнообразные тантало-ниобаты, которые будут охарактеризованы в отдельном сообщении.

Брабантит найден в одном из гнезд тантало-ниобатов. Это черное с металловидным блеском обособление имеет размеры 4.5 x 2.5 x 1 мм и таблитчатый облик. Благодаря довольно четкой кристаллографической огранке (рис.) оно было визуальнo диагностировано как "кристалл колумбита-танталита". Детальное исследование показало, что на самом деле это сложнопостроенный параллельный агрегат, образованный взаимопрорастающими индивидами манганоколумбита и членов изоморфной системы стибиоколумбит - стибиотанталит - висмутан-

талит. Над поверхностью всех граней этого “кристалла” возвышаются одинаково ориентированные четырехугольные пирамидки коричнева-то-желтоватого (светло-медового) цвета, полупрозрачные, со смолистым блеском, принятые при первом наблюдении за вершины искаженных октаэдров микролита. Эти “октаэдры” оказались кристаллами брабантита. Их размер варьирует от 0.2 до 0.8 мм, а число превышает полтора десятка. Осторожное вскрытие гнезда позволило увидеть, что тантало-ниобаты имеют с брабантитом четкие индукционные поверхности совместного роста. Судя по взаимоотношениям (см. рис.), тантало-ниобаты и брабантит какое-то время формировались одновременно, затем рост первых прекратился, а последний еще продолжал расти. Исходя из единой ориентировки всех кристаллов брабантита, даже не контактирующих между собой, можно утверждать, что состояние этого фосфата с тантало-ниобатами семейств колумбита и/или стибитанталита носит закономерный (синтаксический) характер.

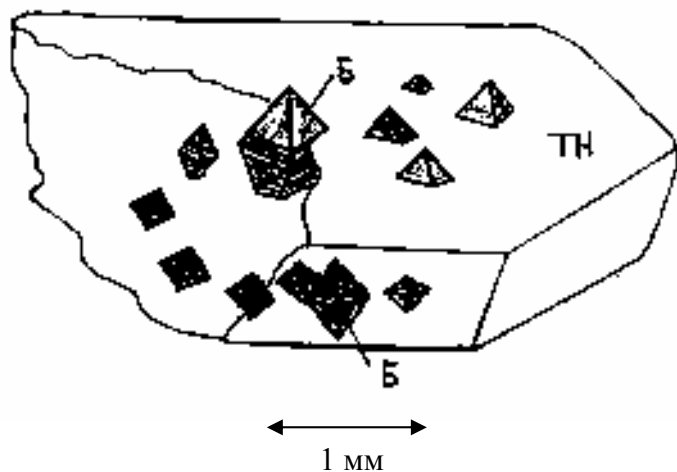


Рис.1. Кристаллы брабантита (Б), растущие в таблитчатое полиминеральное обособление тантало-ниобатов (ТН), сложенное манганоколумбитом и членами изоморфной системы стибитанталит - стибитанталит - висмутотанталит. Липовка, Средний Урал.

Ограниченные кристаллы брабантита ранее не отмечались. К сожалению, измерить наши кристаллы на гониометре из-за несовершенства их поверхности не удалось. По форме они более всего напоминают октаэдр, несколько уплощенный вдоль одной из осей 4-го порядка и вытянутый вдоль другой. Не исключено, что это собственные кристал-

лы брабантита. Если это так, то по аналогии с широко распространенными кристаллами изоструктурного монацита (класс симметрии  $2/m$ ), имеющими похожий облик, можно предположить, что “октаэдр” на самом деле образован гранями двух пинакоидов пояса  $\{h0l\}$  и ромбической призмы пояса  $\{0kl\}$ . У монацита среди граней этих поясов наиболее часто встречаются  $\{101\}$ ,  $\{-101\}$  и  $\{021\}$  соответственно (Дэна и др., 1954). Возможно, именно этими формами огранены и кристаллы липовского брабантита.

**Химический состав** минерала определен электроннозондовым методом. Кристаллы брабантита из Липовки химически достаточно однородны по всему объему, но при этом характеризуются весьма сложным многокомпонентным составом (табл. 1, ан. 1). Эмпирическая формула нашего минерала, рассчитанная на 8 атомов O, такова:  $(Ca_{0.73}Th_{0.67}Y_{0.18}Bi_{0.12}Nd_{0.11}Pb_{0.08}Ce_{0.08}La_{0.04}Pr_{0.02}Sm_{0.02})_{\Sigma 2.05}(P_{1.86}Si_{0.17})_{\Sigma 2.03}O_8$ . Обращает на себя внимание целый ряд особенностей состава брабантита Липовки, в том числе и таких, которые не отмечались для этого минерала из других мест (табл. 1). Наиболее интересно и необычно высокое устойчивое содержание висмута - 6%  $Bi_2O_3$  (висмут в минералах группы монацита в сколь-либо существенных количествах ранее вообще не указывался). Загрязнение липовского брабантита висмутотанталитом исключается, т.к. анализы показывают отсутствие Ta, Nb и Sb. Другой характерной устойчивой примесью в нашем минерале является свинец - около 4% PbO. Достаточно высокие содержания редкоземельных элементов, среди которых заметно преобладает Y, и при этом  $Nd > Ce > La$ . Часть фосфора замещена кремнием. Идеализированную формулу висмутсодержащей разновидности брабантита из Липовки можно записать следующим образом:  $(Ca,Th,REE,Bi,Pb)(P,Si)O_4$ . Заметное преобладание минерала  $CaTh(PO_4)_2$  над  $2[(REE)PO_4]$  позволяет называть наш минерал именно брабантитом, а не чералитом.

**Рентгеновские данные.** Минерал из Липовки оказался кристаллическим и без прокаливания дал хорошую дебаеграмму, по которой оказался достаточно близок к намибийскому брабантиту (Rose, 1980) и синтетическому  $CaTh(PO_4)_2$  со структурой монацита (табл. 2). Рассчитанные по порошкограмме параметры элементарной ячейки:  $a = 6.671(8)$ ,  $b = 6.892(3)$ ,  $c = 6.379(9)$  Å,  $\beta = 104.94(8)^\circ$ ,  $V = 287.2(8)$  Å<sup>3</sup>.

На рентгенограммах нашего минерала присутствуют два рефлекса, которые не могут быть получены от вещества с моноклинной элементарной ячейкой, соответствующей представителям группы монацита, - это отражения с межплоскостными расстояниями 6.12 и 4.38 Å. Однако, они хорошо индицируются в гексагональной ячейке с параметрами

$a \approx 7.0$  и  $c \approx 6.4$  Å, которой обладают минералы группы рабдофана с

122 общей формулой  $AP_4O_{12} \cdot nH_2O$ , где  $A = REE, Ca, Pb, Th, U$ . Структурный тип рабдофана является близкородственным типу монацита и может быть выведен из него путем небольшой трансформации, в результате которой возникают цепочки из чередующихся А-атомов и фосфатных тетраэдров, вытянутые вдоль оси  $c$  образующейся гексагональной кристаллической постройки. Параллельно этим цепочкам в рабдофаноподобных структурах тянутся цеолитоподобные каналы, в которые входят молекулы воды (Mooney, 1950). Структурное родство представителей групп монацита и рабдофана при этом остается весьма тесным, что и отражается в близком сходстве их порошковых рентгенограмм (см. табл. 2). Гексагональный рабдофан  $(REE)PO_4 \cdot nH_2O$  рассматривается как гидратированный аналог моноклинного монацита  $(REE)PO_4$ ; у брабантита в группе рабдофана известен такой же родственник - брокит  $(Ca,Th)PO_4 \cdot nH_2O$  (Fisher, Meyrowitz, 1962). Из табл. 2 видно, что оба "лишних" рефлекса на порошкограмме липовского брабантита четко отвечают брокиту, в то время как большинство сильных линий являются общими для обоих минералов. Однако, интерпретировать порошкограмму липовского образца только как брокитовую нельзя: рефлексы с межплоскостными расстояниями 4.85, 3.35, 2.61 и 2.04 Å однозначно отвечают моноклинному минералу - брабантиту и запрещены для брокита.

Таблица 1

Химический состав брабантита из различных местонахождений, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5
CaO	8.35	11.94	13.33	9.94	11.4
PbO	3.89	-	-	0.89	0.98
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.01	-	-	-	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.09	-	-	1.29	0.18
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.20	-	-	2.09	-
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.71	-	3.05**	4.70	-
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.83	-	-	0.47	-
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.90	-	-	1.89	-
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.72	-	-	0.61	-
ThO <sub>2</sub>	36.02	52.65	51.12	40.9	51.7
UO <sub>2</sub>	н.п.о.	-	1.23	5.26	2.07
SiO <sub>2</sub>	2.14	2.27	1.60	0.26	0.71
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26.92	27.68	28.78	30.6	29.6
Сумма	96.78	99.28*	100.18*	100.5*	96.6

Примечание: 1 - Липовка, данные настоящей работы (аналитик А.Н.Некрасов); 2 - Брабант, Карибид, Намибия (Rose, 1980); 3 - Синьцзянь, Китай (Wang, 1978); 4-5 - Айбеншток, Рудные горы, Германия (Foerster, 1998);

\* - в сумму анализа входят также: 2 - MgO 0.56, MnO 0.32, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.74, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05, H<sub>2</sub>O 3.07; 3 - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.66, TiO<sub>2</sub> 0.12, UO<sub>3</sub> 0.29; 4 - Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.89, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.08, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.40, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.22; \*\* - дано как (Ce,Y)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; н.п.о. - ниже предела обнаружения.

123

Таким образом, помимо брабантита, в наших кристаллах присутствует и брокит. Об этом же косвенно свидетельствует пониженная сумма анализа (табл. 1). Частичное замещение брабантита брокитом описано для намибийских образцов: брокит рассматривается Д.Розе как продукт гидратации брабантита, происходящей одновременно с изменением тесно ассоциирующих с ним торита - в торогуммит, и уранинита - в водные силикаты и фосфаты уранила (Rose, 1980). В нашем случае процесс частичного изменения брабантита в брокит мог происходить, например, одновременно с каолинизацией вмещающего калиевого полевого шпата. Морфология кристаллов CaTh-фосфата четко свидетельствует в пользу того, что гексагональный брокит не мог быть первичным минералом. Принимая во внимание тесное структурное родство брабантита с брокитом, представляется наиболее вероятным, что катионный состав первого наследуется последним без существенных изменений.

Находка брокита на Липовке является второй для Урала после Ильменских гор, где он обнаружен в гранитном пегматите копи 232 (Попов, Кобяшев, 1995). Интересно, что ильменский брокит образует тонкозернистые псевдоморфозы по кристаллам неизвестного минерала, представляющих собой комбинацию тетрагональных (или псевдотетрагональных? - Прим.авт.) призм и дипирамиды. На основании приблизительных гониометрических измерений В.А.Попов и Ю.С.Кобяшев (1995) предположили, что исходным минералом мог быть ксенотим; к его реликтам этими авторами отнесена и линия с  $d=3.335$  Å в рентгенограмме ильменского брокита. Однако, представляется маловероятным, чтобы по иттриевому фосфату - ксенотиму развился безиттровый CaTh-минерал - брокит. Вполне возможно, что и здесь мы имеем дело с псевдоморфозой брокита по брабантиту. В этом случае "лишний" рефлекс (3.335 Å), если он не относится к примесному кварцу, может быть объяснен присутствием реликтов брабантита (см. табл. 2).

Нельзя полностью исключить и возможности существования в природе тетрагонального  $(Ca,Th)PO_4$  - гипотетической метастабильной фазы со структурой ксенотима, которая может переходить в брабантит. На эту мысль наталкивает хорошо известное явление диморфизма  $(REE)PO_4$ , кристаллизующихся в структурных типах как монацита (LREE), так и ксенотима (Y и HREE). Однако, исходя из общефизических принципов, гораздо более вероятным представляется обратный переход с понижением температуры - от монацитоподобной структуры к ксенотимоподобной, и рассматривать габитус кристаллов из

Ильмен и Липовки как свидетельство существования тетрагонального (Ca,Th)PO<sub>4</sub> пока преждевременно.

124

Таблица 2

Результаты расчета порошковых рентгенограмм брабантита и брокита

Брабантит					Брокит				
№ 1	№ 2		№ 3		hkl	№ 4		hkl	
l d, Å	l	d, Å	l	d, Å		l	d, Å		
5	6.12*	-	-	-	-	40	6.06	100	
10	4.85**	10	4.75	12	4.74	-110	-	-	
80	4.38*	-	-	-	-	70	4.37	101	
10	3.51	20	3.50	20	3.50	111	50	3.47	110
		25	3.46	20	3.46	020			
10	3.35**	70	3.26	70	3.262	200	-	-	
100	3.05	100	3.06	100	3.057	120	100	3.03	200
90	2.82	75	2.85	95	2.841	-112	70	2.83	102
5	2.61**	15	2.59	25	2.581	-202	-	-	-
20	2.351	6	2.38	10	2.372	220	30	2.37	112
		4	2.33	5	2.315	-122			
70	2.150	20	2.17	30	2.163	031	70	2.15	211
5	2.043**	20	2.10	30	2.116	-311	-	-	-
				30	2.100	221			
10	1.921	30	1.947	40	1.945	212	30	1.92	301
50	1.863	20	1.861	18	1.874	-231	50	1.86	212
				35	1.853				
10	1.758	13	1.751	18	1.746	-322	30	1.75	220
10	1.714	22	1.724	30	1.720	132	40	1.69	221
5	1.676			16	1.672	140	30	1.67	310
30	1.316					-342, 124	30	1.31	214

Примечание:

№ 1 - Липовка, данные настоящей работы (условия съемки: камера РКД-57.3, FeK-излучение, аналитик Л.А.Паутов); № 2 - Брабант, Карибб, Намибия (Rose, 1980);

№ 3 - синтетический аналог брабантита (картоотека JCPDS-ASTM, карточка 31-0311);

№ 4 - Вет Маунтинс, Колорадо, США (Fisher, Meuwowitz, 1962);

\* - рефлекс, невозможные для брабантита;

\*\* - рефлекс, невозможные для брокита

**Особенности катионного изоморфизма.** Как отмечалось выше, липовский брабантит характеризуется весьма сложным катионным составом. Помимо видообразующих кальция, тория и фосфора, в его состав входят значительные количества редкоземельных элементов - иттрия и лантаноидов, висмута, свинца (крупные катионы) и кремния (тетраэдрический катион).

Минерал из Липовки содержит много свинца, примесь которого может быть легко объяснена: фаза PbTh(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, синтезированная и изученная Д.Розе, изоструктурна брабантиту (Rose, 1980).

Обогащенность липовского брабантита висмутом тоже имеет свои кристаллохимические предпосылки. Природный BiPO<sub>4</sub> - минерал симэнит - и его синтетический аналог обладают кристаллической струк-

125

турой, близкой к структуре обезвоженного рабдофана (Mooney-Slater, 1962; Shi, 1989), а моноклинный рузвельтит BiAsO<sub>4</sub> изоструктурен монациту (Bedlivy, Mereiter, 1982). Таким образом, наиболее устойчивые модификации простых фосфата и арсената висмута близкородственны в структурном отношении рабдофану и монациту, а следовательно, брокиту и брабантиту. Наша находка позволяет предположить и существование в природе непрерывной изоморфной системы монацит - брабантит - симэнит.

Очень интересны соотношения редкоземельных элементов в брабантите Липовки (табл. 1). В первую очередь обращает на себя внимание существенное преобладание Y над каждым из лантаноидов, что абсолютно нехарактерно для минералов группы монацита. Редко встречается в природных монацитоподобных минералах и доминирование Nd в спектре лантаноидов, наблюдаемое в нашем брабантите. Между тем, эти факты хорошо объясняются с кристаллохимической точки зрения. Радиусы участвующих в составе минерала катионов таковы (ангстрем, для КЧ=8): Ca<sup>2+</sup> 1.12, Th<sup>4+</sup> 1.06, Y<sup>3+</sup> 1.02, Nd<sup>3+</sup> 1.12, Ce<sup>3+</sup> 1.14, La<sup>3+</sup> 1.18, Bi<sup>3+</sup> 1.11, Pb<sup>2+</sup> 1.29 (Shannon, Prewitt, 1969). Таким образом, "радиус главных катионов", полученный как среднее из величин радиусов Ca<sup>2+</sup> и Th<sup>4+</sup>, составляет приблизительно 1.09 Å. Степень близости к этой величине, вероятно, и обуславливает "иерархию" примесей в брабантите Липовки: существенное преобладание Nd среди лантаноидов, повышенные концентрации Y и Bi.

Система непрерывных изоструктурных твердых растворов монацит (LREE)PO<sub>4</sub> - брабантит CaTh(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - хаттонит ThSiO<sub>4</sub> хорошо изучена (Bowie, Horne, 1953; Foerster, 1998). Большинство известных в литературе составов фосфатов и силикатов группы монацита может быть описано комбинацией этих трех миналов. Для полной характеристики сложного по составу минерала из Липовки необходимо добавить еще три - YPO<sub>4</sub>, BiPO<sub>4</sub> и PbTh(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Автор считает своим долгом выразить благодарность Л.А.Паутову за съемку дебаграмм.

Литература

1. Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. Том II, полутом 2. М., 1954, 590 с.

**2. Попов В.А., Кобяшев Ю.С.** Находки астрофиллита, броккита и моттрамита в Ильменских горах // Уральский минералогический сборник № 5. Миасс, 1995, 190-195.

**3. Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C.** Handbook of Mineralogy. Volume IV: Arsenates, Phosphates, Vanadates. Tucson, 2000, 680 pp.

126

**4. Bedlivy D., Mereiter K.** Structure of  $\alpha$ -BiAsO<sub>4</sub> (rooseveltite) // Acta Cryst., 1982, **38**, 1559-1561.

**5. Bowie S.H.U., Horne J.E.T.** Cheralite, a new mineral of the monazite group // Miner. Mag., 1953, 30, 93-99.

**6. Fisher F.G., Meyrowitz R.** Brockite, a new calcium thorium phosphate from the Wet Mountains, Colorado // Amer. Miner., 1962, **47**, 1346-1355.

**7. Fleischer M., Chao G.Y., Francis C.A.** New mineral names // Amer. Miner., 1981, **66**, 878-879.

**8. Foerster H.-J.** The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany, Part I: the monazite-(Ce)-brabantite solid solution series // Amer. Miner., 1998, **83**, 259-272.

**9. Mooney R.L.C.** X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification // Acta Cryst., 1950, **3**, 337-340.

**10. Mooney-Slater R.C.L.** Polymorphic forms of bismuth phosphate // Zeits. Krist., 1962, **117**, 371-385.

**11. Rose D.** Brabantite, CaTh[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, a new mineral of the monazite group // N. Jb. Miner. Mh., 1980, H. 6, 247-257.

**12. Shannon R.D., Prewitt C.T.** Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Cryst., 1969, **25**, 925-945.

**13. Shi J.** A new mineral - ximengite // Chinese J. Geochem., 1989, **8(4)**, 385-391.

**14. Wang X.** A new mineral - lingaitukuang // Kexue Tongbao, 1978, **23**, 743-745.